



HAL
open science

Modélisation du comportement physico-chimique des pollutions dans le circuit secondaire des réacteurs nucléaires

Thibault Vital

► **To cite this version:**

Thibault Vital. Modélisation du comportement physico-chimique des pollutions dans le circuit secondaire des réacteurs nucléaires. Génie des procédés. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPAST177 . tel-04201127

HAL Id: tel-04201127

<https://theses.hal.science/tel-04201127v1>

Submitted on 9 Sep 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.

Modélisation du comportement
physico-chimique des pollutions dans le
circuit secondaire des réacteurs nucléaires
*Modeling of the physico-chemical behavior of pollutions in
the secondary circuit of nuclear reactors*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°573 : interfaces : matériaux, systèmes, usages
(INTERFACES)

Spécialité de doctorat : Génie des procédés

Graduate School : Sciences de l'ingénierie et des systèmes

Référent : CentraleSupélec

Thèse préparée au **Service d'Étude du Comportement des
Radionucléides (Université Paris-Saclay, CEA)**, sous la direction de **Pascal
OMNES**, directeur de recherche, et l'encadrement de **Marion ROY**,
docteure-ingénieure

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 15 Décembre 2022, par

Thibault VITAL

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

Hervé MUHR Directeur de recherche, Université de Lor- raine	Président
Christian JALLUT Professeur des universités, Université Claude Bernard Lyon I	Rapporteur & Examineur
Clarisse MARIET Expert senior, HDR, Framatome	Rapportrice & Examinatrice
Céline HOURIEZ Chargée de recherche, MINES ParisTech - PSL	Examinatrice
Quang Huy TRAN Ingénieur de recherche, IFPEN	Examineur

Titre : Modélisation du comportement physico-chimique des pollutions dans le circuit secondaire des réacteurs nucléaires

Mots clés : Modélisation chimie-transport, Séquestration, Cuivre, Thermodynamique

Résumé : Dans le circuit secondaire d'un REP, certains phénomènes comme la séquestration peuvent entraîner une dégradation des conditions physico-chimiques en présence, et donc un risque de rupture de la deuxième barrière, notamment par corrosion des matériaux. La séquestration désigne l'augmentation de concentration, due à l'ébullition, des espèces chimiques non-volatiles (métaux dissous, Na, Cl, PO₄, SO₄, etc.) présentes dans l'eau dans une zone particulière du générateur de vapeur. L'objectif de ces travaux de thèse est d'améliorer la compréhension de ces phénomènes par la modélisation de la physico-chimie du circuit depuis l'origine des polluants jusqu'aux zones où la séquestration peut avoir lieu. Le modèle constitué rassemble les paramètres et équations nécessaires pour la description de la chimie et du transport unidimensionnel par le fluide. Parmi les éléments présents dans le circuit, une attention particulière est

portée sur le cuivre, qui a été identifié comme élément susceptible de déstabiliser localement le potentiel d'oxydoréduction du générateur de vapeur. La compilation et la mise en cohérence de données provenant de la littérature permet l'obtention d'un jeu de données thermodynamiques unique pour le cuivre dont l'objectif est de reproduire au mieux certaines données expérimentales de la littérature. Une étude expérimentale de la séquestration avec pour polluants Na – PO₄ permet de confirmer que le cuivre oxyde la magnétite en hématite ou en hydroxyphosphate de fer-sodium (SIHP), ce qui est néfaste pour le générateur de vapeur. Les premiers résultats de la simulation numérique du couplage du transport et du code de chimie montrent la formation significative d'hématite dans le générateur de vapeur après seulement quelques minutes de circulation d'un fluide sans autre espèce dans le circuit que le fer et le cuivre.

Title : Modeling of the physico-chemical behavior of pollutions in the secondary circuit of nuclear reactors

Keywords : Chemistry-transport model, Hideout, Copper, Thermodynamics

Abstract : In the secondary circuit of a PWR, some phenomena such as hideout can lead to a deterioration of the physico-chemical conditions, which is a risk for the primary-secondary confinement barrier in the steam generator. Hideout denotes the concentration increase, due to boiling, of non volatile chemical species (such as dissolved metals, Na, Cl, PO₄, SO₄, etc.) in specific parts of the steam generator. The aim of this work is to improve the understanding of these phenomena through the physico-chemical modeling of the circuit from the origins of the pollutants to the areas where hideout can take place. The modeling presented in this work puts together the parameters needed for the description of the chemistry and the one-dimensional transport. Among all the elements present inside the secondary circuit, copper

is under particular scrutiny because it was identified as susceptible of locally disturbing the redox potential of the steam generator. A new thermodynamic dataset is generated for copper in order to better fit the experimental data from the literature. This is done by gathering data and applying a thermodynamic consistency method described in this work. A hideout experimental campaign with Na – PO₄ as pollutants confirms that copper oxidizes magnetite into hematite or sodium-iron hydroxyphosphate (SIHP), which is harmful to the steam generator. The coupling of the transport and the chemistry code is performed. Among other results, it shows that a significant amount of hematite is formed after just a few minutes of fluid circulation in absence of chemicals other than iron and copper.

Remerciements

Ce doctorat a été une aventure collective formidable. J'y ai découvert la recherche dans le domaine du nucléaire à travers des chercheurs, des ingénieurs, des techniciens et des doctorants à la pointe de l'innovation et dont la compétence et la bienveillance méritent d'être soulignées. Je voudrais donc remercier ces acteurs qui ont permis que ce travail aboutisse de la plus belle des manières.

Mes premiers remerciements vont à mon encadrante Marion ROY, et mon directeur de thèse Pascal OMNES. Merci Marion pour ton aide quotidienne, ta disponibilité, tes encouragements tout au long de cette thèse, et pour ta patience sur les phrases alambiquées de mes rapports. Merci Pascal pour ta pédagogie sur des sujets qui n'étaient pas évidents pour un chimiste : la distinction entre la modélisation et la simulation est gravée à jamais dans ma mémoire.

Je voudrais remercier chaleureusement l'équipe de thermochimie du LRMO dont j'ai fait partie pendant ces 3 années, plus un stage. Merci à Dominique YOU pour avoir été un puits de sciences sur la thermodynamique et d'avoir comblé mes lacunes en la matière, ainsi que pour son exigence (je travaille bien en kilogrammes désormais). Merci à Romain ABADIE et Estelle ROMEUF pour leur aide et leur soutien constant à travers toute la thèse. Merci à l'équipe des techniciens, Antoine DUPREY, Brigitte DUPREY et Tiphonie GORNET pour leur aide précieuse au laboratoire et leur expertise expérimentale. Ils ont illuminés de longues journées d'expériences et d'analyse de données par leur bonne humeur et leurs discussions. Merci à Takwa SAIDI qui, en tant que doctorante de l'équipe ayant commencé sa thèse en même temps que moi, a été une constante source de motivation pour continuer à donner mon maximum.

Merci à Elisa LEONIE, cheffe du LRMO, pour son expertise et son recul sur mon sujet, qui ont fait avancer mes travaux. Merci à tous les permanents du bâtiment 391 que j'ai côtoyés au détour d'un couloir, d'un repas à la cantine, d'un entraînement de l'ELPS, de discussions scientifiques brèves mais toujours très enrichissantes. Un grand merci à tous les doctorants, alternants, stagiaires et non-permanents, avec qui partager de bons moments dans et hors du laboratoire a permis de garder le moral dans les bonnes et les moins bonnes périodes. Je souhaite bon courage à ceux qui ont encore quelques mois ou quelques années dans leurs projets au sein du LRMO.

Je tiens à remercier Gédéon MAUGER et Anouar MEKKAS du LMSF pour les simulations sur CATHARE, ainsi que Pascal BOUNIOL et Delphine HAINOS du LECBA, et Jérôme VARLET du LISL pour leur assistance sur les analyses de solides. Leur expertise scientifique, leurs apports multiples et divers ont été très appréciés.

Merci également aux permanents, techniciens, doctorants ou stagiaires mutés, partis à la retraite ou vers de nouvelles aventures et ayant participé de près ou de loin à ce doctorat. Je pense à Carole MARCHAND, Vincent MERTENS, Audric VINGADASSAMY, Delphine DURAND, Julie STEVENIN, Floriane CARPENTIER et tant d'autres.

Enfin un immense merci à ma famille et mes amis, qui m'ont apporté leur soutien indéfectible du début à la fin de cette thèse. Leur écoute, leurs sourires et leurs gestes d'encouragement ont grandement contribué à son aboutissement.

Table des matières

Glossaire	9
Symboles et notations	11
Introduction	15
1 Le circuit secondaire d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée : contexte et enjeux	19
1.1 Fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée (REP)	19
1.2 Le circuit secondaire, principe et caractéristiques physico-chimiques des composants	21
1.2.1 Composants, paramètres de fonctionnement et matériaux	21
1.2.1.1 Le condenseur	21
1.2.1.2 Les réchauffeurs et le conduit vapeur	22
1.2.1.3 Le générateur de vapeur	23
1.2.2 La chimie du circuit secondaire	25
1.3 Équilibre des matériaux avec la phase aqueuse	27
1.3.1 Formation d'oxydes	27
1.3.2 Solubilité et transport d'espèces aqueuses	31
1.4 Accumulation de dépôts et d'espèces aqueuses dans le générateur de vapeur	35
1.4.1 Formation des dépôts dans le générateur de vapeur	35
1.4.2 Le phénomène de séquestration	37
1.5 Phénomènes en dehors du fonctionnement nominal	38
1.6 Bilan des phénomènes	39
2 Mise en place d'un modèle chimie-transport adapté au circuit secondaire	43
2.1 Mise en équations des paramètres physico-chimiques du circuit secondaire . .	44
2.1.1 Simplification du circuit	44
2.1.2 Équations de la température et de la pression	45
2.1.3 Équations du débit, de la porosité effective et du taux de vide	46
2.2 Développement d'un modèle décrivant le transport dans le circuit secondaire	47
2.2.1 L'équation du transport	47
2.2.2 Choix du modèle pour la vitesse de convection	48
2.2.3 Choix des modèles de coefficient de diffusion	51
2.2.3.1 La diffusion moléculaire	51
2.2.3.2 La dispersion	53
2.2.3.3 La diffusion turbulente	54
2.2.3.4 Conclusion sur les coefficients de diffusion	59
2.2.4 Choix du modèle pour le transport vers les zones confinées	59
2.3 Chimie et numérique	64
2.3.1 Le code PhreeqC	64

2.3.2	L'adaptation de PhreeqC aux hautes températures et aux calculs en série : le code PhreeqCEA	67
2.3.3	Identification des modèles de coefficients d'activité applicables pour le calcul d'équilibres chimiques dans le circuit secondaire	71
2.3.3.1	Équations de réaction et données thermodynamiques	71
2.3.3.2	Modèles d'activité	72
2.4	Identification des données d'entrée et de sortie nécessaires à l'exploitation du modèle	77

3 Prédiction des phases chimiques stables dans les différents environnements du circuit secondaire **79**

3.1	Obtention d'un nouveau jeu de données thermodynamiques par une méthode de mise en cohérence des données	80
3.1.1	Sélection des espèces du cuivre et réactions impliquées	80
3.1.2	Détermination des grandeurs thermodynamiques associées	84
3.1.3	Principe et théorie de la mise en cohérence des données	90
3.1.4	Compilation, sélection et mise en cohérence des données thermodynamiques	95
3.1.4.1	Système Na – O – H	95
3.1.4.2	Système Cu – O – H	98
3.1.5	Vérification du jeu de données obtenu pour Cu – O – H par comparaison avec les données expérimentales de la littérature	103
3.2	Validation du jeu de données thermodynamiques par étude expérimentale de la solubilité du cuivre métallique à 25 °C	109
3.2.1	Dispositif expérimental pour la mesure à 25 °C	110
3.2.2	Mesures de solubilité et validation de la phase de cuivre solide stable	113
3.2.3	Test de la validité du jeu de données thermodynamiques par comparaison aux nouvelles données expérimentales	115

4 Identification des phases stables dans les zones confinées du générateur de vapeur : étude expérimentale **119**

4.1	Méthodologies et dispositifs expérimentaux	119
4.1.1	Configuration statique	122
4.1.2	Configuration avec écoulement	124
4.1.2.1	Écoulement en milieu biphasique (essais E1, E3 et E4)	126
4.1.2.2	Écoulement en milieu monophasique liquide (essai E2)	129
4.2	Détermination des espèces solides stables	130
4.2.1	Système (Ni–)Na – P – O – H	130
4.2.2	Système (Ni–)Fe – Na – P – O – H	132
4.2.3	Système Cu – Na – P – O – H	137
4.2.3.1	Environnement réducteur (essai S1)	137
4.2.3.2	Environnement oxydant (essai S2)	140
4.2.4	Système (Ni–)Fe – Cu – Na – P – O – H	143
4.2.4.1	Configuration statique (essai S3)	143
4.2.4.2	Configuration avec écoulement (essai E4)	146
4.3	Conclusions des essais et conséquences sur le circuit secondaire	151

4.4	Vérification de l'accord entre les données expérimentales et les données simulées par PhreeqCEA	153
4.4.1	Simulation des conditions physico-chimiques des essais à partir des données thermodynamiques de la base BD-CEA	153
4.4.2	Identification des espèces manquantes dans la base BD-CEA	157
5	Simulation du transport et de la chimie	159
5.1	Discrétisation des équations du transport et maillage du circuit	159
5.1.1	Choix des équations de discrétisation en espace	161
5.1.2	Choix des équations de discrétisation en temps	165
5.1.3	Consistance des schémas numériques : la diffusion numérique	168
5.1.4	Maillage du circuit secondaire	170
5.2	Simulation du transport dans le circuit	173
5.2.1	Vérification de la conservation de la matière en l'absence de purge et de séquestration	173
5.2.2	Effet de la purge et de la séquestration	175
5.2.3	Effet de la diffusion numérique	177
5.3	Couplage du code de transport à PhreeqCEA	178
	Conclusions et perspectives	185
A	Modèles d'activités de la littérature	189
A.1	Modèles de coefficients d'activité	189
A.2	Modèles d'activité de l'eau	193
B	Modèles thermodynamiques et mise en cohérence	195
B.1	Expression du potentiel chimique d'une espèce non-aqueuse	195
B.2	Le modèle Helgeson-Kirkham-Flowers (HKF)	199
B.3	Données cibles de la mise en cohérence	202
C	Analyses de solides	205
C.1	Analyses par diffraction des rayons X (DRX)	205
C.2	Analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)	207
C.2.1	Essai de solubilité du $\text{Cu}_{(s)}$	208
C.2.2	Essai E3	209
C.2.2.1	Plaque d'acier au carbone	209
C.2.2.2	Précipité vert	210
C.2.2.3	Précipité jaune	211
C.2.2.4	Blocs de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$	212
C.2.3	Essai S1	213
C.2.4	Essai S2	214
C.2.5	Essai S3	215
C.2.5.1	Poudre de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{Cu}_{(s)}$	215
C.2.5.2	Poudre de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	216
C.2.5.3	Poudre de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{CuO}_{(s)}$	217

C.2.6	Essai E4	218
C.2.6.1	Plaque de cuivre métallique	218
C.2.6.2	Précipité vert	219
C.2.6.3	Précipité jaune	220
C.2.6.4	Précipité blanc	221
C.2.6.5	Blocs de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{CuO}_{(s)}$	222

D	Fichiers de PhreeqCEA	223
----------	------------------------------	------------

	Bibliographie	232
--	----------------------	------------

Glossaire

- ATHENA** Appliquée à la THERmodynamique dédiée à l'éNERgie nucléAire : base de données thermodynamiques du DPC/SECR
- AVT** Traitement Entièrement Volatil : All Volatile Treatment
- BD-CEA** Base de données thermodynamiques de PhreeqCEA : données pour les circuits des réacteurs
- BSE** Électrons Rétrodiffusés : BackScattered Electrons, mode d'observation au MEB
- CATHARE** Code Avancé de ThermoHydraulique pour les Accidents de Réacteurs à Eau : <https://cathare.cea.fr/>
- CEA** Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives : <http://www.cea.fr>
- CFC** Cubique Face Centrée : type de maille cristalline
- CFL** Courant-Friedrichs-Lewy : conditions de stabilité d'un schéma numérique d'Euler explicite
- CODATA** Committee on Data for Science and Technology : <http://www.codata.org>
- CSR** Conditions Standards ou de Référence : conditions de pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et de température quelconque T
- CSTP** Conditions Standards de Température et de Pression : conditions de température et pression des tables de grandeurs thermodynamiques, $T^\circ = 298.15 \text{ K}$, $P^\circ = 1 \text{ bar}$
- DM2S** Département de Modélisation des Systèmes et Structures : CEA/DES/ISAS/DM2S
- DPC** Département de Physico-Chimie : CEA/DES/ISAS/DPC
- DSA** Approche Directe par Substitution : Direct Substitution Approach, méthode de couplage chimie-transport
- DRX** Diffractométrie de Rayons X : technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière
- EDF** Électricité de France : <http://www.edf.fr>
- EDO** Équation Différentielle Ordinaire
- EDP** Équation aux Dérivées Partielles
- EDS** Spectroscopie à Dispersion d'Énergie : Energy Dispersive X-ray Spectrometry, technique d'analyse élémentaire locale
- EER model** Modèle de Relation d'Entité Amélioré : affichage graphique de la structure d'une base de données, en anglais Enhanced Entity Relationship Model
- EPR** Réacteur Pressurisé Européen : réacteur nucléaire de 3ème génération
- EPRI** Electric Power Research Institute : <http://www.epri.com>
- ETA** EThanolAmine : formule $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_{2(a)}$
- FAC** Corrosion Assistée par l'Écoulement : Flow-Accelerated Corrosion

FR Facteur de Renouveau : grandeur adimensionnée de suivi des essais

GV Générateur de Vapeur : évaporateur tubulaire à circulation naturelle

HKF Helgeson-Kirkham-Flowers : modèle thermodynamique pour les solutions aqueuses diluées à haute température et haute pression

HSC HSC Chemistry : <https://www.hsc-chemistry.com>

IAPWS International Association for the Properties of Water and Steam :
<http://www.iapws.org>

ICP-MS Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif : technique d'analyse élémentaire

ICDD International Centre for Diffraction Data : organisation proposant une base de données de fiches de référence pour l'analyse DRX, <https://www.icdd.com/>

LMES Laboratoire de Modélisation et de simulation à l'Echelle Système :
CEA/DES/ISAS/DM2S/STMF/LMES

LRMO Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique :
CEA/DES/ISAS/DPC/SECR/LRMO

MEB Microscopie Électronique à Balayage

OBIGT Base de données thermodynamiques OBIGT : base de données du logiciel gratuit CHNOSZ (calculs et diagrammes thermodynamiques pour la géochimie)
<https://chnosz.net/>

PhreeqCEA Code de chimie CEA dédié aux applications réacteurs : code de chimie pour les applications réacteurs développé à partir de la version PHREEQC-2.18 de l'USGS (modifications apportées par CEA/DES/ISAS/DPC)

PN Propulsion Nucléaire : chaufferies nucléaires de la Marine Nationale

REP Réacteur à Eau sous Pression : ensemble des circuits constituant le(s) système(s) de production

REX Retour d'Expérience : ensemble des informations et mesures provenant de l'installation industrielle

SE Électrons Secondaires : Secondary Electrons mode d'observation au MEB

SECR Service d'Étude du Comportement des Radionucléides : CEA/DES/ISAS/DPC/SECR

SI Système International : unités de référence de la communauté scientifique

SIHP hydroxyphosphate de fer-sodium : formule $\text{Na}_{4.55}\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\text{H}_{0.45}\text{O}_{(s)}$

SIMS Spectrométrie de masse des ions secondaires : Secondary Ion Mass Spectrometry

SIT Théorie de l'interaction Ionique Spécifique : Specific Ion Interaction Theory

SKB Compagnie du Combustible Nucléaire Suédois et de la Gestion des Déchets : Svensk Kärnbränslehantering AB

SMR Petit Réacteur Modulaire : Small Modular Reactor

THERMODATA THERMOchemical properties DATAbases :
<http://thermodata.online.fr/>

USGS U. S. Geological Survey :
<https://www.usgs.gov/mission-areas/water-resources/science>

ZC Zones Confinées : zones du générateur de vapeur où l'écoulement du fluide est limité

Symboles et notations

Symbole	Définition	Unité
A_γ	Premier coefficient de Debye-Hückel	$\text{kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$
A_{conv}, A_{diff}	Matrices de transport pour la convection et la diffusion	-
a_i	Activité de l'espèce i	-
$a_{x,i}, c_{x,i}$	Coefficients du modèle HKF	-
\hat{a}	Paramètre de la taille d'un ion	m
B_γ	Second coefficient de Debye-Hückel	$\text{kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}.\text{m}^{-1}$
B_{\pm}^B, B_+^B, B_-^B	Coefficients de Bromley propres à chaque cation et chaque anion	-
B_{\pm}^M, C_{\pm}^M	Coefficients de Meissner	-
$B_{\pm}^P, C_{\pm}^P, B_\Phi^P$	Coefficients de Pitzer	-
C_i	Concentration molaire (molarité) de l'espèce i	$\text{mol}.\text{m}^{-3}$
$[i]$	Concentration molaire (molalité) de l'espèce i	$\text{mol}.\text{kg}^{-1}$
C°	Molalité de référence ($C^\circ = 1 \text{ mol}.\text{kg}^{-1}$)	$\text{mol}.\text{kg}^{-1}$
Cp_i	Capacité thermique molaire isobare de l'espèce i	$\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
D	Coefficient de diffusion-dispersion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
d_p	Diamètre des particules p	m
d_{zC}	Densité surfacique de zones confinées	m^{-2}
E	Potentiel d'oxydoréduction	V
e	Charge élémentaire ($e = 1.60217662 \times 10^{-19} \text{ C}$)	C
e^-	Électron	-
ee	Terme électrostatique	-
F	Facteur de friction de Fanning	-
\mathcal{F}	Constante de Faraday ($\mathcal{F} = 96485 \text{ C}.\text{mol}^{-1}$)	$\text{C}.\text{mol}^{-1}$
f_γ^P, f_Φ^P	Coefficients du modèle de Pitzer pour le coefficient d'activité et l'activité de l'eau	-
$G, \Delta_f G_i$	Enthalpie libre, enthalpie libre molaire de formation de l'espèce i	$\text{J}.\text{mol}^{-1}$
$H, \Delta_f H_i$	Enthalpie, enthalpie molaire de formation de l'espèce i	$\text{J}.\text{mol}^{-1}$
h_e	Coefficient de transfert thermique d'évaporation	$\text{W}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
I	Intensité turbulente	-
i	Espèce chimique quelconque	-
j	Espèce chimique impliquée dans une réaction	-
j_i	Flux molaire de i	$\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
$K_{\mathcal{R}}$	Constante d'équilibre de la réaction \mathcal{R}	-
k	Énergie cinétique turbulente (paramètre du modèle $k - \varepsilon$)	$\text{m}^2.\text{s}^{-2}$
k_B	Constante de Boltzmann ($k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$)	$\text{m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$
\mathcal{L}	Longueur du circuit	m
l	Longueur caractéristique	m

Symbole	Définition	Unité
$M(i)$	Masse molaire de l'espèce i	kg.mol ⁻¹
m_i	Masse de l'espèce i	kg
N_A	Nombre d'Avogadro ($N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)	mol ⁻¹
N_x	Nombre d'entités (mailles, pas de temps, espèces...)	-
\tilde{n}_e, \tilde{n}_s	Quantité de matière entrante et sortante d'une maille	mol
P	Pression totale	Pa
P_i	Pression partielle en gaz i	Pa
P°	Pression de référence ($P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$)	Pa
pH_T	Potentiel hydrogène ($\text{pH}_T = -\log(a_{\text{H}^+})$) à la température T (par défaut à 25 °C)	-
Q_m	Débit massique de fluide	kg.s ⁻¹
Q_i	Débit de matière de l'espèce i	mol.s ⁻¹
q	Terme source/puits	mol.s ⁻¹
q_0''	Flux thermique	W.m ⁻²
Re	Nombre de Reynolds	-
R	Constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	J.K ^{-1}.\text{mol}^{-1}}
(\mathcal{R})	Réaction chimique	-
r	Rayon du tuyau	m
$r_{0,i}$	Rayon moléculaire du soluté i	m
S, S_i	Entropie, entropie molaire de l'espèce i	J.K ^{-1}, J.K^{-1}.\text{mol}^{-1}}}
Sc	Nombre de Schmidt	-
\mathcal{S}	Surface	m ²
T	Température	K
T°	Température de référence des tables thermodynamiques ($T^\circ = 25 \text{ °C} = 298.15 \text{ K}$)	K
T^*	Température du point critique de l'eau ($T^* = 373.95 \text{ °C} = 647.096 \text{ K}$)	K
\mathcal{T}	Temps total de simulation	s
t	Variable de temps	s
t_p	Temps de relaxation de Stokes des particules	s
t_t	Échelle de temps des eddy énergétiques	s
u	Vitesse instantanée du fluide	m.s ⁻¹
V	Volume	m ³
$V_{mol,i}$	Volume molaire d'une espèce i	m ^{3}.\text{mol}^{-1}}
\mathcal{V}	Variance	-
W	Fonction de Lambert	-
\bar{X}_i	Grandeur molaire partielle X associée à i	(Unité de X).mol ⁻¹
X_n	Vecteur de concentrations à l'instant n	-
x	Variable d'espace	m
$\mathcal{X}, \mathcal{Y}, \mathcal{Z}$	Fonctions de Born	-
y_i	Composition du milieu dans lequel évolue l'espèce i	-
z_i	Nombre de charges de l'espèce i	-

Symbole	Définition	Unité
Lettres grecques		
α_D	Dispersivité longitudinale	m
α_S	Constante du modèle de Schlichting	-
β_{\pm}^P	Coefficient de Pitzer propre à chaque sel	-
$\beta_{i-liq,k}$	Coefficient de Henry propre à chaque système $i - liq$, avec i l'espèce gazeuse et liq le milieu liquide en interaction	-
Γ, Γ_{\pm}	Coefficients des modèles de coefficient d'activité étendus	kg.mol^{-1}
Γ_1^P, Γ_2^P	Constantes des modèles de coefficient d'activité de Pitzer ($\Gamma_1^P = 2.0 \text{ kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$ et $\Gamma_2^P = 1.2 \text{ kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$)	$\text{kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$
γ	Coefficient d'activité	-
$\Delta t, \Delta x$	Pas de temps et pas d'espace	m, s
δ	Épaisseur du dépôt poreux sur les tubes du GV	m
$\delta_{+}^B, \delta_{-}^B$	Coefficients de Bromley propres à chaque cation et chaque anion	-
δ_{\pm}^M	Coefficient de Meissner ajusté sur NaCl	-
ϵ	Permittivité relative de l'eau	-
ε	Taux de dissipation moyen (paramètre du modèle $k - \varepsilon$)	$\text{m}^2.\text{s}^{-3}$
ζ_1^B, ζ_2^B	Coefficients du modèle de Bromley	-
ζ_i	Conductivité ionique molaire de i	$\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$
η	Constante de l'expression de l'énergie de Born ($\eta = 6.947 \times 10^{-5} \text{ J.pm.mol}^{-1}$)	J.pm.mol^{-1}
Θ	Constante du modèle HKF pour la température ($\Theta = 228 \text{ K}$)	K
θ	Écart relatif à la température critique ($\theta = 1 - \frac{T}{T_c}$)	-
2θ	Angle entre l'émetteur et le détecteur dans une analyse DRX	°
κ_+, κ_-	Constantes pour l'énergie de Born ($\kappa_+ = 94 \text{ pm}, \kappa_- = 0 \text{ pm}$)	pm
λ	Force ionique	mol.kg^{-1}
μ_i	Potentiel chimique de l'espèce i	J.mol^{-1}
ν	Viscosité cinématique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
ν_i	Coefficient stœchiométrique de l'espèce i	-
Ξ_i	Constante de Henry de l'espèce i	Pa
ξ_i	Tuple de variables dépendant de la phase de l'espèce i	-
ρ	Masse volumique	kg.m^{-3}
ρ_p	Masse de particules dans un volume de fluide	kg.m^{-3}
ρ^*	Constante de référence de la masse volumique ($\rho^* = 322 \text{ kg.m}^{-3}$)	kg.m^{-3}
σ	Conductivité d'une solution	S.m^{-1}
$\hat{\sigma}$	Coefficient du modèle de Schrage	-
ζ^B	Constante du modèle de Bromley ($\zeta^B = 1.0 \text{ kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$, sauf pour les sels 3 : 1, où $\zeta^B = 1.4 \text{ kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$)	$\text{kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$
τ_{vide}	Taux de vide	-

Symbole	Définition	Unité
ν, ν_+, ν_-	Nombre total d'ions, de cations, et d'anions dans un sel	-
Φ	Coefficient osmotique	-
φ	Porosité effective	-
Ψ	Constante du modèle HKF pour la pression ($\Psi = 260$ MPa)	Pa
ψ	Viscosité dynamique	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
ψ^*	Constante de référence de la viscosité dynamique ($\psi^* = 10^6 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Ω	Système d'espèces et de réactions de la mise en cohérence	-
ω_i	Énergie de Born de l'espèce i	J.mol^{-1}

Autres

.	Utilisation du symbole numérique anglo-saxon	-
•	Corps pur de référence	-
exp	Fonction exponentielle	-
log	Fonction logarithme de base 10	-
ln	Fonction logarithme de base e	-
∇	Opérateur différentiel vectoriel désignant le gradient d'une fonction	-
<i>%at</i>	Pourcentage atomique	-
<i>%m</i>	Pourcentage massique	-
<i>%vol</i>	Pourcentage volumique	-

Introduction

La précipitation de substances dissoutes dans l'eau lorsque celle-ci s'évapore est un phénomène courant de la vie de tous les jours. La présence de tartre dans une bouilloire en est un très bon exemple, et illustre bien le phénomène qui a lieu à plus grande échelle dans les centrales nucléaires au niveau du Générateur de Vapeur (GV), qui n'est autre qu'une bouilloire géante avec un débit constant de vapeur. Sauf que dans le cas du GV, c'est le fonctionnement de la centrale qui est mis en cause si trop de produits de corrosion et/ou de polluants non-volatils s'accumulent ou précipitent. Des arrêts pour nettoyage des dépôts sont nécessaires après plusieurs années de fonctionnement car la corrosion des tubes du GV qui peut conduire à la perte de la seconde barrière de confinement et les pertes de rendement sont à éviter, en particulier dans un contexte de demande énergétique croissante.

Dans les circuits secondaires des réacteurs nucléaires, l'un des principaux enjeux consiste à limiter la formation de dépôts et de zones d'accumulation de polluants, et donc à chercher des nettoyeurs efficaces ou des modes de prévention (chimiques ou autre) pour les éviter. Pour ce faire, il est nécessaire de localiser les polluants, ainsi que d'identifier les phases stables qui se sont formées. En effet, les polluants transportés depuis le condenseur vers le GV peuvent se concentrer et atteindre localement des valeurs jusqu'à un million de fois plus élevées que les concentrations dans la partie libre du GV en fonctionnement nominal. Ce phénomène, appelé séquestration, entraîne des modifications locales du pH et du potentiel d'oxydoréduction. Les matériaux n'étant pas conçus pour de tels environnements, ils peuvent se corroder et ainsi se fragiliser au point de rompre la deuxième barrière de confinement. Une grande partie des polluants accumulés sont des cations métalliques comme le fer, le nickel, le sodium, l'aluminium ou le cuivre en provenance des composants en amont du GV (produits de corrosion sous forme aqueuse). La prise en compte de la dissolution et de la précipitation dans l'ensemble du circuit secondaire est donc cruciale. D'autres espèces comme les sulfates, les chlorures ou les phosphates sont également retrouvées dans ces zones, et peuvent provenir du conditionnement chimique, d'une introduction involontaire par des fuites au condenseur ou encore d'une maintenance.

L'émergence de modèles sophistiqués sur la thermohydraulique et l'accumulation de matière dans le GV a permis de transférer une partie significative des études sur les phénomènes globaux et locaux d'accumulation dans le GV vers des simulations numériques moins coûteuses en temps et en matériel que des expériences physiques. L'utilisation de simulations numériques pertinentes permet de comprendre, voire d'améliorer et d'optimiser l'exploitation actuelle du circuit secondaire des Réacteur à Eau sous Pression (REP) d'un point de vue de la chimie. Des modèles avec un transport à très petite échelle et une chimie simplifiée sont capables de décrire localement le colmatage et l'apparition de zones où la séquestration peut avoir lieu dans le GV.

Il y a dans la littérature des données expérimentales et thermodynamiques sur les espèces stables au contact de la phase aqueuse du circuit secondaire. Ces données ont été obtenues soit par analyse de dépôts prélevés directement dans le circuit secondaire, soit expérimentalement dans des conditions représentatives du condenseur ou du GV (partie libre et zones confinées). La connaissance de ces espèces et de leurs données thermodynamiques

permet à son tour de prédire des modifications locales de la physico-chimie lors du fonctionnement du réacteur. Le cuivre en particulier a été identifié comme un élément nocif par EDF, qui entreprend depuis les années 1990 de remplacer les tubes des condenseurs en laiton par de l'acier inoxydable ou du titane. En effet ces derniers matériaux sont moins sensibles à la corrosion et à l'usure dans les conditions physico-chimiques du circuit secondaire et du circuit de refroidissement que le laiton.

Les modèles de chimie-transport existants ne couvrent pas l'ensemble du circuit secondaire, ce qui ne permet pas la prise en compte de l'origine des produits de corrosion et des polluants arrivant dans le GV. De plus, dans la littérature les données thermodynamiques et expérimentales sur les espèces du circuit sont dispersées et souvent incomplètes ou inadaptées aux spécificités de l'ensemble du circuit secondaire, notamment pour le cuivre. C'est ce qui justifie cette étude, qui a pour objectif d'améliorer la compréhension des phénomènes physico-chimiques sur l'ensemble du circuit secondaire des REP, en particulier la séquestration/désséquestration des polluants au niveau du GV (Na, Cl, PO₄, SO₄ etc.). La chimie du fluide (potentiel d'oxydoréduction, pH) et des solides ainsi que le transport de matière dans le circuit sont donc des axes essentiels de cette étude, ce qui conduit à leur modélisation afin de les simuler puis de valider les résultats par comparaison avec le Retour d'EXpérience (REX) disponible sur les REP.

Le premier chapitre présente les problématiques liées aux matériaux constitutifs du circuit secondaire et aux phases solides et aqueuses pouvant apparaître dans les conditions physico-chimiques du circuit. Les formes stables des espèces métalliques principales (fer et cuivre) sont discutées par rapport aux solubilités déterminées expérimentalement dans la littérature. Les phénomènes d'accumulation de polluants non-volatils dûs à la recirculation dans le GV sont décrits, et la séquestration est abordée en détail. Le bilan de l'ensemble des phénomènes est alors constitué. Il sert de base pour la construction du modèle de cette étude.

Une modélisation chimie-transport adaptée au circuit secondaire est alors détaillée dans le deuxième chapitre. En effet, les modèles actuels ne permettent pas de prendre en compte à la fois la physico-chimie de l'ensemble du circuit secondaire et les spécificités des zones confinées dans le GV. Pour cela, l'idée est de simplifier le circuit secondaire en faisant une hypothèse unidimensionnelle. Les équations pour décrire les différents types de transports dans le circuit sont données (convection en partie libre et vers les zones confinées, et diffusion). La résolution de la chimie est réalisée à l'aide d'un code de chimie adapté aux hautes températures. Une vérification de l'applicabilité du modèle des coefficients d'activité sur toute la gamme de températures et de concentrations du circuit est effectuée par comparaison avec des données expérimentales et d'autres modèles pertinents issus de la littérature.

Dans le troisième chapitre, un jeu de données thermodynamiques servant à prédire les espèces stables des systèmes chimiques Na – O – H et Cu – O – H est généré pour chacun des systèmes. La création de ces jeux de données nécessite d'identifier l'ensemble des espèces solides, liquides, aqueuses et gazeuses susceptibles d'apparaître dans le circuit secondaire à travers une étude bibliographique. Cependant les données thermodynamiques de ces espèces sont dispersées sur plusieurs ordres de grandeurs, et le code de chimie impose que ces données soient uniques pour chaque grandeur. Nous appliquons alors un processus de mise en cohérence, qui fournit un nouveau jeu de données permettant de reproduire au mieux les résultats expérimentaux de la littérature.

L'objectif du quatrième chapitre est d'identifier les phases stables présentes dans les zones confinées pour une chimie donnée et de déterminer quelle est l'influence du cuivre sur les propriétés chimiques du milieu. Pour ce faire, un ensemble d'essais est réalisé dans des conditions physico-chimiques représentatives des zones confinées du GV avec ou sans cuivre.

Enfin le cinquième chapitre présente le développement d'une simulation numérique qui permet d'obtenir une solution approximée du modèle obtenu. Les données thermodynamiques et expérimentales exposées dans les chapitres 2 à 4 servent respectivement de données d'entrée ou de validation. Le passage des équations du modèle pour le transport des espèces dissoutes à des équations exploitables numériquement se fait par une discrétisation. Une méthode de "splitting" permet de séparer la convection en partie libre, la diffusion, la convection vers les zones confinées et la chimie en étapes évoluant sur des échelles de temps différentes. Les conditions de stabilité des schémas de discrétisation en temps sont décrites, et un maillage simple du circuit secondaire est proposé. Le transport est codé, couplé au code de chimie et testé avec les paramètres du modèle en utilisant une chimie Fe – Cu – O – H, simple mais représentative du circuit secondaire.

1 - Le circuit secondaire d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée : contexte et enjeux

Afin que les énergies non fossiles soient majoritaires dans la production énergétique française, le nucléaire est une des solutions présentant le meilleur rapport énergie produite sur pollution engendrée [1]. Cette solution a d'ailleurs été celle privilégiée durant les 50 dernières années en France, permettant au nucléaire d'atteindre une part d'énergie produite de 69 % de celle du pays en 2021 [2]. Le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) est un des piliers de la recherche énergétique depuis sa fondation en 1945, et continue de mener une recherche de pointe dans le secteur du nucléaire.

Les réacteurs à eau légère peuvent être utilisés dans les centrales nucléaires afin de produire de l'électricité (réacteur électrogène type REP, Réacteur Pressurisé Européen (EPR) et Petit Réacteur Modulaire (SMR)), et dans les sous-marins [3, 4] pour la Propulsion Nucléaire (PN).

La filière REP constitue actuellement la totalité des réacteurs nucléaires électrogènes en fonctionnement présents en France, en raison de leur faible coût d'entretien, de leur robustesse et de l'impact négligeable sur le réchauffement climatique en comparaison avec les énergies fossiles. Trois types de tranches existent en France, celles à 900 MWe (au nombre de 34), celles à 1300 MWe (au nombre de 20) et celles à 1450 MWe (au nombre de 4), soit un total de 56 tranches (58 tranches initialement, moins 2 avec la fermeture de Fessenheim) [5].

1.1 . Fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée (REP)

Le fonctionnement d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée repose sur l'utilisation de l'énergie de fission fournie par le cœur, son transfert et sa transformation au moyen des trois circuits qui le constituent (cf. Figure 1.1).

Tout d'abord le circuit primaire contient le fluide primaire au contact du combustible (cœur du réacteur) à haute température dans un environnement monophasique liquide. Il extrait la chaleur produite lors de la réaction de fission pour la transférer au niveau du GV vers le circuit secondaire. Entre 99 % et 100 % du fluide secondaire chauffé au contact du circuit primaire est évaporé, et la vapeur produite entraîne les turbines. Dans le cas d'un REP électrogène, l'énergie mécanique ainsi produite est transmise à un alternateur, qui convertit cette énergie en énergie électrique. Dans le cas d'un navire de la PN, cette énergie mécanique sert à la propulsion. Enfin le circuit tertiaire permet d'évacuer la puissance résiduelle et de condenser la vapeur du circuit secondaire pour la réinjecter dans le GV. Ce dernier est connecté à une source naturelle d'eau froide comme les rivières ou la mer.

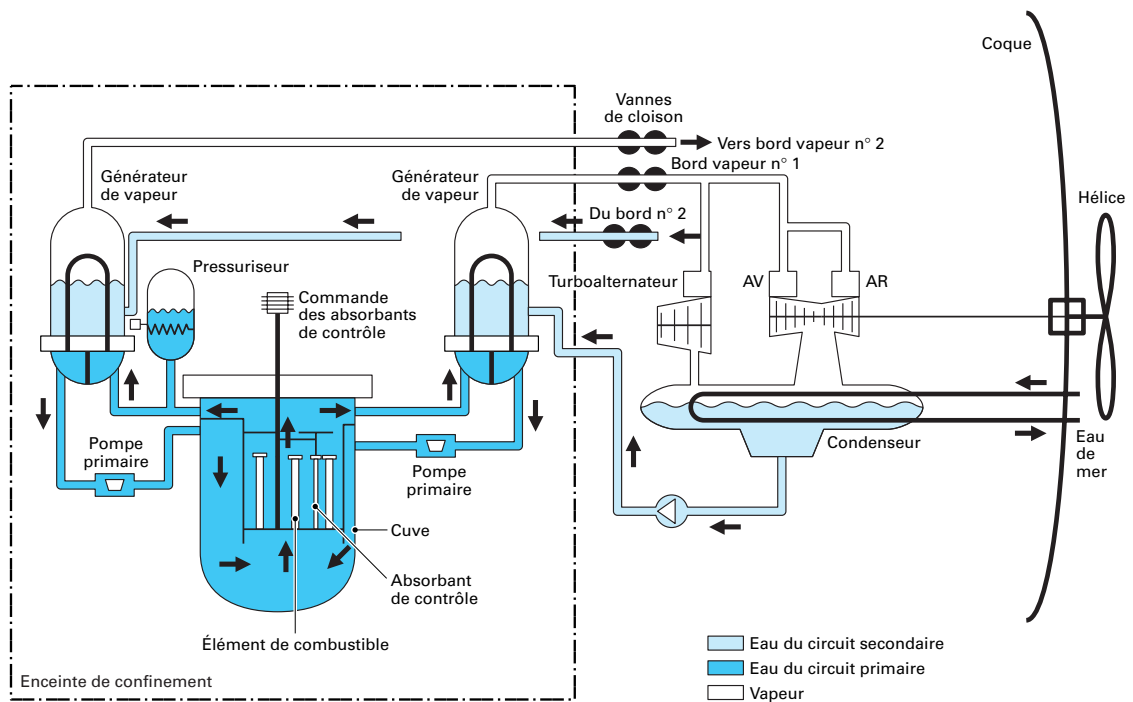
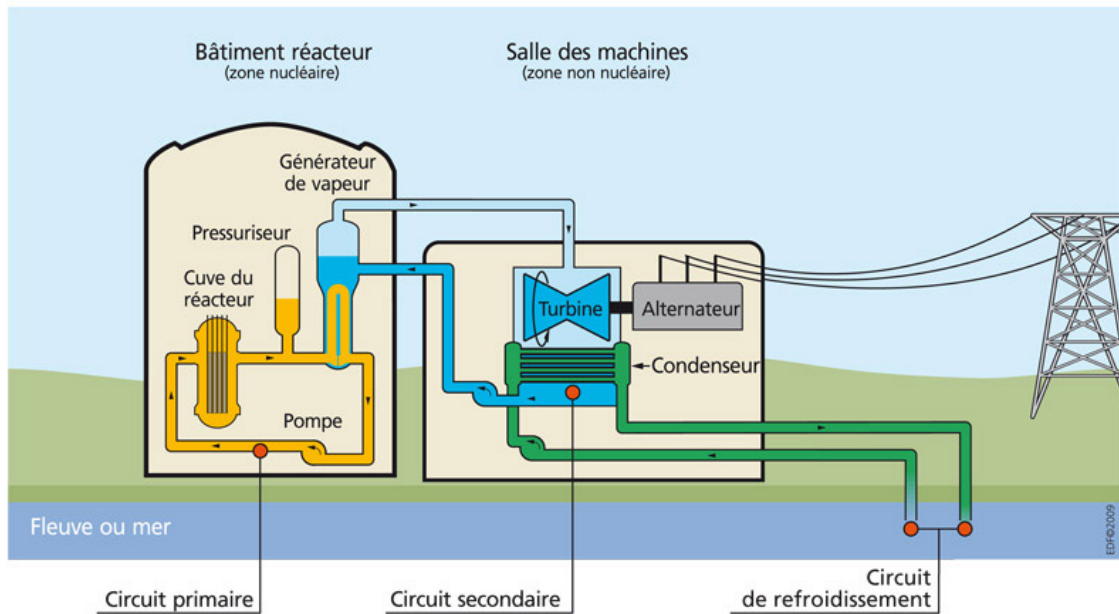


Figure 1.1 – Schémas simplifiés des trois circuits principaux d'un REP électrogène (en haut) [6] et d'un réacteur de sous-marin de 1ère génération (en bas) [4]

1.2 . Le circuit secondaire, principe et caractéristiques physico-chimiques des composants

Une bonne connaissance de l'ensemble du circuit secondaire et des phénomènes physico-chimiques qui s'y déroulent est essentielle pour comprendre le fonctionnement en régime nominal et en régime transitoire¹. Une description des composants principaux du circuit secondaire d'un réacteur à eau légère est présentée dans cette section. Une attention particulière est portée aux matériaux au contact du fluide, qui sont déterminants dans les phénomènes tels que la dissolution ou la précipitation.

1.2.1 . Composants, paramètres de fonctionnement et matériaux

Les conditions de pression et température au sein du circuit secondaire sont très contraignantes, particulièrement dans le GV où elles sont maximales par rapport au reste du circuit. En effet, une des difficultés rencontrées pour la sélection des matériaux est la diversité des conditions tout au long du circuit secondaire, qui est une boucle dont le fonctionnement est cyclique. Le débit imposé lors du fonctionnement nominal dans un REP électrogène est compris entre 1820 t.h^{-1} (900 MWe) et 2164 t.h^{-1} (1450 MWe) pour la vapeur en sortie de chaque GV [5, 7].

L'étude de la corrosion de matériaux dans ces conditions a permis de dégager plusieurs types d'alliages particulièrement adaptés pour répondre aux critères imposés par la sûreté [8], le rendement du circuit et le coût. Les quatre grandes familles de matériaux retrouvées dans les circuits secondaires sont les aciers au carbone et faiblement alliés (amont du GV et conduits vapeur), les aciers inoxydables (réchauffeurs, certains condenseurs et l'enceinte du GV), les alliages riches en nickel² (tubes du GV) et les bases cuivre (tubes de certains condenseurs et de certains réchauffeurs). Chacun de ces matériaux a été sélectionné dans l'optique d'optimiser à la fois la résistance aux contraintes mécaniques et la résistance à la corrosion afin d'apporter la meilleure sûreté vis-à-vis du personnel et des alentours de la centrale.

1.2.1.1 . Le condenseur

Le condenseur a pour objectif de refroidir et condenser la vapeur d'eau en sortie de turbine. Il la fait passer d'une température de 280 °C maximum à environ 25 °C en fonction de la température du circuit tertiaire [5, 9]. Le débit d'alimentation du condenseur est très important : environ 3600 t.h^{-1} de vapeur [5]. Ce composant du circuit possède une très grande surface de contact avec le circuit de refroidissement, aussi appelé circuit tertiaire, majoritairement constitué de tuyaux de petit diamètre afin de maximiser les échanges thermiques. La pression au sein du condenseur est inférieure à la pression atmosphérique d'un facteur 10 à 100 [10] en raison de la condensation de la vapeur. Les matériaux constitutifs de ce composant doivent donc répondre à plusieurs critères contraignants : bonne tenue aux faibles pressions, résistance à la corrosion par la vapeur d'eau et l'eau liquide pure, et enfin rendement d'échange thermique optimal avec le circuit tertiaire.

1. Mise à l'arrêt du réacteur, régulation de la puissance (adaptation aux besoins énergétiques) ou encore situation d'incident (introduction ou libération d'espèces polluantes, notamment au niveau du condenseur).

2. Pour les REP français ce sont des bases nickel, à l'international il s'agit plus de bases fer riches en nickel.

Suivant ces critères, plusieurs alliages sont actuellement utilisés dans les réacteurs français [8, 11, 12, 13] :

- les aciers inoxydables, de type 18-10³ (ou 304 en nomenclature américaine) et 17-12-Mo⁴ (ou 316), très résistants à la corrosion dans ces conditions de température et pression;
- certains alliages de cuivre, laiton 70Cu/30Zn, alliages 90Cu/10Ni, 70Cu/30Ni et 98Cu/2Al en particulier, reconnus pour leur excellente conductivité thermique et leur caractère biocide [14]. Il doit être noté que la tendance actuelle est au remplacement des condenseurs en cuivre par d'autres matériaux dans les REP électrogènes (33 tranches équipées en 1989, moins de 3 en 2019 [15]) pour deux raisons principales [16]. La première est que les conditionnements chimiques les plus employés de nos jours (ammoniac) ne sont pas compatibles avec la présence de cuivre ou d'alliage de cuivre dans le circuit à cause de la corrosion ammoniacale. La deuxième est que les rejets de cuivre et de zinc dans les rivières sont trop élevés avec un condenseur en laiton : autour de 18 $\mu\text{g.L}^{-1}$ avant le remplacement contre 4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ après le remplacement des condenseurs en laiton par de l'acier inoxydable pour la centrale de Nogent-sur-Seine [15];
- le titane massif ou un revêtement titane sur de l'acier inoxydable pour de l'eau de mer ou saumâtre, car ce métal est très résistant à la corrosion.

1.2.1.2 . Les réchauffeurs et le conduit vapeur

Ces deux composants du circuit sont les seuls où le fluide est monophasique. Dans les réchauffeurs, il est à l'état liquide et dans le conduit vapeur à l'état gazeux.

Entre le condenseur (froid) et le GV (chaud), le fluide doit être réchauffé progressivement pour que la perte de charge soit minimale, et ainsi optimiser le rendement du circuit. Ainsi, plusieurs réchauffeurs remplissent ce rôle, généralement de 3 à 6 en fonction des centrales. En entrant dans le premier réchauffeur le fluide est à la température du condenseur, et il sort du dernier à environ 220 °C [5]. Comme pour le condenseur, le débit du fluide est important (plusieurs tonnes par heure).

Suivant ces critères, la majorité des réchauffeurs sont en aciers au carbone ou aciers faiblement alliés (cf. Figure 1.3 section 1.2.1.3) car la couche d'oxyde formée sur ces aciers est mécaniquement assez résistante dans ces domaines de température et pression, et le coût est faible [13]. La composition de la couche d'oxyde formée et les produits de corrosion transportés par le fluide sont étudiés dans la section 1.3.1.

Le conduit vapeur a pour fonction d'amener la vapeur depuis le GV jusqu'aux turbines, où la génération d'électricité est assurée par leur entraînement à 1500 tours.min⁻¹ [5, 7]. Le fluide est sous haute pression, 58 bar à 73 bar dans un REP électrogène. Le critère principal de sélection des matériaux de ce composant est la tenue en température et en pression des matériaux. Dans le cadre des REP électrogènes, des aciers au carbone ou faiblement alliés avec du chrome sont privilégiés afin de limiter l'érosion-corrosion que peut entraîner la vapeur.

3. 17.5 – 19.5 % Cr, 8 – 10.5 % Ni, ≤ 0.07 % C, ≤ 2 % Mn, ≤ 0.045 % P, ≤ 0.03 % S, ≤ 1 % Si, reste Fe. D'après Alloy wire International® <https://www.alloywire.fr/products/stainless-steel-304/>

4. 16 – 18.5 % Cr, 9.5 – 13 % Ni, 2 – 2.5 % Mo, ≤ 0.07 % C, ≤ 2 % Mn, ≤ 0.045 % P, ≤ 0.03 % S, ≤ 1 % Si, reste Fe. D'après Alloy wire International® <https://www.alloywire.fr/products/stainless-steel-316/>

1.2.1.3 . Le générateur de vapeur

Le GV (cf. Figure 1.2) permet l'évaporation du fluide avant transit de la vapeur vers les turbines génératrices d'électricité pour les REP électrogènes.

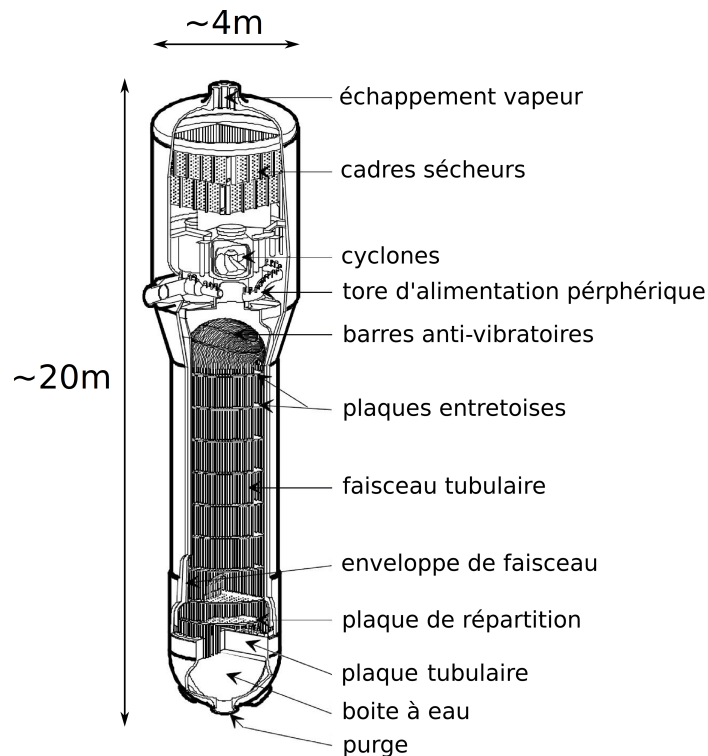


Figure 1.2 – Schéma ouvert du GV d'un circuit secondaire d'un REP [17]

Le cœur du GV permet un échange thermique par l'intermédiaire d'un faisceau tubulaire en U⁵ entre le fluide du circuit primaire, qui entre à environ 325 °C [7], et le fluide du circuit secondaire qui, dans le cas des REP électrogènes, rentre à une température d'environ 220 °C et s'évapore. La vapeur saturée produite à une température entre 273 °C et 288 °C [7], qui correspond à une pression de vapeur saturante entre 58 bar et 73 bar. Un retour de l'eau non évaporée en haut du GV a lieu par le downcomer, où se mélangent l'eau non évaporée et l'arrivée des réchauffeurs. Le taux de vide, qui est la fraction volumique de la vapeur sur le volume total du fluide, varie en fonction de la hauteur dans le GV. Les contraintes de pression et de température sont extrêmes. Pour répondre à ces contraintes, les tubes d'échange de chaleur du circuit primaire et du circuit secondaire sont en alliages base Ni ou Fe avec une haute teneur en chrome pour limiter la corrosion sous contrainte comme l'Inconel 690TT⁶ (base nickel) et l'Incoloy[®] 800⁷ (base fer) [8, 11, 13, 18]. En effet, la résilience de ces

5. Un GV contient entre 3500 et 5600 tubes de 1 cm de diamètre extérieur.

6. $\geq 58\%$ Ni, $28-31\%$ Cr, $7-11\%$ Fe, $\leq 0.04\%$ C, $\leq 0.5\%$ Mn, $\leq 0.1\%$ Cu, $\leq 0.015\%$ S, $\leq 0.5\%$ Si. D'après Special Metals[®]

<https://www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/inconel/inconel-alloy-690.pdf>

7. $30-35\%$ Ni, $19-23\%$ Cr, $0.15-0.6\%$ Ti, $\leq 2\%$ Co, $\leq 0.1\%$ C, $\leq 1.5\%$ Mn, $\leq 0.75\%$ Cu, $\leq 0.015\%$ S, $\leq 1\%$ Si, reste Fe. D'après Alloy wire International[®] <https://www.alloywire.fr/products/incoloy-800/>

alliages est excellente même à haute température. De plus, les oxydes qui se développent à leur surface dans les conditions du GV sont très protecteurs et limitent les phénomènes nuisibles comme la corrosion sous contrainte et la corrosion généralisée pour une chimie "nominale" [9]. Le faisceau de tubes (dont la forme est un U renversé) doit être supporté par des plaques anti-vibratoires et des plaques entretoises (acier inoxydable) pour éviter des vibrations trop importantes et servir de guide aux tubes, et ainsi éviter des dommages liés au travail mécanique causé par les débits très élevés (écoulement turbulent) du circuit primaire et du circuit secondaire. L'enceinte du GV est généralement constituée d'acier faiblement allié type 16, 18 ou 20 MnNiMo 05. La surface interne dont la plaque à tubes est en acier au carbone A48⁸ (ou P295GH en norme récente), comme pour le conduit vapeur et les réchauffeurs, et c'est entre autres dans l'optique de protéger ces aciers que le traitement chimique détaillé dans la section 1.2.2 a été mis en place.

Un schéma récapitulatif des différents matériaux retrouvés dans un REP est donné Figure 1.3.

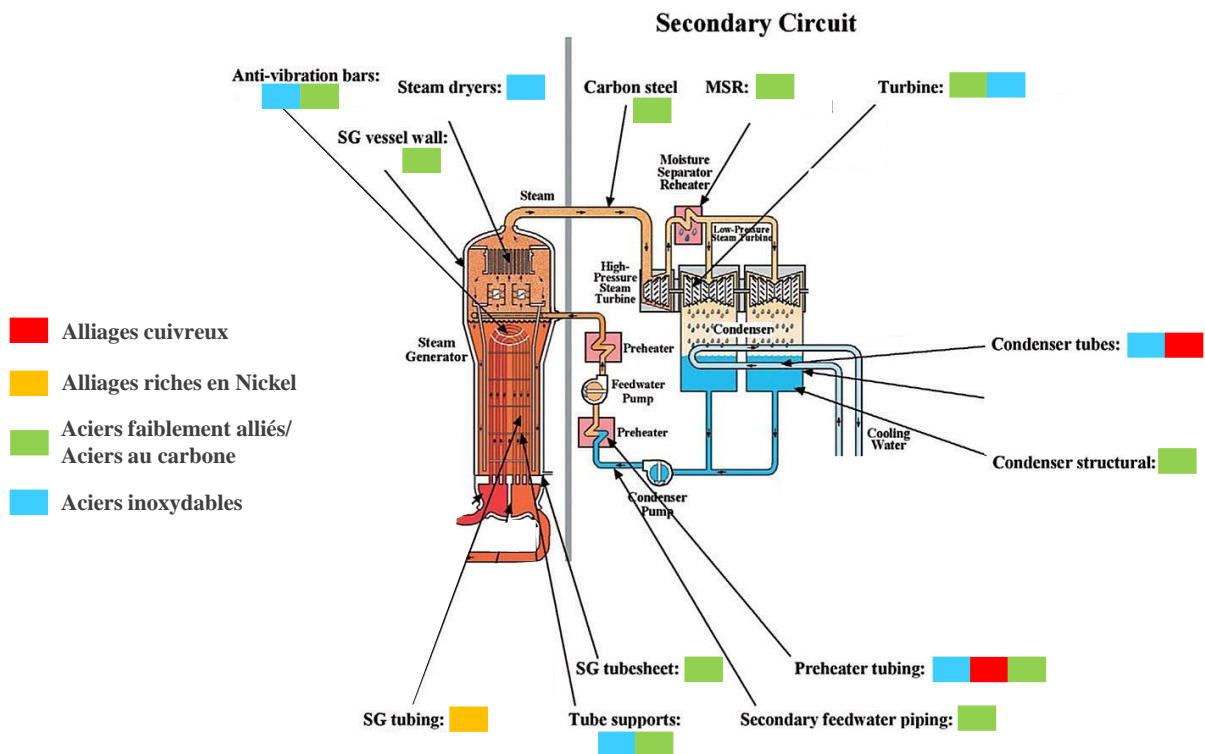


Figure 1.3 – Schémas simplifiés des types de matériaux rencontrés dans le circuit secondaire d'un REP. Image originale issue de Staehle et al. [19]

8. 0.08 – 0.2 % C, ≤ 0.2 % Si, 0.9 – 1.5 % Mn, ≤ 0.025 % P, ≤ 0.015 % S, ≤ 0.012 % N, ≤ 0.3 % Cr, ≤ 0.3 % Cu, ≤ 0.08 % Mo, ≤ 0.02 % Nb, ≤ 0.3 % Ni, ≤ 0.03 % Ti, ≤ 0.02 % V, ≤ 0.02 % Al, reste Fe. D'après Universal Aciers® <https://www.universal-aciers.fr/wp-content/uploads/2017/08/P295GH.pdf>

1.2.2 . La chimie du circuit secondaire

Le fluide qui circule dans le circuit secondaire des REP électrogènes est de l'eau ultra pure désaérée auquel un conditionnement chimique est ajouté. Les matériaux présents dans le circuit sont sensibles à la corrosion pour des pH particuliers et un potentiel d'oxydoréduction oxydant. Il convient donc d'effectuer un traitement chimique du fluide afin de minimiser l'apport des produits de corrosion par le circuit en amont du GV pour éviter au maximum l'encrassement et le colmatage des tubes du GV.

Trois critères ont été définis pour établir un conditionnement chimique adapté [20, 21, 22] :

- la compatibilité avec les matériaux existants dans le circuit, comme les alliages de cuivre, les aciers au carbone et les matériaux du GV;
- la minimisation des différents types de corrosion telles que la corrosion généralisée, la corrosion-érosion, la corrosion intergranulaire des tubes du GV, et la piqûration;
- la limitation des coûts d'exploitation et des déchets, ainsi que leurs effets sur l'environnement, grâce à des réactifs non toxiques et des spécifications à respecter.

Ces critères sont particulièrement valables pour le GV, qui est le composant à protéger en priorité lors de la mise en place du conditionnement chimique. En effet, le circuit primaire constitue la deuxième barrière de confinement du réacteur, derrière les gaines du combustible (circuit primaire) et devant l'enceinte de confinement du réacteur. Or le GV est à l'interface entre circuit primaire et circuit secondaire, donc une attention particulière doit lui être accordée par rapport au reste du circuit. C'est un point de passage de l'état liquide à l'état gazeux de l'eau, ce qui concentre inévitablement toutes les espèces non-volatiles que l'eau contient. Ceci inclut les impuretés déjà présentes dans l'eau d'alimentation initiale du circuit, et celles issues d'une éventuelle fuite au condenseur (pollutions provenant de l'extérieur), mais aussi toutes les espèces particulières ou dissoutes que l'eau a entraînées puis accumulées entre le condenseur et le GV (produits de corrosion).

Il existe un système de purge dans la partie basse du GV dont l'objectif est de purifier une fraction du fluide entrant à l'aide de filtres et de résines spéciales. La purge se déroule en continu pour les REP électrogènes. Le taux de purge est de 0.5 % à 1 %m selon les centrales, ce qui signifie qu'en fonctionnement nominal une espèce non-volatile qui entre dans le GV est concentrée d'un facteur 100 minimum. C'est pourquoi il faut une eau ultra pure d'une part, afin de limiter les polluants extérieurs, et d'autre part éviter les produits de corrosion, ce qui est le rôle du conditionnement chimique.

Historiquement, deux traitements étaient utilisés dans les premiers réacteurs nucléaires électrogènes [21] : le traitement à base de sels solides non-volatils (phosphate de sodium) et le Traitement Entièrement Volatil (AVT). Le premier consiste à injecter au niveau du GV une solution relativement concentrée en phosphate de sodium $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PO}_4$, avec un rapport $\text{Na}/\text{PO}_4 = x$ fixe (en général entre 2.2 et 2.6). Ce rapport est très important, car il permet de tamponner le pH à la valeur souhaitée malgré les impuretés dans l'eau [23, 24]. En effet, dans les années 1970 la pureté de l'eau utilisée pour alimenter les réacteurs était bien plus faible que celle utilisée de nos jours. De plus, la majorité des condenseurs était encore en alliages de cuivre, et les fuites étaient courantes à cause de défauts de construction et de problèmes de corrosion [21, 25, 22]. Il fallait donc pouvoir maintenir le pH quels que soient les apports extérieurs de pollutions possibles. Ce traitement est non-volatil, il se concentre

au sein du GV et ne protège donc pas le circuit vapeur. Il a cependant été progressivement abandonné entre 1970 et 1980 car certains phénomènes locaux de déséquilibre du rapport Na/PO_4 entraînaient un pH du fluide secondaire éloigné des spécifications soit vers des pH acides (Na/PO_4 faible) soit vers des pH alcalins (Na/PO_4 élevé). Ceci provoquait l'apparition de fissures intergranulaires dans le premier cas et une corrosion généralisée importante dans le deuxième [8, 21]. Ces phénomènes sont encore à ce jour assez méconnus, et le piégeage des phosphates observé n'a pas encore été complètement décrit, notamment dans les Zones Confinées (ZC). Les essais de plusieurs rapports Na/PO_4 entre 2.2 et 2.6 furent infructueux, et le traitement phosphate abandonné par les REP électrogènes au profit du traitement AVT.

Ce traitement consiste en l'apport d'une ou plusieurs amines volatiles pour ajuster le pH⁹ et d'un agent réducteur également volatil pour que des oxydes passivants se forment sur l'ensemble des surfaces. En effet, la volatilité de ces espèces permet d'éviter leur accumulation dans le GV. Le traitement AVT a évolué au cours de son utilisation dans les réacteurs, notamment au niveau des spécifications sur les concentrations et les types d'amines employées [26, 27]. Ces dernières peuvent être l'ammoniaque NH_4OH , la morpholine ou l'ETHanolAmine (ETA) selon les pays et les conditions d'utilisation, et l'espèce réductrice est l'hydrazine N_2H_4 . Il est préconisé aux centrales possédant des pièces en cuivre d'utiliser des concentrations en amine très faibles [28], car l'ammoniaque forme un complexe avec le cuivre pour donner les espèces $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH})_x(\text{NH}_3)_{y(a)}^{2-x}$ et $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{OH})_x(\text{NH}_3)_{y(a)}^{1-x}$ [29, 30]. Ces complexes entraînent une dégradation des pièces en cuivre. Un autre problème avec ce traitement est que l'ammoniaque ne possède pas la capacité de tamponner le milieu, d'où l'apparition de piqûres, particulièrement dans les réacteurs au contact de la mer où les impuretés dans l'eau sont plus importantes (en particulier les chlorures).

Malgré son abandon il y a plus de 40 ans par les centrales françaises, l'étude de la chimie du phosphate de sodium est toujours importante. En effet les causes des dérives chimiques ayant conduit à leur abandon ne sont toujours pas complètement élucidées. De plus, les pollutions liées au sodium et aux phosphates peuvent avoir lieu dans les REP électrogènes. En effet, les phosphates constituent un traitement efficace pour le maintien du pH visé dans l'eau et la limitation des phénomènes de corrosion dans les circuits au contact de l'air [31] et les circuits de refroidissement auxiliaires en boucle fermée des centrales. Une contamination est donc possible, d'autant plus qu'il suffit d'une très petite concentration initiale pour que la surconcentration due à l'évaporation du fluide dans le GV provoque l'apparition de concentrations significatives. Un second phénomène peut amplifier les concentrations en polluants localement : il s'agit de la séquestration, qui est détaillée dans la section 1.4.2.

Les conditions physico-chimiques imposent les phases stables au contact du fluide et plus généralement la spéciation de toutes les espèces contenues dans le circuit secondaire. Ainsi, dans l'optique de modéliser le comportement des polluants, une fois la chimie explicitée il est nécessaire de déterminer les espèces au contact du fluide car ce sont celles qui peuvent se solubiliser et être transportées vers un autre composant.

9. De 9.2 à 10 en absence d'alliages de cuivre, et de 9 à 9.4 en présence de tels alliages [11, 22].

1.3 . Équilibre des matériaux avec la phase aqueuse

La dégradation des matériaux métalliques du circuit secondaire est causée par la corrosion de ces matériaux dans des conditions physico-chimiques défavorables (solide qui n'est pas à l'équilibre avec la solution à son contact). La corrosion peut être soit freinée, soit accélérée par la formation d'une couche d'oxyde en surface du matériau. En effet, si cette couche est instable ou poreuse, elle est propice à la consommation du métal sous la couche. En revanche si elle est durablement imperméable au fluide, alors elle est dite "passivante" et un état stable est atteint entre l'alliage, l'oxyde et l'eau. La question de l'oxydation des matériaux métalliques est donc incontournable dans le contexte du circuit secondaire. Dans le cas de la formation d'oxyde par interaction avec un environnement aqueux, une réaction d'oxydo-réduction a lieu en surface du matériau, et le volume de métal oxydé dépend de nombreux paramètres comme le pH, la température, le potentiel oxydoréducteur, les degrés d'oxydation stables du métal, la perméabilité de la couche d'oxyde, etc. Dans le circuit secondaire, le rôle de cette couche est de protéger la surface du matériau sur laquelle elle s'est formée et d'avoir une solubilité minimum et une résistance maximum à la corrosion-érosion.

Dans cette section, les oxydes et des polluants dissouts que les matériaux métalliques engendrent par dissolution/précipitation sont exposés. Les mécanismes de corrosion ne sont pas détaillés car ce n'est pas l'objectif de ce travail. Seules les espèces directement au contact du fluide sont importantes pour la détermination de la chimie dans le fluide.

1.3.1 . Formation d'oxydes

Dans le circuit secondaire, les phénomènes d'oxydation sont très présents car la totalité des matériaux au contact du fluide sont des aciers ou des alliages métalliques. L'oxyde majoritairement formé dans les conditions physico-chimiques de ce circuit sur les aciers est la magnétite, un oxyde de fer de formule $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_{4(s)}$ ou $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ [25, 32, 33, 34, 35, 36]. Les diagrammes de Pourbaix du fer à 30 °C et 275 °C (Figure 1.4) indiquent que la magnétite est stable autour de la limite $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (conditions réductrices) pour des pH alcalins, ce qui correspond aux conditions physico-chimiques imposées dans la phase liquide du circuit secondaire. La couche de magnétite formée au niveau du poste d'eau, d'épaisseur 1 μm à 40 μm [37], n'immunise pas contre la corrosion généralisée, mais la limite très fortement.

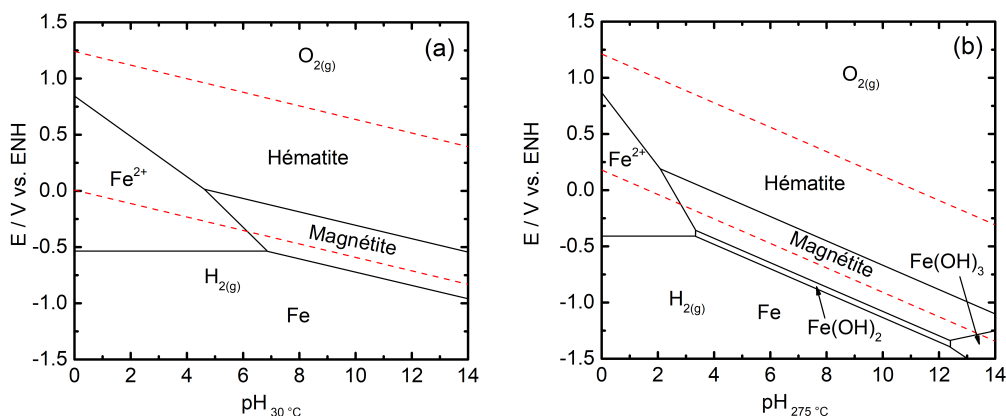
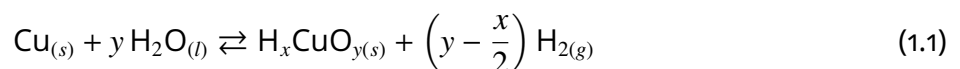


Figure 1.4 – Diagrammes de Pourbaix du fer en milieu désaéré à (a) 30 °C et (b) 275 °C [38]

Les aciers inoxydables et les alliages riches en nickel et en chrome au niveau du GV développent différents oxydes à leur surface selon des couches stratifiées dont la composition varie parallèlement à l'interface métal/oxyde. Dans les conditions physico-chimiques du GV, sur l'Inconel 690TT sont retrouvés des composés définis avec des structures type spinelle de formule $\text{FeCr}_2\text{O}_{4(s)}$ et $\text{NiCr}_2\text{O}_{4(s)}$ (chromites), des solutions solides contenant respectivement Fe – Cr – O et Ni – Cr – O, de l'oxyde de chrome $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$, et des oxydes de nickel $\text{NiO}/\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$ de 100 nm à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur [39, 40]. Dans les mêmes conditions, les aciers inoxydables contenant du chrome et du nickel ont une couche externe d'oxydes d'épaisseur variable de 100 nm à 1500 nm constituée de magnétite majoritairement, mais aussi d'une solution solide de Fe – Ni – O (typiquement $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{O}_{4(s)}$) [37, 41, 42, 43]. Ces couches externes de fine épaisseur sont homogènes et protectrices, ce qui signifie que l'alliage n'est jamais au contact du fluide et est donc passivé (sauf cas particulier comme la fissuration, l'endommagement mécanique, les frottements, etc.).

Les polluants peuvent aussi participer directement à la formation d'oxydes ou hydroxydes à la surface des tubes du GV. En effet, une phase Fe – Na – PO_4 appelée hydroxyphosphate de fer-sodium (SIHP) peut se former à haute température dans les conditions physico-chimiques du GV en présence de Na et PO_4 [36, 44, 45, 46]. La stœchiométrie de cette phase n'est pas définitivement établie. En effet, Bridson *et al.* [44] propose $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Na}_{2(1-x)}\text{H}_{2x}\text{O}_{(s)}$, avec $x = 0.226 \pm 0.025$, tandis que Ziemniak et Opalka [36], Quinlan *et al.* [46] et Tremaine et Xiao [45] proposent la formule $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Na}_{4/3}\text{H}_{2/3}\text{O}_{(s)}$. Cette phase est stable en présence d'eau uniquement à haute température, et a tendance à se dissoudre rapidement à température ambiante, ce qui explique sa découverte tardive au début des années 1990. Elle a donc un rôle déterminant dans le piégeage du sodium et du phosphate. En effet, le rapport Na/ PO_4 dans les formules de ces composés est compris entre 2.17 et 2.3. Or le conditionnement chimique avec du sodium-phosphate prescrit un ratio globalement supérieur à ces valeurs (cf. section 1.2.2). Cela signifie que la phase SIHP, si elle se forme, a une proportion molaire en phosphate plus élevée que le reste de la solution. Ainsi le pH devient localement de plus en plus alcalin, voire caustique si aucune correction n'est apportée. Suivre expérimentalement le rapport molaire Na/ PO_4 de ce polluant avec la chimie décrite ci-dessus est donc un des points d'intérêt de cette étude.

Un autre élément à prendre en compte dans l'étude des oxydes du circuit secondaire est le cuivre. En effet, lorsque le condenseur est en alliage de cuivre, en fonction de sa composition il est possible qu'un oxyde de cuivre se forme dans les conditions physico-chimiques appliquées [47]. Une façon de détecter la formation de cet oxyde est la détection indirecte par mesure de la pression partielle en dihydrogène dégagée lors de la réaction du cuivre métallique avec l'eau (cf. réaction (1.1)). Hultquist [48, 49, 50] et Szakálos [51] remarquent une augmentation significative après plusieurs milliers d'heures ($P_{\text{H}_2} = 10^{-3}$ bar au lieu de $P_{\text{H}_2, \text{atm}} = 5 \times 10^{-7}$ bar).



Leurs affirmations sont également supportées par des analyses de Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS), qui révèlent la composition de surface du cuivre en fin d'essai, majoritairement constituée d'oxydes organisés en strates du plus petit degré d'oxydation (côté métal) au plus grand (côté eau).

Cependant, cette conclusion n'est pas partagée par Hédin [52] ni par la Compagnie du Combustible Nucléaire Suédois et de la Gestion des Déchets (SKB) [53]. En effet, ces groupes ont réalisé des essais dans des conditions physico-chimiques et temporelles similaires, et n'ont observé aucun changement de la pression partielle en dihydrogène, ni l'apparition d'une phase oxydée à la surface du cuivre métallique. Ces études indiquent que le dégagement observé par Hultquist et Szakálos est cohérent avec la production de dihydrogène par corrosion de l'acier inoxydable 316L qui constitue l'enceinte de leur montage expérimental. Hédin trouve plusieurs autres pistes d'erreur dans les expériences de Hultquist : la surface des échantillons de cuivre n'a pas été caractérisée avant l'exposition, l'eau n'était pas complètement désaérée au début de l'expérience, et l'échantillon a été exposé à l'oxygène pendant 6 mois entre la fin de l'expérience et la caractérisation de la surface sachant que l'oxyde de cuivre se forme en quantité non négligeable en quelques minutes dans l'air ambiant. L'exploitation de diagrammes de Pourbaix du cuivre à 25 °C (cf. Figure 1.5) permet de vérifier théoriquement la validité des conclusions de ces auteurs.

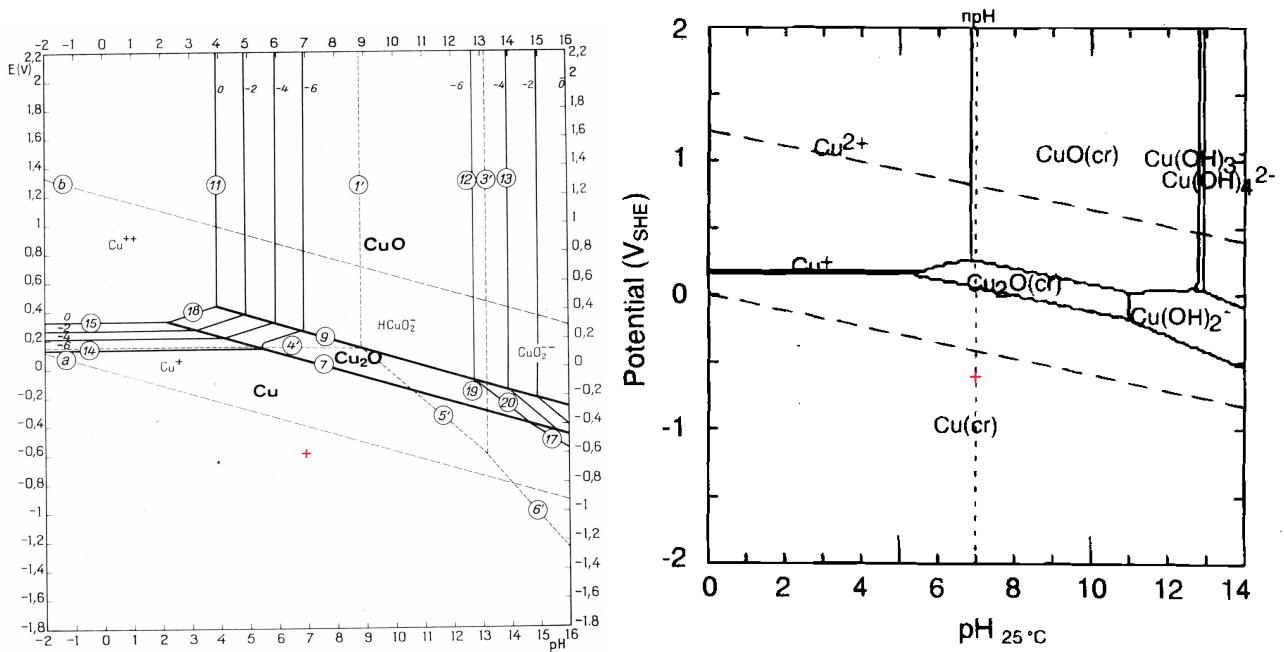


Figure 1.5 – Diagrammes de Pourbaix pour le cuivre à 25 °C, adaptés respectivement de Pourbaix et al. [54] (à gauche) et de Beverskog et Puigdomenech [55] (à droite). Le diagramme issu de Beverskog et Puigdomenech est donné pour $[Cu_{(a)}]_{Total} = 10^{-6} \text{ mol.kg}^{-1}$. Le pointage en rouge sur chacun des diagrammes correspond aux conditions expérimentales de Hultquist et Szakálos

L'écriture de l'équation de Nernst pour le couple H^+/H_2 (cf. réaction (1.2)) donne l'expression (1.3).



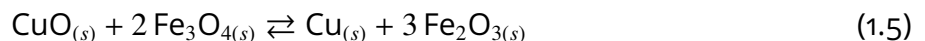
$$E = E_{H^+/H_2}^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{H^+}^2 P^\circ}{P_{H_2}} \right) \quad (1.3)$$

La résolution de cette dernière dans les conditions que Hultquist et Szakálos décrivent dans leurs articles (eau pure, soit $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = -\log(a_{\text{H}^+}) = 7$, et $P_{\text{H}_2} = 10^{-3}$ bar) permet de déduire le potentiel $E = -0.57\text{ V}$ (Sachant que $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0\text{ V}$ par convention). Les pointés effectués sur ces diagrammes corroborent les contres-arguments de Hédin et de la SKB : les oxydes de cuivre ne sont pas thermodynamiquement stables dans ces conditions, il est donc improbable que ces solides se soient formés.

Les alliages de cuivre peuvent également développer une couche d'oxyde(s) passivante contenant ou non l'élément allié à leur surface. Dans les conditions physico-chimiques du condenseur, la surface du laiton 70Cu/30Zn est recouverte uniquement d'une fine couche de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ [56]. Pour ce qui est du cupronickel 90Cu/10Ni et du cuproaluminium 98Cu/2Al, les oxydes en surface sont plus complexes et consistent généralement en un mélange de $\text{NiO}_{(s)} - \text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ (soit $(\text{Cu}_2, \text{Ni})\text{O}_{2(s)}$) dans le premier alliage [57], et de $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} - \text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ (soit $(\text{Cu}, \text{Al})\text{O}_{2(s)}$) dans le deuxième [58]. Il doit être noté que dans la plupart des cas, l'oxyde de cuivre retrouvé en surface dans les conditions physico-chimiques du condenseur est l'oxyde cuivreux $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, ce qui est cohérent avec l'environnement relativement réducteur qu'est l'eau désaérée.

En s'appuyant sur le retour d'expérience des centrales qui possèdent un condenseur en laiton, du cuivre métallique est systématiquement retrouvé en aval du condenseur, et notamment dans le GV, souvent dans des proportions non négligeables avoisinant les 5 % dans les dépôts d'oxydes majoritairement composés de magnétite [59, 60]. Le cuivre sous forme particulaire ou sous forme dissoute doit donc être transporté du condenseur vers le GV. Dans le premier cas, le cuivre peut être métallique ou oxydé car il s'agit d'un phénomène mécanique d'érosion alors que dans le second, le cuivre aqueux est soit $\text{Cu}_{(a)}^I$, soit $\text{Cu}_{(a)}^{II}$. Comme la solubilité de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ dans l'eau est de l'ordre de $10^{-7}\text{ mol.kg}^{-1}$ à 25°C pour un pH neutre [61] dans les conditions physico-chimiques nominales du condenseur, les lois de l'équilibre thermodynamique imposent la dissolution de la phase en surface jusqu'à ce que l'équilibre entre le matériau et la solution soit atteint. Or, le fluide est perpétuellement renouvelé donc il y a en permanence une dissolution, cette dernière étant tout de même faible au vu de la valeur de solubilité.

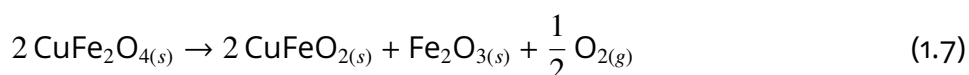
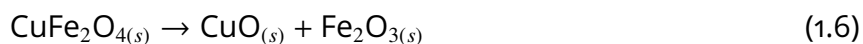
Le transport de cuivre oxydé ($\text{CuO}_{(s)}$ ou $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ sous forme solide et $\text{Cu}_{(a)}(II)$ ou $\text{Cu}_{(a)}(I)$ sous forme aqueuse) peut amener à des problèmes d'oxydation du fer dans l'aval du circuit. En effet, le cuivre oxydé constitue un agent oxydant pour la magnétite, et réagit avec elle pour donner du cuivre métallique et de l'hématite $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ selon les réactions (1.4) et (1.5) [62].



Le problème majeur avec l'hématite est que son apparition peut déstabiliser morphologiquement la couche de magnétite passivante [63]. En effet, la densité et la structure cristalline de ces deux oxydes de fer ne sont pas équivalentes, d'où une réactivation de la corrosion car la barrière n'est pas aussi efficace.

Il est également envisageable que la magnétite et le cuivre réagissent pour former un oxyde composé de Cu – Fe – O comme la delafossite $\text{CuFeO}_{2(s)}$ ou le cuprospinelle $\text{CuFe}_2\text{O}_{4(s)}$.

Après les observations expérimentales conduites par Barany *et al.* [64] de l'instabilité à 25 °C de $\text{CuFe}_2\text{O}_{4(s)}$, Shishin [65] calcule que cette espèce est dans un état métastable à température ambiante. Il détermine que la température minimale de stabilité pour le spinelle est de 544 °C. La métastabilité est due aux mécanismes de décomposition de $\text{CuFe}_2\text{O}_{4(s)}$ en $\text{CuO}_{(s)}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$, ou en $\text{CuFeO}_{2(s)}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ [65] (cf. Eq (1.6) et (1.7)), qui requièrent une diffusion cationique et sont plutôt lents à température ambiante.



Concernant la delafossite, Hermansson [33] conclut à l'aide de diagrammes de Pourbaix calculés que $\text{CuFeO}_{2(s)}$ est une espèce plus stable que la magnétite dans les conditions du générateur du vapeur en présence de cuivre, et donc qu'elle est très probablement présente. De plus, Barany *et al.* [64] détermine expérimentalement que $\text{CuFeO}_{2(s)}$ est stable entre 25 °C et 1225 °C. Cependant les observations de Marks [59] et de Vepsäläinen [60] montrent l'absence d'oxydes Cu – Fe – O dans les boues retrouvées dans les générateurs de vapeur, et proposent un mécanisme d'inclusion et de précipitation de cuivre métallique en raison d'une énergie de cristallisation moindre. Le cuprospinelle et la delafossite n'ayant jamais été confirmés expérimentalement dans des conditions physico-chimiques similaires à celles du circuit secondaire ou par REX, il est très peu probable qu'ils existent de façon significatives dans le circuit secondaire.

Le titane, qui fait partie des autres éléments pouvant constituer les condenseurs, est reconnu pour sa tenue mécanique et sa résistance à la corrosion. Ces propriétés sont dues à la formation d'une couche protectrice passivante d'oxyde de titane $\text{TiO}_{(s)}$ ou de dioxyde de titane $\text{TiO}_{2(s)}$ à sa surface [66].

Il a été montré dans cette section quels sont les solides au contact du fluide. Afin de déterminer les espèces polluantes dissoutes ainsi que leur spéciation, il est nécessaire d'introduire la notion de solubilité d'une phase solide.

1.3.2 . Solubilité et transport d'espèces aqueuses

Les espèces retrouvées dans le GV en tant que pollutions sont issues du fluide qui a transporté ces espèces, sous forme de particules ou sous forme aqueuse. En effet, celles-ci s'accumulent dans le GV car elles sont non-volatiles (par exemple des espèces chargées). De plus, un autre phénomène qui peut accélérer la formation de précipités est l'évolution de la permittivité relative¹⁰ de l'eau ϵ avec la température. La permittivité relative détermine la force des interactions électrostatiques d'ions dissous dans l'eau. Elle quantifie le pouvoir de l'eau de solvater les ions. L'eau est très polaire car sa permittivité est élevée (78.4 à 25 °C [67]), donc elle solvate très bien les ions, au contraire de nombreux solvants organiques apolaires comme le benzène (2.273 à 25 °C [68]), dans lequel les ions sont très peu solubles. Or, la permittivité relative de l'eau diminue avec la température pour atteindre 23.53 à 278 °C et 100 bar [67]. Cela signifie que l'eau solvate moins bien les ions à haute température, et donc

10. Anciennement appelée constante diélectrique.

que leur solubilité est diminuée. Dans le circuit, cette évolution s'illustre par le fait qu'une espèce dissoute à l'équilibre dans les conditions physico-chimiques d'un composant peut précipiter spontanément en rencontrant des températures plus élevées dans un autre composant. C'est le cas du fer ou du nickel par exemple.

L'entraînement mécanique par le débit vapeur et la solubilité d'éléments métalliques dans la vapeur d'eau existent [69, 70, 71, 72, 73] mais ne sont pas traités ni considérés dans ces travaux¹¹. En plus du phénomène de corrosion-érosion des matériaux dû à la vitesse très élevée du fluide, il est nécessaire d'étudier les solubilités de chacune des espèces au contact du fluide depuis le condenseur jusqu'au GV.

Comme expliqué dans la section 1.3.1, l'oxyde le plus retrouvé en surface des aciers est la magnétite. Cet oxyde possède une solubilité relativement faible dans les conditions alcalines réductrices du circuit secondaire (environ 10^{-7} mol.kg⁻¹ à 10^{-6} mol.kg⁻¹, soit $5.6 \mu\text{g.kg}^{-1}$ à $56 \mu\text{g.kg}^{-1}$, entre 25 °C et 250 °C [11, 74, 75]), et ses données de solubilité sont assez homogènes dans la littérature. Cependant, bien que la solubilité de la magnétite soit faible, le débit très important du fluide et le fait que les produits de corrosion s'accumulent engendrent un déplacement de plusieurs centaines de kilos par an de produits de corrosion vers le GV [18]. La limite de solubilité de la magnétite varie avec la température. Dans l'eau pure ainsi que pour des pH alcalins, elle suit en effet une forme de cloche et atteint un maximum autour de 100 °C ou 150 °C selon les auteurs (cf. Figure 1.6).

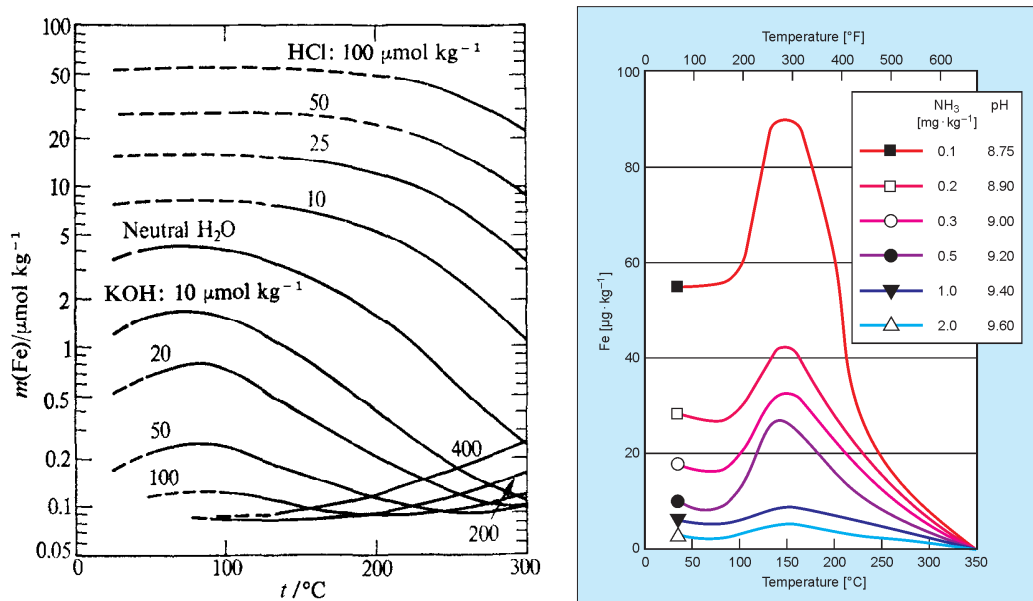


Figure 1.6 – Solubilité de la magnétite dans l'eau. À gauche, dans un milieu réducteur ($P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$) en fonction de la concentration en $\text{HCl}_{(a)}$ ou $\text{KOH}_{(a)}$ et de la température [74]. À droite, dans un milieu désaéré en fonction de la concentration en $\text{NH}_{3(a)}$ et de la température [76, 77]

11. Par exemple, la concentration en $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{vap})}$ dans la vapeur d'eau [69] à 250 °C est de l'ordre de 10^{-8} mol.kg⁻¹, ce qui représente une très faible quantité car la vapeur d'eau est près de 1000 fois moins dense que l'eau liquide.

Cela signifie que le fer solubilisé dans le poste d'eau précipite naturellement dans le GV à cause de la température plus élevée. La magnétite est également beaucoup plus soluble que l'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ dans des conditions oxydantes, généralement d'un facteur supérieur à 1000 [11, 33], mais la tendance inverse est vraie dans des conditions réductrices.

Dans les dépôts retrouvés au niveau du GV les éléments métalliques majoritaires sont le fer, le cuivre, le nickel et le chrome [8, 25, 32, 60]. Le fer, le nickel et le chrome font partie des éléments d'alliage des tubes du GV, mais ce n'est pas le cas du cuivre qui a dû être transporté depuis un autre composant. Les quantités non négligeables de ce dernier retrouvées dans les dépôts du GV constituent un point à étudier : il faut pouvoir déterminer son origine. Dans certains REP, le premier environnement rencontré par le fluide lors de sa condensation est majoritairement constitué de cuivre. Bien que le débat sur l'espèce du cuivre en surface des tubes ne soit pas clos, la solubilisation a bien lieu. Contrairement au fer, les données de solubilité ne sont pas homogènes et les six auteurs ou groupes d'auteurs principaux dont les travaux expérimentaux ont menés à des courbes de solubilité entre 25 °C et 350 °C de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et de $\text{CuO}_{(s)}$ offrent des interprétations et des résultats difficilement conciliables avec parfois plusieurs ordres de grandeur d'écart, notamment à haute température. Il s'agit de Palmer [69, 61], Ziemniak *et al.* [78], Powell *et al.* [79], McDowell et Johnston [80], Navarro *et al.* [81] et Var'yash [82, 83]. Un exemple de points expérimentaux obtenus à 25 °C et 250 °C pour la solubilité de $\text{CuO}_{(s)}$ est donné Figure 1.7.

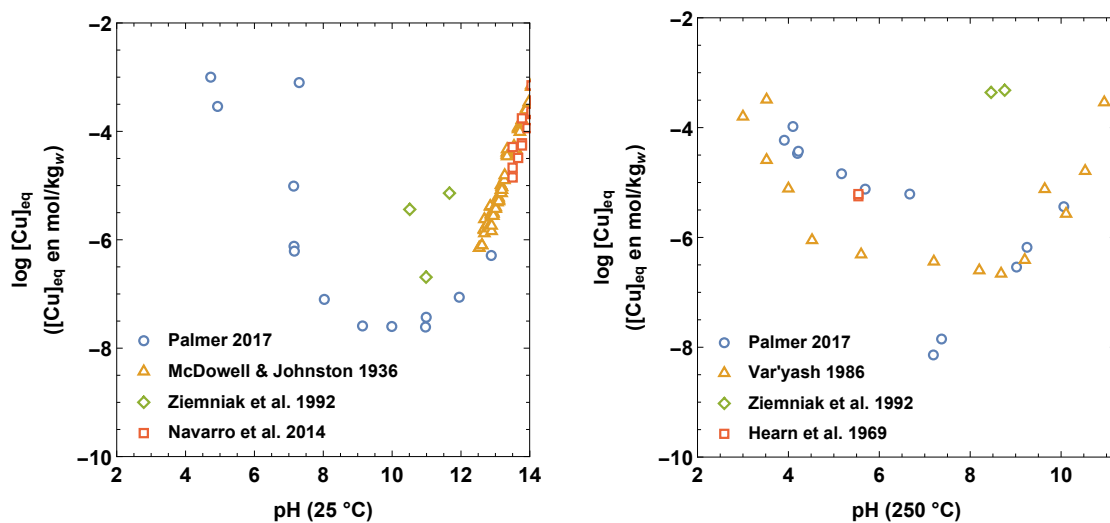


Figure 1.7 – Points expérimentaux de la solubilité de $\text{CuO}_{(s)}$ à 25 °C (à gauche) et 250 °C (à droite) réalisés par Palmer [69], Ziemniak *et al.* [78], McDowell et Johnston [80], Navarro *et al.* [81], Var'yash [82] et Hearn *et al.* [84]

Pour la solubilité de $\text{CuO}_{(s)}$, Palmer considère les espèces dont le nombre d'hydroxydes est inférieur à 3, et justifie cette décision par la faible concentration en $\text{NaOH}_{(a)}$ employée et l'observation de divergences dans tous les cas avec ajout d'une espèce supplémentaire. Cependant, les trois autres auteurs considèrent tous une espèce supplémentaire, $\text{Cu}(\text{OH})_{4(a)}^{2-}$ (4 hydroxydes). Quant à Var'yash [82], il ne considère pas l'espèce $\text{Cu}(\text{OH})_{3(a)}^{-}$ car il n'observe pas de pente de solubilité correspondant à une espèce de charge -1. Cette hypothèse est

critiquée par Palmer [69] et n'est pas reprise par Powell [79], McDowell et Johnston [80] et Ziemniak [78]. Par ailleurs, ses résultats expérimentaux divergent jusqu'à quelques ordres de grandeurs du reste des études de solubilité quand la température est supérieure à 250 °C. La divergence de Var'yash par rapport aux autres auteurs est principalement due à l'apparition d'un plateau de solubilité (concentration à l'équilibre constante sur plusieurs unités de pH) à partir de $T = 200$ °C, observation qui n'est pas partagée globalement. Ce plateau est interprété comme la prédominance d'une espèce neutre, ici $\text{Cu}(\text{OH})_{2(a)}$, car formée indépendamment de la valeur du pH.

Pour la solubilité de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, un conflit similaire oppose Palmer [61] et Var'yash [83]. En effet le premier n'observe jamais de plateau quelle que soit la température, tandis que le second observe systématiquement un plateau de 200 °C à 350 °C, ce qui entraîne une forte disparité des résultats des deux auteurs. Ce plateau est interprété comme la prédominance d'une espèce neutre, ici $\text{CuOH}_{(a)}$, car formée indépendamment de la valeur du pH.

D'un point de vue théorique, l'apparition d'un plateau lorsque la température augmente est généralement un bon signe, car la permittivité de l'eau diminue avec l'augmentation de température. La majorité des auteurs n'ayant pas observé les plateaux de Var'yash, une limitation de l'influence des espèces neutres est mise en avant. En effet, les mesures étant significativement différentes, un certain nombre d'interprétations peut être avancé.

De plus amples investigations doivent être conduites avant de conclure sur l'interprétation de la solubilité du cuivre dans les conditions du circuit secondaire, et c'est pour cela qu'une mesure expérimentale de la solubilité du cuivre métallique est présentée dans cette étude.

Les autres oxydes en surface du condenseur mentionnés dans la sous-section 1.3.1 dépendent de l'alliage concerné. Or la présence de solutions solides complique les estimations de solubilité, car la solubilité d'une solution solide est indépendante de la solubilité des espèces qui la composent. Il n'est donc pas possible de conclure pour les alliages de cupronickel et cuproaluminium, et des études poussées sur la solubilité des oxydes à leur surface pourraient être envisagées. Il peut être mentionné à titre indicatif que la solubilité de $\text{NiO}_{(s)}$ est plutôt faible à basse température et pour des pH alcalins ($10^{-7} \text{ g.kg}^{-1}$ à $10^{-5} \text{ g.kg}^{-1}$ pour un $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} > 9$), mais est bien plus élevée pour des pH neutres (1 g.kg^{-1} pour un $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 7$) [85, 86]. Pour ce qui est des oxydes d'aluminium et de titane, à 25 °C avec un pH neutre ou légèrement basique (≤ 8) la solubilité de l'oxyde d'aluminium est comprise entre $10^{-6} \text{ g.kg}^{-1}$ et $10^{-5} \text{ g.kg}^{-1}$ d'après Lorking et Mayne [87], et celle du dioxyde de titane est $5 \times 10^{-8} \text{ g.kg}^{-1}$ d'après Schmidt et Vogelsberger [88]. L'érosion mécanique est donc un des mécanismes principaux de leur déplacement au sein du circuit secondaire, et celle-ci est également faible pour ces matériaux car leur résistance à l'usure est élevée. En effet, ces deux éléments ne sont retrouvés qu'en quantités minimales dans les dépôts du GV [25, 34].

Le transport d'espèces depuis le condenseur jusqu'au GV est la source majeure de produits de corrosion étudiée dans ces travaux. En particulier, le cuivre et sa spéciation au sein du circuit secondaire constituent une partie importante de ce travail en raison de la proportion non négligeable qu'il peut atteindre dans les dépôts et de la difficulté à se procurer des informations fiables et cohérentes dans la littérature. L'accumulation des produits de corrosion et des polluants dans le GV est susceptible d'entraîner leur précipitation, et donc la formation de dépôts contenant des quantités importantes de cuivre.

1.4 . Accumulation de dépôts et d'espèces aqueuses dans le générateur de vapeur

Dans un GV en fonctionnement nominal, de nombreux phénomènes physico-chimiques ayant un impact significatif sur le fonctionnement peuvent avoir lieu. Le transport et l'accumulation de produits de corrosion et de polluants, ainsi que la séquestration de certaines espèces dans un environnement confiné sont les principaux responsables de troubles du fonctionnement. Il peuvent entraîner de la corrosion et des phénomènes vibratoires, et à terme une rupture des tubes du GV. Certains phénomènes peuvent être limités, voire inhibés à l'aide d'un contrôle précis de la chimie du circuit. Cependant, il est tout simplement impossible de les négliger, particulièrement sur le long terme où les dommages qu'ils entraînent peuvent causer un arrêt de réacteur et/ou une perte de performances par dégradation des circuits [89, 90, 91].

1.4.1 . Formation des dépôts dans le générateur de vapeur

Les dépôts peuvent provoquer des phénomènes distincts selon leur localisation dans le GV.

Premièrement, les dépôts peuvent avoir lieu sur la partie libre des tubes de contact avec le circuit primaire, ce phénomène est appelé encrassement. Ils contiennent plus de 85 %*m* de fer sous forme de magnétite. Le reste dépend des matériaux en amont, et est généralement constitué (dans l'ordre décroissant des proportions) de cuivre, de nickel, de chrome, d'aluminium, de manganèse, de zinc, de titane, de silicium et de plomb [90, 91, 25, 60, 34]. Le cuivre est le seul élément parmi ceux cités qui est quasi systématiquement retrouvé sous forme métallique. La proportion de cuivre est communément d'environ 5 %*m* dans les circuits dont certaines pièces sont en cuivre ou alliage de cuivre (condenseur ou certaines parties des réchauffeurs), mais peut monter jusqu'à 10 %*m* ou 50 %*m* en fonction des études et des REP dont les dépôts sont analysés [25, 59, 60]. Du cuivre peut aussi être retrouvé dans des proportions plus faibles (environ 0.3 %*m* [59, 60, 34]) dans les dépôts de GV de centrales dépourvues de composants en cuivre, probablement en raison d'éléments mineurs dans les matériaux, de dépôts non dissous dans des centrales qui auraient remplacé des pièces en cuivre ou de traces dans l'eau apportée. Il s'agit d'un consolidant des dépôts contenant du fer¹² [25, 32]. Le rendement du circuit est diminué par l'épaississement des parois des tuyaux et la diminution de la conductivité thermique, ce qui justifie d'un entretien régulier (nettoyage mécanique ou chimique).

Deuxièmement, les dépôts peuvent avoir lieu sur la plaque à tubes. Ces dépôts sont des boues dures riches en magnétite, nickel, cuivre et espèces non-volatiles. Elles sont très denses car une précipitation lente peut consolider les pores laissés vides lors de la formation du dépôt de magnétite. Turner *et al.* [92] ont mis en évidence le rôle de Na₃PO₄ dans le processus de consolidation des boues constituées de fer et de cuivre retrouvées dans le GV. L'auteur conclut que les réactions chimiques entre les composants des boues et la précipitation d'impuretés au sein de boues déjà formées sont les mécanismes majeurs de la consolidation. Le phosphate de sodium agit comme agent consolidant à cause de la précipitation de phosphate de sodium ferreux (SIHP) dans les pores des boues de magnétite déjà

12. L'aluminium, le silicium, font également partie des éléments métalliques qui consolident le dépôt, mais ces derniers sont retrouvés dans des proportions moindres par rapport au cuivre.

existantes. Dans un milieu suffisamment oxydant, c'est-à-dire avec un ratio élevé de Cu^{II} sur Cu^{I} , la présence de nickel (élément présent en quantité importante dans les tubes du GV) provoque l'apparition d'inclusions de ferrite de nickel $\text{NiFe}_2\text{O}_{4(s)}$ (solution solide avec la magnétite $(\text{Fe, Ni})_3\text{O}_{4(s)}$), ce qui produit des boues plus denses et difficiles à dissoudre. Les boues peuvent entraîner à cause de leur dureté un phénomène de corrosion sous contrainte, ce qui endommage la base des tubes, et peut conduire à leur rupture s'ils sont trop contraints. La purge dans la partie basse du GV sert à évacuer une fraction des produits de corrosion, et donc limite ce phénomène mais ne peut pas l'empêcher.

Troisièmement, le phénomène de colmatage (cf. Figure 1.8) peut être causé par l'accumulation et le durcissement de dépôts dans des zones où le débit est limité, notamment au niveau des passages foliés dans les plaques entretoises.

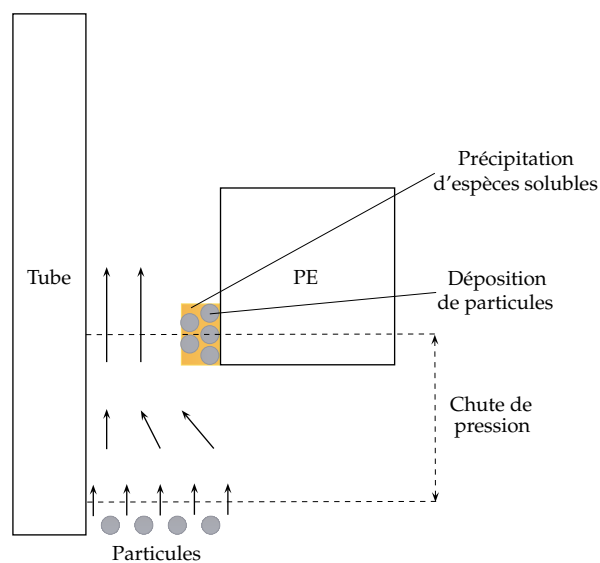


Figure 1.8 – Schéma simplifié du mécanisme de flashing en entrée de passage folié induisant un processus de consolidation du dépôt de particules par précipitation d'espèces solubles, extrait de Prusek [93]

Il va alors induire une augmentation du débit vertical par rétrécissement de la surface de passage du fluide et l'apparition d'un débit horizontal, qui est dangereux pour la stabilité des tubes du générateur. Le colmatage peut être durablement renforcé par le flashing [94, 93]. Ce phénomène consiste en l'évaporation quasi-instantanée d'une petite quantité de liquide, ce qui forme une bulle de vapeur et précipite instantanément toutes les espèces non-volatiles précédemment dissoutes dans cette bulle. Les précipités ainsi formés sont projetés très rapidement hors de la bulle et sont soit agglomérés sur une paroi proche, soit redissous. Conjointement avec le dépôt naturel de particules, ceci provoque une densification/solidification et un épaissement des dépôts en zone confinée, pouvant entraîner un colmatage de la zone.

Ces accumulations formant des dépôts sont complétées par un autre type d'accumulation plus local : la séquestration.

1.4.2 . Le phénomène de séquestration

Le phénomène de séquestration dans les générateurs de vapeur désigne la concentration des espèces chimiques présentes dans l'eau dans une zone particulière du GV [95, 96, 97]. La force motrice de ce phénomène est le flux thermique dans une zone en ébullition. Ce phénomène est d'autant plus important que le renouvellement de solution est faible. Les plaques entretoises et la plaque à tubes sont les lieux privilégiés pour ce phénomène à cause de la proximité entre la plaque froide et le tube chaud, et de la circulation lente du fluide à cause de l'importante perte de charge dans les rétrécissements. Il peut également se produire dans des dépôts poreux de magnétite dans certaines conditions. La Figure 1.9 illustre la localisation de ces zones où peut avoir lieu la séquestration.

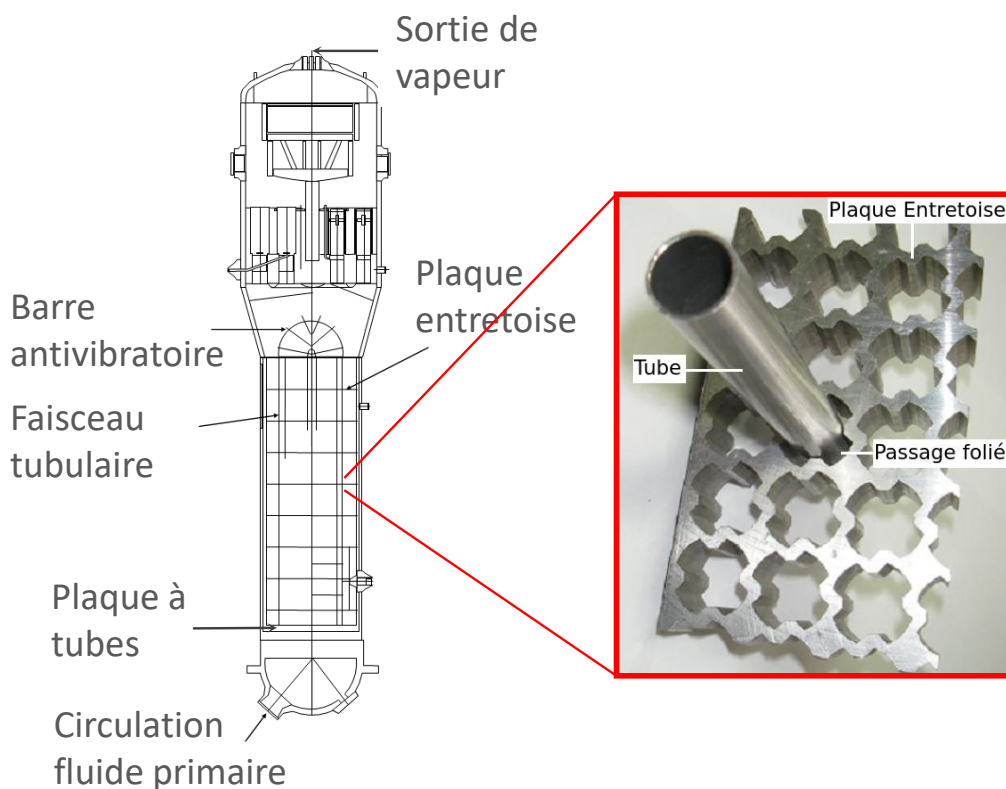


Figure 1.9 – Schéma du GV et localisation des passages foliés où la séquestration peut se produire (en rouge) [93]

Ces zones à débit de fluide réduit sont dites confinées. Un important flux thermique augmente localement la température, qui est donc plus élevée que dans la partie libre du GV (la pression reste la même cependant). L'élévation de température peut atteindre plusieurs dizaines de degrés, avec comme maximum la température du fluide du circuit primaire. Une grande partie du liquide piégé s'évapore et les espèces non-volatiles se concentrent de plusieurs ordres de grandeur dans le liquide restant, jusqu'à 10^6 fois la concentration dans la partie libre pour les REP électrogènes [9, 95]. Ceci entraîne une élévation du point d'ébullition de la solution concentrée en ions caractérisée par ébulliométrie (chemin C → B de la Figure 1.10).

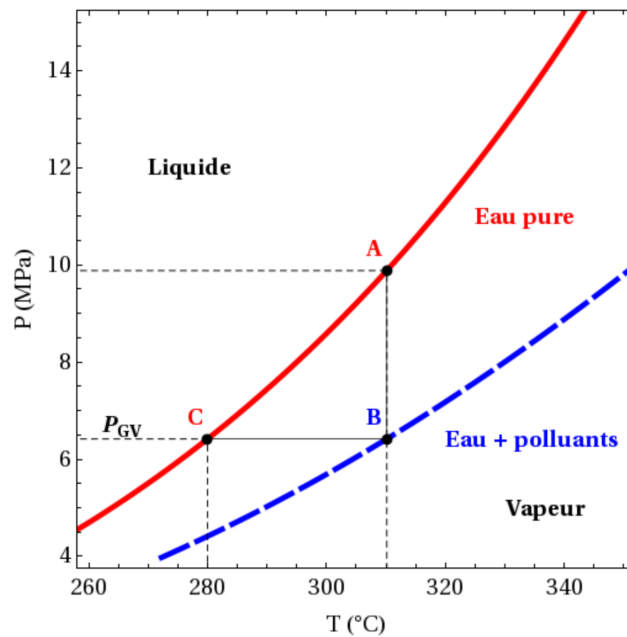


Figure 1.10 – Évolution de la pression de l'eau pure (courbe rouge) et de l'eau contenant des polluants non-volatils (courbe en pointillés bleus) en fonction de la température [98]

Ainsi, une fraction très concentrée de la solution ne s'évapore pas car son point d'ébullition coïncide avec la température surchauffée. Cette solution très concentrée est généralement un environnement caustique et peut être responsable de la corrosion du tube.

Cet environnement particulier est propice à la formation de précipités et d'espèces qui ne peuvent pas se former dans les conditions de la partie libre du GV. Les concentrations des espèces dissoutes augmentent très fortement, et la température est supérieure à celle du bulk. La limite de solubilité peut donc être atteinte. En fonction des espèces et polluants concentrés dans la zone confinée, certains composés peuvent apparaître, comme la phase SIHP dans l'hypothèse où du sodium et des phosphates sont présents en quantités significatives en tant que polluants.

Ce phénomène est étudié expérimentalement dans le chapitre 4 avec une attention particulière pour la spéciation du cuivre dans cet environnement.

1.5 . Phénomènes en dehors du fonctionnement nominal

Le réacteur nucléaire, comme tous les réacteurs, suit un cycle de vie alternant fonctionnement nominal, variations de puissance et arrêts programmés (arrêts de tranche¹³) ou non (avarie). Lors de ces arrêts, le flux thermique est arrêté et le circuit ouvert, ce qui peut entraîner divers problèmes détaillés dans cette section.

13. Arrêts nécessaires afin de remplacer le combustible nucléaire et d'effectuer des opérations de maintenance sur l'ensemble des circuits [99]. Ils peuvent durer de quelques semaines à plusieurs mois, et font partie intégrante de la vie du réacteur.

Des opérations de maintenance liées au nettoyage du circuit secondaire sont régulièrement effectuées. Ce nettoyage consiste à retirer le maximum de dépôts dans le circuit, et en particulier dans le GV, ce qui inclut les résidus colmatés, les dépôts sur les surfaces des tubes, et les boues accumulées pendant le fonctionnement [99]. Plusieurs méthodes sont possibles, comme l'enlèvement mécanique par lançage (jet d'eau sous haute pression) ou l'enlèvement chimique par dissolution des dépôts dans des solutions spécifiques lorsque le lançage ne suffit pas (zones difficiles à atteindre et dépôts trop durs).

Bien que l'enlèvement mécanique ne provoque en général pas de conséquences néfastes directes, l'enlèvement chimique peut avoir un impact. En effet, certaines solutions utilisées pour le nettoyage contiennent des sulfates [21], qui font partie des espèces facilement séquestrées et responsables d'une forte acidification lorsque la concentration devient élevée par la formation d'acide sulfurique.

Un arrêt du flux thermique est la cause du phénomène inverse de la séquestration, la dés-séquestration, soit un relargage de tout ou partie des espèces séquestrées encore en phase aqueuse dans le reste de l'eau du GV [95, 100]. Ce phénomène est positif car en purgeant les ZC, les polluants concentrés sont évacués et le milieu potentiellement corrosif est dilué dans la partie libre du GV. La dés-séquestration est également relativement peu documentée dans la littérature, notamment concernant la cinétique avec laquelle certaines espèces sont dés-séquestrées. En effet, chaque espèce est dés-séquestrée plus ou moins rapidement, ce qui peut induire une modification locale des conditions physico-chimiques comme une augmentation drastique de la basicité [95, 100].

Afin d'éviter d'introduire de l'oxygène dans le circuit, l'utilisation d'un ciel d'azote $N_{2(g)}$ pendant les appoints d'eau a été mise en place. L'entrée d'oxygène est néfaste pour la plupart des circuits, où le potentiel d'oxydoréduction est gardé réducteur afin d'éviter la formation d'oxydes indésirables. Cependant, la création d'un environnement oxydant peut se produire. Les entrées d' $O_{2(g)}$ peuvent être liées à une variation de puissance. En effet, elle provoque une baisse de charge et donc des mouvements d'eau dans les réservoirs tampons, les vases d'appoints *etc.* Ces mouvements inhabituels peuvent libérer de l'eau aérée piégée dans le circuit pendant le fonctionnement. Des fuites depuis l'extérieur dans le circuit sont possibles au condenseur où la pression est inférieure à la pression atmosphérique. Ce phénomène était courant auparavant, où la combinaison de défauts de construction et de corrosion-érosion dans le condenseur pouvaient entraîner des microfissures [21]. Comme mentionné dans la section 1.2.2, un environnement chimique oxydant provoque l'oxydation de la magnétite en hématite, ce qui est généralement néfaste pour le circuit.

1.6 . Bilan des phénomènes

Le schéma Figure 1.11 récapitule l'ensemble des espèces, phénomènes physico-chimiques et réactions décrites dans ce chapitre (hors séquestration mais en présence du polluant $Na - PO_4$). La brèche au condenseur avec introduction de $O_{2(g)}$ est indicative car les répercussions au condenseur puis aux réchauffeurs et au GV sont mal connues.

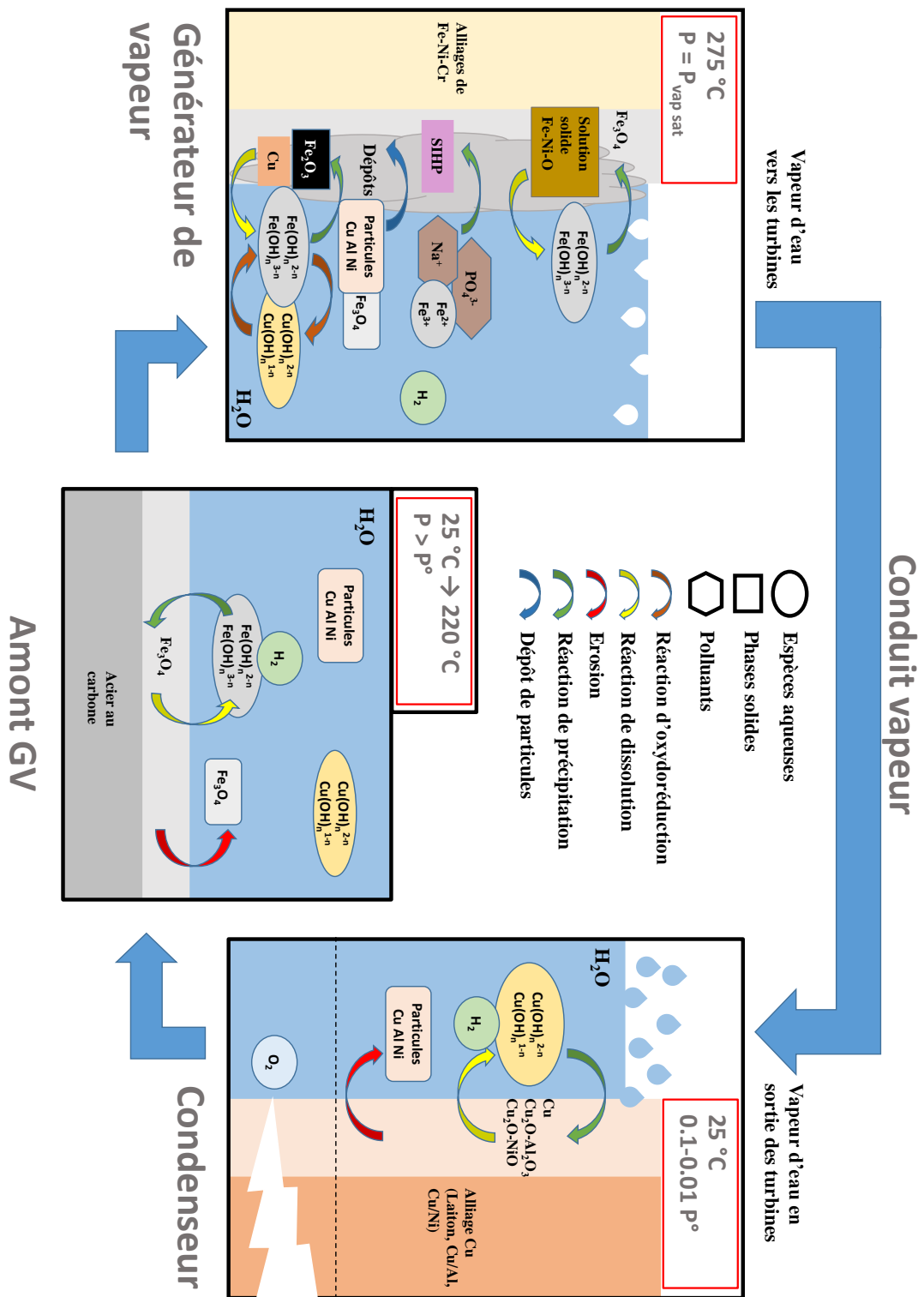


Figure 1.11 – Schéma récapitulatif des matériaux, oxydes et phénomènes rencontrés dans le circuit secondaire des REP électrogènes, en présence des polluants $\text{Na}_{(a)}^{+}$ et $\text{PO}_{4(a)}^{3-}$

Dans ce premier chapitre ont été exposés les matériaux constitutifs du circuit secondaire et les enjeux de l'étude des polluants en interaction avec leur environnement. Les phénomènes d'oxydation et les solubilités des espèces au contact du fluide ont été discutés, et un accent particulier a été mis sur le cuivre et ses alliages, qui sont encore aujourd'hui sources de phénomènes néfastes et insuffisamment documentés. La séquestration dans les ZC a été identifiée comme source de corrosion et d'endommagement de la barrière de confinement primaire/secondaire, à cause de l'accumulation de polluants ou d'impuretés et de la variation locale des conditions physico-chimiques.

Dans l'optique de mieux comprendre pour, à terme, lutter contre ces phénomènes, une démarche de modélisation puis de simulation est appliquée.

Dans le chapitre suivant, une modélisation du transport et de la chimie du circuit secondaire à l'échelle composant est présentée. Cette modélisation s'appuie sur deux axes principaux : le transport des espèces à travers les équations du transport, et les réactions chimiques selon un code de chimie connu des géologues, PhreeqC. Ce chapitre expose les équations, les modèles de coefficients et de paramètres physico-chimiques, et les hypothèses nécessaires afin de constituer un modèle adapté au circuit simplifié.

2 - Mise en place d'un modèle chimie-transport adapté au circuit secondaire

La simulation d'un phénomène ou de multiples phénomènes simultanés est particulièrement utile dans le contexte industriel où elle est complémentaire à des moyens expérimentaux. Elle peut ainsi permettre de cibler plus rapidement les expériences à mettre en œuvre, ou encore prédire des données difficilement mesurables. Par exemple le Code Avancé de ThermoHydraulique pour les Accidents de Réacteurs à Eau (CATHARE)¹ permet d'obtenir des données fiables telles que l'évolution du taux de vide et les vitesses du liquide et de la vapeur dans le GV.

La simulation passe par une étape de mise en équation des phénomènes et caractéristiques physico-chimiques du système considéré. Il s'agit de la modélisation, qui est développée dans ce chapitre. Elle est réalisée à l'échelle système car elle vise à prendre en compte les phénomènes physico-chimiques présents dans plusieurs composants².

Un des intérêts de la simulation dans le cadre du circuit secondaire d'un réacteur à eau légère provient de l'observation de phénomènes dont les explications sont encore peu documentées dans la littérature, à cause de leur nouveauté relative ou d'une perte d'intérêt dans un contexte industriel évolutif. L'utilisation de simulations numériques pertinentes permettrait de comprendre, voire d'améliorer et d'optimiser l'exploitation actuelle du circuit secondaire des REP d'un point de vue de la chimie.

Ce chapitre présente la mise en équations des phénomènes physico-chimiques identifiés dans le chapitre précédent et les hypothèses simplificatrices permettant d'utiliser ces équations. L'évolution des conditions physico-chimiques au sein du circuit est considérée selon une géométrie unidimensionnelle, soit une homogénéité suivant une moyenne surfacique perpendiculaire à l'écoulement. La simplification du circuit et les équations sur la température, la pression, le débit de fluide et le taux de vide sont développées. Le transport des espèces est considéré par la mise en équations de la convection (circulation du fluide transporteur dans le circuit), de la diffusion (mouvements Browniens des particules dissoutes et turbulence de l'écoulement) et de la séquestration. Le logiciel de résolution de la chimie PhreeqC et son extension à haute température PhreeqCEA sont présentés. Les différents modèles d'activité existants pour l'eau et les solutés sont discutés au regard des besoins pour le circuit secondaire. Enfin, ce chapitre fait le bilan des données nécessaires pour résoudre les équations du modèle si une expression analytique idéale existait. Il y a distinction entre les données connues et inamovibles du modèle (géométrie du circuit, matériaux à l'interface du fluide, température appliquée aux différents composants...) et les données à déterminer expérimentalement ou en s'appuyant sur la littérature (données thermodynamiques, espèces stables dans des environnements particuliers...). Les données que

1. Le code CATHARE, développé au Laboratoire de Modélisation et de simulation à l'Echelle Système (LMES) par le CEA depuis 1979 en partenariat avec EDF, Framatome et l'IRSN, est un code de référence à l'échelle système en France pour la thermohydraulique des réacteurs nucléaires. Il est particulièrement utilisé pour des analyses de sûreté et la simulation de scénarios d'incidents. <https://cathare.cea.fr/>

2. À la différence de l'échelle composant, qui se concentre sur un unique composant, et de l'échelle locale, qui s'intéresse uniquement à une partie d'un composant.

ce modèle permet de déterminer sont également listées.

2.1 . Mise en équations des paramètres physico-chimiques du circuit secondaire

Pour obtenir certaines données nécessaires au modèle, un code extérieur a été sollicité. Une simulation 1D du code CATHARE mentionné plus haut (maintenant à sa version 2.1 [101]) est effectuée sur un GV de REP de 900 MWe. Cette simulation fait intervenir côté circuit secondaire le cœur du GV (14 m de haut), un downcomer (9 m de haut) et un sécheur (en oD, non significatif pour le modèle présenté dans cette thèse). Les résultats de cette simulation ont été pris en compte dans la modélisation des paramètres physico-chimiques afin de se rapprocher des conditions réelles.

2.1.1 . Simplification du circuit

La modélisation du circuit secondaire d'un réacteur nucléaire nécessite de simplifier le circuit (cf. Figure 2.1).

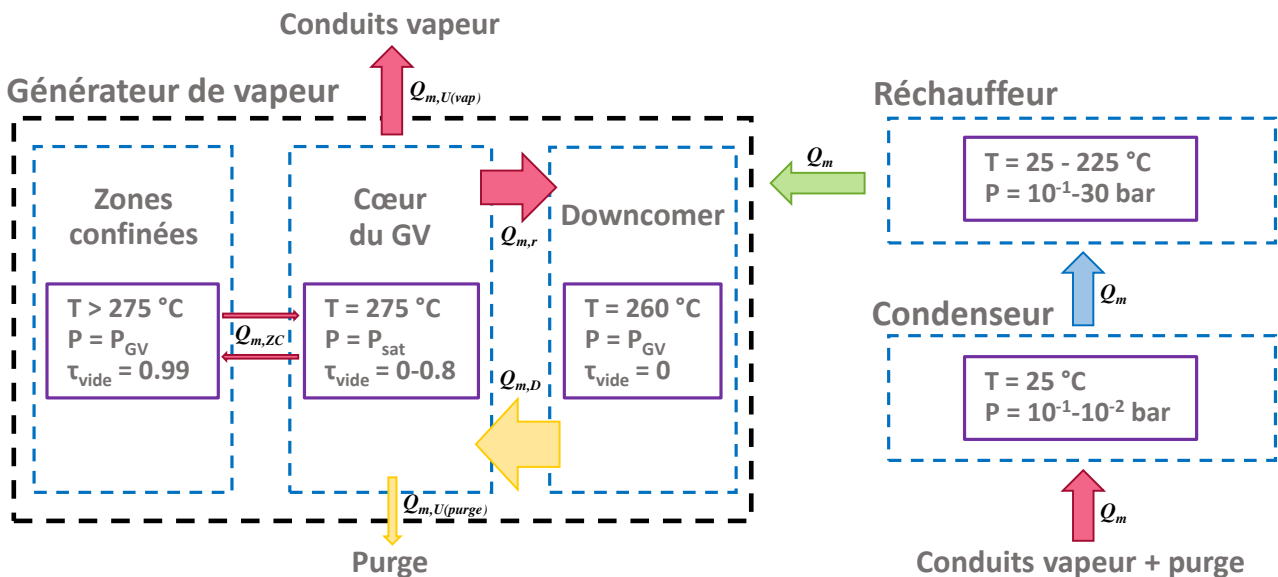


Figure 2.1 – Représentation simplifiée du circuit secondaire d'un REP électrogène. Les conditions de pression, de température et le taux de vide (τ_{vide}) de chaque composant sont indiqués

Il s'agit ici de considérer le circuit comme un ensemble de composants communicants unidimensionnels dont les conditions physico-chimiques sont distinctes. Les composants ont une géométrie simplifiée de sorte que le fluide est considéré comme passant dans des tuyaux de rayon variable r . Les réchauffeurs sont groupés, et le GV est découpé en trois parties : le downcomer, le cœur et les ZC (cf. Figure 1.2 chapitre 1 section 1.2.1.3 et Figure 1.9 chapitre 1 section 1.4.2). Entre le condenseur et le GV, le fluide est liquide. Le conduit vapeur et les turbines ne sont pas inclus dans le modèle car le domaine d'intérêt de la thèse se limite aux zones du circuit où une phase aqueuse existe. Chaque composant possède des équations propres qui régissent les différentes conditions physico-chimiques. Dans la suite de cette étude, les grandeurs et données sont notées avec un indice spécifique au composant

auquel elles sont rattachées : C pour le condenseur, R pour le réchauffeur, GV pour l'ensemble du générateur de vapeur, D pour le downcomer et U pour le cœur (relatif au réseau en U des tubes du GV).

Les variations de la section des tuyaux considérés dues à la dissolution et à la précipitation d'espèces sur les parois sont considérées comme négligeables. Ceci permet de faire l'hypothèse que le volume d'un composant est une donnée d'entrée connue et invariable dans ce modèle.

Pour ce qui est du volume des ZC, il est clair que certaines ZC vont se boucher suite à la précipitation. Mais les nouveaux dépôts sur les tubes, les plaques entretoises et la plaque à tubes forment continuellement de nouvelles ZC. La vitesse à laquelle les zones se bouchent et se reconstituent n'est pas une donnée connue. Il est donc posé comme hypothèse que le volume total des ZC est connu et constant, c'est-à-dire que les ZC se bouchent à la même vitesse que de nouvelles apparaissent.

2.1.2 . Équations de la température et de la pression

Le condenseur et le cœur du GV sont des composants où le fluide est biphasique dans des conditions isobares et isothermes. En effet, puisque le volume est défini, fixer la pression ou la température dans ces environnements fige l'autre grandeur. Le liquide et la vapeur dans ces composants sont donc à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température du composant. L'expression de la pression de vapeur saturante à la température T proposée par l'International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS) [102] est utilisée (cf. équation (2.1)), avec $\theta = 1 - \frac{T}{T^*}$ et $T^* = 647.096$ K.

$$P_{sat}(T) = 22.064 \times 10^6 \exp \left[\frac{T^*}{T} \left(-7.85952 \theta + 1.84408 \theta^{3/2} - 11.7866 \theta^3 + 22.6807 \theta^{7/2} - 15.9619 \theta^4 + 1.80123 \theta^{15/2} \right) \right] \quad (2.1)$$

Dans le réchauffeur, la température est mise en équations suivant une augmentation linéaire depuis la température du condenseur (25 °C) jusqu'à la température d'entrée dans le GV (225 °C).

Le GV dans son ensemble est un environnement isobare. Ainsi, la pression est commune au cœur, au downcomer et aux ZC. En revanche, la température dans chacune de ces parties est différente. Le fluide dans le downcomer est en état monophasique liquide. Sa température est donc inférieure à la température du cœur du GV (moyenne³ de 260 °C). Elle est considérée comme homogène dans l'ensemble du downcomer. Le fluide dans les ZC est majoritairement sous forme de vapeur, seule une petite proportion est liquide à cause de l'élévation de la température d'évaporation due à l'augmentation de la concentration en solutés (cf. Figure 1.10). La température dans cette zone est encadrée par la température du GV en limite basse (environ 275 °C) et par la température du fluide primaire en limite haute (environ⁴ 318 °C). Il n'existe pas de température de référence pour ces zones. Cette grandeur doit être ajustée lors des simulations en accord avec les REX.

3. Valeur issue de la simulation sur le code CATHARE.

4. Valeur extraite de Hetsroni [103].

2.1.3 . Équations du débit, de la porosité effective et du taux de vide

En fonctionnement nominal, le circuit secondaire est un système fermé sans échange de matière avec l'extérieur. Ainsi, il y a conservation du débit massique total du fluide Q_m (débit liquide + débit vapeur) sur une tranche quelconque du circuit. C'est donc le débit employé pour le condenseur et pour le réchauffeur.

En revanche, la recirculation dans le GV par le downcomer fait que le débit massique du fluide est différent localement. Le débit massique entrant et le débit sortant sont égaux, donc $Q_m = Q_{m,U(vap)} + Q_{m,U(purge)}$, respectivement le débit du fluide sur une tranche quelconque, le débit sortant de vapeur et le débit sortant par la purge. En nommant $Q_{m,r}$ le débit de recirculation, c'est-à-dire le débit de liquide sortant des sécheurs vers le downcomer, le débit massique respectivement au downcomer et au cœur du GV s'écrit $Q_{m,D} = Q_{m,r} + Q_m$ et $Q_{m,U} = Q_{m,r} + Q_m - Q_{m,U(purge)}$. Le débit entrant dans les ZC $Q_{m,ZC}$ est égal au débit sortant : la quantité totale de fluide dans les ZC est considérée comme constante en régime permanent.

Dans le cœur du GV, deux caractéristiques doivent être prises en compte : la présence de tuyaux qui encombrant l'écoulement et la présence simultanée de liquide et de vapeur.

Pour la première, les tuyaux diminuent la surface de l'écoulement d'un facteur qui peut être assimilé à une porosité effective $\varphi \in [0 ; 1]$. Dans ce cas, la surface traversée par l'écoulement est φS_U , sachant que la porosité effective est calculée par la formule (2.2), avec N_{tubes} le nombre de tubes dans le cœur⁵, r_{tubes} le rayon des tubes et r_U le rayon du cœur.

$$\varphi = 1 - \frac{2 N_{tubes} \pi r_{tubes}^2}{\pi r_U^2} \quad (2.2)$$

Cette porosité est la même à n'importe quelle hauteur dans le GV car le nombre et le rayon des tuyaux ne varient pas avec la hauteur dans le composant.

Pour la deuxième, le fluide peut être un mélange hétérogène de liquide et de vapeur. Il faut alors introduire la notion de taux de vide.

Le taux de vide τ_{vide} est, dans un mélange de liquide et de gaz, le rapport du volume occupé par le gaz par le volume total du fluide⁶. Il est différent du titre massique, qui est le rapport de la masse du gaz par la masse totale du fluide. Cette grandeur est incontournable dans le cadre de la modélisation physico-chimique du circuit car elle influe sur la vitesse de l'écoulement et l'évolution de la concentration liée à l'évaporation. Dans le condenseur, la condensation de la vapeur n'induit pas la formation de bulles. Le fluide tombant au fond de ce composant est monophasique liquide. Face au manque de données de la littérature sur le taux de vide dans le condenseur, il est considéré dans la suite du modèle comme nul. Dans le GV, la vaporisation progressive du liquide du cœur nécessite de prendre en compte une évolution du taux de vide avec la hauteur.

De nombreuses études existent sur le calcul du taux de vide ou du titre massique dans le GV à l'échelle locale ou globale [104, 105, 106, 107]. Ces études prennent en compte des représentations en 3D, qui ne conviennent pas ici pour le modèle développé.

5. Le facteur 2 dans la formule dû au faisceau en forme de U, ce qui veut dire que chaque tube traverse 2 fois une même section du cœur.

6. Donc $0 \leq \tau_{vide} \leq 1$, sachant que $\tau_{vide} = 0$ correspond à un fluide monophasique liquide, et $\tau_{vide} = 1$ correspond à un fluide monophasique vapeur.

Des simulations réalisées à l'aide du code CATHARE permettent d'obtenir l'évolution du taux de vide dans le cœur du GV (cf. Figure 2.2).

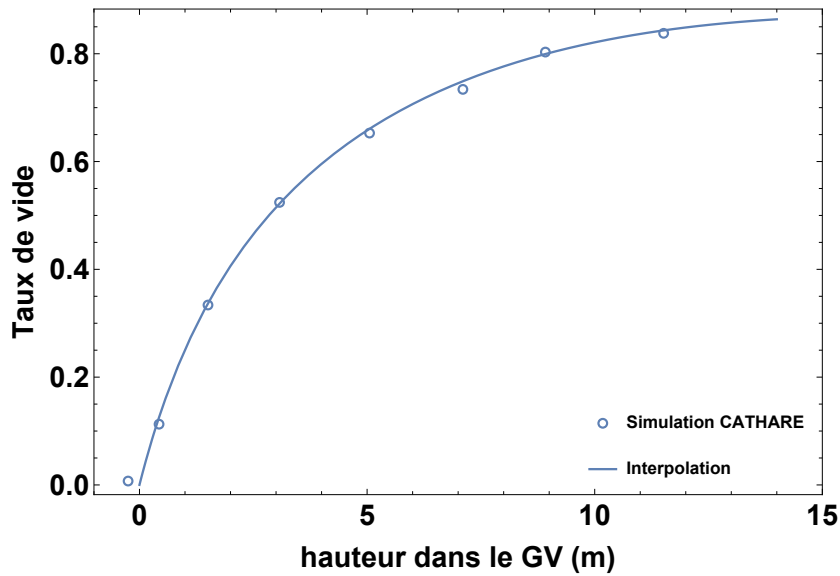


Figure 2.2 – Évolution du taux de vide dans le GV en fonction de la hauteur. Les points sont issus de la simulation avec CATHARE d'un GV de REP de 900 MWe, et la courbe est le résultat de l'interpolation sur ces points dont l'expression est donnée formule (2.3)

Les valeurs du taux de vide sont calculées au centre d'une maille de la simulation. Le point à une hauteur négative correspond au taux de vide simulé pour la maille précédant la première maille du GV. Une loi empirique en fonction de la hauteur dans le GV est alors déduite par interpolation sur les valeurs discrètes de chaque maille. La formule (2.3) obtenue est utilisée dans le modèle pour déduire le taux de vide quelle que soit la hauteur h dans le GV.

$$\tau_{vide}(h) = -0.238 - 0.031 h + 0.56 \ln(1.53 + h) \quad (2.3)$$

La question du transport dans la modélisation d'un écoulement réactif est incontournable. Dans la section 2.2, l'équation qui caractérise le transport est développée. Les paramètres caractéristiques de cette équation tels que la vitesse ou les coefficients de diffusion sont également discutés dans le contexte du circuit secondaire.

2.2 . Développement d'un modèle décrivant le transport dans le circuit secondaire

2.2.1 . L'équation du transport

L'équation en fonction du temps traduisant l'évolution de la concentration d'une espèce dans un fluide en écoulement est appelée équation du transport (2.4).

$$\varphi(1 - \tau_{vide}) \frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\varphi(1 - \tau_{vide}) u C_i) - \nabla \cdot (\varphi(1 - \tau_{vide}) D \nabla C_i) = q_i \quad (2.4)$$

Dans cette Équation aux Dérivées Partielles (EDP), C_i est la molarité de l'espèce i , u le champ de vitesse du fluide transporteur, D le tenseur de diffusion-dispersion et q_i un terme source. Deux types de mouvements sont considérés : la convection ($\nabla \cdot (\varphi(1 - \tau_{vide}) u C_i)$) et la diffusion ($-\nabla \cdot (\varphi(1 - \tau_{vide}) D \nabla C_i)$). Le terme source q_i exprime une augmentation ou diminution de concentration par la consommation et/ou la production de l'espèce i par réaction chimique. Le tenseur de diffusion-dispersion D caractérise l'homogénéisation spatiale en concentration causée par la diffusion. L'ajout du taux de vide τ_{vide} et de la porosité effective φ à l'équation classique du transport permet d'exprimer le transport dans le cœur du GV. Lorsque $\tau_{vide} = 0$ et $\varphi = 1$ (fluide totalement liquide dans un environnement sans obstacles), l'équation classique du transport est retrouvée.

La restriction de l'équation (2.4) à une géométrie unidimensionnelle donne l'équation (2.5).

$$\varphi(1 - \tau_{vide}) \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial (\varphi(1 - \tau_{vide}) u C_i)}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\varphi(1 - \tau_{vide}) D \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) = q_i \quad (2.5)$$

Dans cette équation du transport unidimensionnelle, le champ des vitesses u est la vitesse instantanée du fluide, et donc un vecteur parallèle à l'écoulement principal. Le tenseur D correspond à la contribution des effets de diffusion-dispersion mais peut également, en fonction de la turbulence de l'écoulement, rendre compte des mouvements de fluide dans les directions parallèles à l'écoulement (brassage du fluide lié à la turbulence).

Dans l'ensemble du circuit le fluide circule rapidement et de façon turbulente, c'est-à-dire qu'il forme localement des tourbillons qui le brassent avec plus ou moins d'intensité. La convection, liée au débit du fluide, et la diffusion, liée aux phénomènes dispersifs, sont les deux phénomènes majeurs du transport à prendre en compte dans ce modèle.

2.2.2 . Choix du modèle pour la vitesse de convection

La convection caractérise les mouvements inhérents à la vitesse macroscopique du fluide u . Les vitesses des mouvements de convection sont les seuls paramètres nécessaires à la modélisation de ce phénomène dans le cadre d'un modèle simplifié du circuit secondaire. Elles dépendent notamment de la géométrie des tuyaux dans lesquels le fluide passe, et de la température. Pour calculer les vitesses instantanées (en $m.s^{-1}$), il est possible d'utiliser l'expression (2.6) de relation entre la vitesse du fluide u , son débit massique Q_m , sa masse volumique $\rho(T)$ (dépendante de la température) et la surface⁷ $S = \pi r^2$ traversée par celui-ci.

$$u = \frac{Q_m}{\rho(T) S} \quad (2.6)$$

Dans le condenseur, les réchauffeurs et le downcomer, la masse volumique du fluide est considérée égale à la masse volumique de l'eau liquide pure. En effet, les concentrations des solutés en régime nominal sont assez faibles (limite haute pour les REP d'EDF de l'ordre de la dizaine de $\mu g.kg^{-1}$ [11]) pour ne pas avoir une influence significative sur la masse volumique ($< 0.1\%$). Cette hypothèse n'est cependant pas vérifiée dans les ZC, où les concentrations peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de la $mol.kg^{-1}$. Dans ce cas, il faut prendre en compte

7. Cette écriture de la surface traversée implique que la géométrie du circuit est cylindrique, ce qui est une hypothèse en première approche.

les volumes molaires de toutes les espèces présentes pour le calcul de la masse volumique du fluide.

L'ébullition importante qui se trouve dans le cœur permet de considérer soit que le fluide est un mélange homogène de liquide et de vapeur qui se déplace uniformément (*i.e.* à la même vitesse), soit que le liquide et la vapeur ont des vitesses distinctes (ce qui est le cas en réalité), à la température du GV. Pour l'approche avec un mélange homogène, la masse volumique du mélange ρ_{mel} varie en fonction du taux de vide $\tau_{vide}(h)$ et des masses volumiques respectives du liquide ρ_{liq} et de la vapeur ρ_{vap} selon l'expression (2.7).

$$\rho_{mel}(\tau_{vide}(h), T) = \tau_{vide}(h) \rho_{vap}(T) + (1 - \tau_{vide}(h)) \rho_{liq}(T) \quad (2.7)$$

Les équations de l'IAPWS permettent le calcul de la masse volumique de l'eau à l'aide de la pression et de la température en tout point du circuit. Lorsque le fluide est en environnement biphasique suivant un équilibre liquide-vapeur, la masse volumique ne dépend que de la température. Les expressions (2.8) et (2.9) sont issues des recommandations de l'IAPWS [102], et permettent de calculer respectivement la masse volumique du liquide et de la vapeur sur la ligne de saturation de l'eau à la température T donnée (avec $\theta = 1 - \frac{T}{T^*}$ et $\rho^* = 322 \text{ kg.m}^{-3}$).

$$\rho_{liq}(T) = \rho^* (1 + 1.99274064 \theta^{1/3} + 1.09965342 \theta^{2/3} - 0.510839303 \theta^{5/3} - 1.75493479 \theta^{16/3} - 45.5170352 \theta^{43/3} - 6.74694450 \times 10^5 \theta^{110/3}) \quad (2.8)$$

$$\rho_{vap}(T) = \rho^* \exp(- 2.03150240 \theta^{1/3} - 2.68302940 \theta^{2/3} - 5.38626492 \theta^{4/3} - 17.2991605 \theta^3 - 44.7586581 \theta^{37/6} - 63.9201063 \theta^{71/6}) \quad (2.9)$$

Quelle que soit la température, la masse volumique de la vapeur est plus faible que celle du liquide. Ainsi, au vu des expressions (2.6) et (2.7), lorsque la température est fixée, une augmentation de τ_{vide} entraîne une diminution de ρ_{mel} et donc une augmentation de u . Le fluide accélère avec la hauteur dans le GV.

L'hypothèse de l'uniformité de la vitesse du liquide et de la vapeur dans le GV simplifie les équations mais est discutable. Ainsi, la deuxième approche de l'expression de la vitesse du fluide présentée décorrèle la vitesse du liquide et de la vapeur. Un développement de la conservation du débit dans le GV permet d'écrire la contribution du liquide et de la vapeur selon la formule (2.10).

$$\begin{aligned} Q_m &= Q_{m,liq} + Q_{m,vap} \\ &= u_{liq} \varphi \mathcal{S}_U (1 - \tau_{vide}(h)) \rho_{liq}(T) + u_{vap} \varphi \mathcal{S}_U \tau_{vide}(h) \rho_{vap}(T) \end{aligned} \quad (2.10)$$

En faisant l'hypothèse que les vitesses du liquide et de la vapeur sont décorrélées d'un facteur f dans l'ensemble du GV ($u_{vap} = f u_{liq}$), la conservation du débit s'écrit selon la formule (2.11).

$$Q_m = u_{liq} \varphi \mathcal{S}_U (1 - \tau_{vide}(h)) \rho_{liq}(T) + f u_{liq} \varphi \mathcal{S}_U \tau_{vide}(h) \rho_{vap}(T) \quad (2.11)$$

De cette expression se déduit la vitesse du liquide suivant la formule (2.12).

$$u_{liq}(h, T) = \frac{Q_m}{\varphi S_U \left((1 - \tau_{vide}(h)) \rho_{liq}(T) + f \tau_{vide}(h) \rho_{vap}(T) \right)} \quad (2.12)$$

La détermination du facteur f peut être effectuée empiriquement par exploitation des codes de simulations thermohydrauliques comme GENEPI+⁸ ou CATHARE. Dans ces codes, la vitesse du liquide et de la vapeur sont décorréliées par un modèle Drift-Flux [108]. La Figure 2.3, dont les points sont issus d'une simulation avec CATHARE⁹, permet d'observer qu'au sein du GV des REP électrogènes la vapeur a une vitesse instantanée environ deux fois plus grande que le liquide, donc $f \approx 2$.

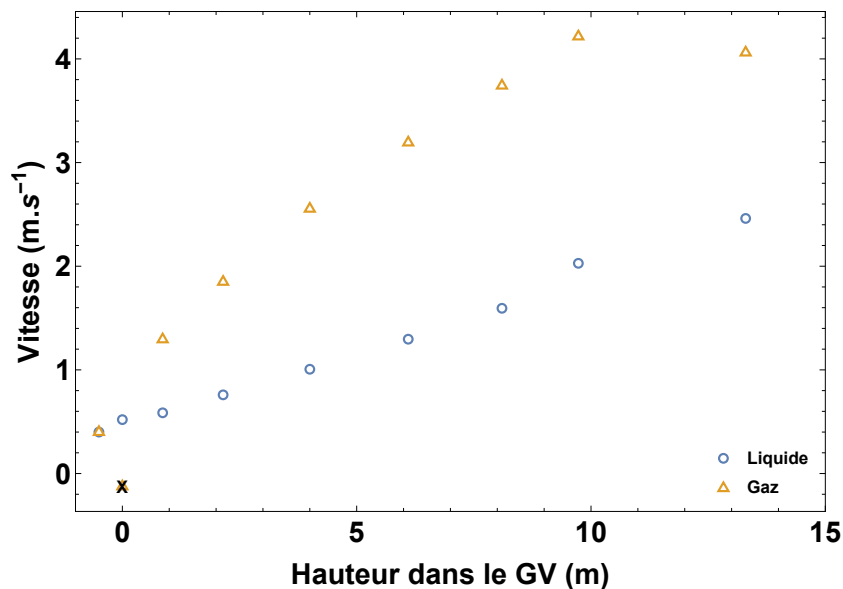


Figure 2.3 – Évolution de la vitesse du liquide et du gaz dans le GV en fonction de la hauteur. Les points sont issus de la simulation avec CATHARE d'un GV de REP de 900 MWe

Lorsque le fluide est en environnement monophasique liquide (réchauffeurs), des formules de l'IAPWS tiennent compte de la pression et de la température avec une plus grande complexité. Cependant dans le cadre de ce modèle il est choisi de négliger la compressibilité de l'eau¹⁰, ce qui permet d'utiliser la formule de la masse volumique biphasique pour le liquide. En effet, dans le contexte du circuit secondaire l'écart relatif entre les deux formulations pour la masse volumique du liquide est systématiquement inférieur à 0.5 %.

8. Code développé au Département de Modélisation des Systèmes et Structures (DM2S) à l'échelle composant pour simuler la thermohydraulique du GV.

9. Contrairement au taux de vide, les vitesses sont calculées à l'interface entre deux mailles. Le point à la hauteur négative correspond à la vitesse calculée entre l'avant dernière maille et la dernière maille avant le GV. La valeur de vitesse négative du gaz pour $h = 0$ m correspond à l'apparition d'une première bulle de gaz, et n'a pas de sens physique ici. Elle est donc ignorée.

10. La compressibilité de l'eau liquide est très faible sauf à des températures très proches de la température du point critique ($T^* = 373.95 \text{ °C} = 647.096 \text{ K}$). Cette étude considère des fluides monophasiques liquides éloignés de plus de 100 °C de T^* , cette hypothèse semble donc raisonnable.

2.2.3 . Choix des modèles de coefficient de diffusion

La diffusion D_{Tot} regroupe l'ensemble des phénomènes non convectifs, tels que la diffusion moléculaire D_{mol} , turbulente D_{turb} ou la dispersion D_{disp} (cf. expression (2.13)).

$$D_{Tot} = D_{mol} + D_{turb} + D_{disp} \quad (2.13)$$

Chacun de ces phénomènes agit à une échelle distincte et peut prédominer en fonction des paramètres de l'écoulement et des conditions physico-chimiques locales. Ces phénomènes sont tous applicables à des solutés, mais le phénomène de diffusion turbulente peut également concerner des particules suffisamment peu denses pour être entraînées par l'écoulement indépendamment de la gravité.

2.2.3.1 . La diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire est le phénomène caractérisant la diffusion d'une espèce dans un solvant avec comme moteur le déplacement aléatoire à l'échelle microscopique des molécules. Elle a lieu lorsqu'il existe un gradient de concentration de soluté non nul (Loi de Fick équation (2.14)), et est indépendante de l'écoulement du solvant.

$$J_i = -\rho D_{mol,i} \nabla C_i \quad (2.14)$$

Dans un environnement aqueux à 25 °C, l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion d'une espèce dissoute est de 10^{-9} à $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [109, 110, 111, 112, 113, 114].

La diffusion moléculaire dépend de la température *via* le coefficient de diffusion propre à chaque espèce. Des expressions générales permettant d'obtenir une valeur approchée de ce coefficient existent, par exemple la loi de Stokes-Einstein [115] qui donne l'expression (2.15).

$$D_{mol,i,aq}(T) = \frac{k_B T}{6\pi \psi(T) r_{0,i}} \quad (2.15)$$

Dans cette loi, la diffusion dépend de la constante de Boltzmann k_B , de la température T , de la viscosité dynamique ψ du solvant et du rayon $r_{0,i}$ du soluté.

Une approximation sphérique du soluté permet d'exprimer $r_{0,i}$ en fonction du volume molaire $V_{mol,i}$ selon l'expression (2.16) avec N_A le nombre d'Avogadro.

$$r_{0,i} = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{V_{mol,i}}{N_A} \right)^{1/3} \quad (2.16)$$

Une expression de la viscosité de l'eau ψ est proposée par l'IAPWS [116] selon les formules (2.17), (2.18) et (2.19) avec la Table 2.1 pour les coefficients.

$$\bar{\psi}(\bar{T}, \bar{\rho}) = \bar{\psi}_0(\bar{T}) \bar{\psi}_1(\bar{T}, \bar{\rho}) \quad (2.17)$$

$$\bar{\psi}_0(\bar{T}) = \frac{100 \sqrt{\bar{T}}}{\sum_{k=0}^3 \frac{\mathcal{H}_k}{\bar{T}^k}} \quad (2.18)$$

$$\bar{\psi}_1(\bar{T}, \bar{\rho}) = \exp \left[\bar{\rho} \sum_{k=0}^5 \left(\frac{1}{\bar{T}} - 1 \right)^k \sum_{l=0}^6 \mathcal{H}_{kl} (\bar{\rho} - 1)^l \right] \quad (2.19)$$

Table 2.1 – Coefficients \mathcal{H}_k et \mathcal{H}_{kl} des expressions (2.18) et (2.19) issus de Hubert et al. [116]. Les coefficients omis sont égaux à 0

k	l	\mathcal{H}_k	\mathcal{H}_{kl}
0	0	1.67752	0.520094
1	0	2.20462	8.50895×10^{-2}
2	0	0.6366564	-1.08374
3	0	-0.241605	-0.289555
0	1		0.222531
1	1		0.999115
2	1		1.88797
3	1		1.26613
5	1		0.120573
0	2		-0.281378
1	2		-0.906851
2	2		-0.772479
3	2		-0.489837
4	2		-0.257040
0	3		0.161913
1	3		0.257399
0	4		-3.25372×10^{-2}
3	4		6.98452×10^{-2}
4	5		8.72102×10^{-3}
3	6		-4.35673×10^{-3}
5	6		-5.93264×10^{-4}

Dans ces équations, $\bar{\psi} = \psi/\psi^*$ est la viscosité adimensionnée, $\bar{T} = T/T^*$ est la température adimensionnée et $\bar{\rho} = \rho/\rho^*$ est la masse volumique adimensionnée, avec $\psi^* = 10^6 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $T^* = 647.096 \text{ K}$ et $\rho^* = 322 \text{ kg.m}^{-3}$.

La loi de Stokes-Einstein est appliquée dans l'hypothèse où les espèces dissoutes ne rencontrent que des molécules de solvant et que leurs mouvements ne sont pas ou peu entravés par celles-ci¹¹. Un ordre de grandeur du coefficient de diffusion peut ainsi être déterminé pour les espèces significativement plus lourdes que l'eau¹².

L'application numérique de cette loi dans l'eau à $T^\circ = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ sur l'ion cuivre $\text{Cu}_{(a)}^{2+}$, de rayon ionique¹³ $r_{0,\text{Cu}^{2+}} = 73 \times 10^{-12} \text{ m}$ [119] donne un coefficient de diffusion de $3.361 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Le coefficient de diffusion moléculaire de $\text{Cu}_{(a)}^{2+}$ dans la base de données de PhreeqC est du même ordre de grandeur ($0.733 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). Dans la littérature, les mesures expérimentales de coefficients de diffusion du cuivre (II) sont obtenues à différentes concentrations, et avec des sels¹⁴ variés (typiquement CuSO_4 ou CuCl_2). Les valeurs pour des concentrations in-

11. Hypothèse des solutions infiniment diluées, qui peut être faite pour des concentrations inférieures à $10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$ [117], et qui correspond bien à la réalité dans la partie libre du circuit (ordre de grandeur 10^{-5} à $10^{-9} \text{ mol.kg}^{-1}$ en fonction des espèces et des conditions physico-chimiques).

12. Typiquement des ions métalliques denses ou des polymères avec une grande masse molaire.

13. Une base de données des rayons ioniques d'espèces communes est disponible dans Marcus [118].

14. Un sel (parfois également appelé électrolyte) est un corps chimique neutre composé d'un ou plusieurs cation(s) et anion(s). Les ions peuvent se dissocier dans un liquide polaire et agir en tant qu'ions indépendants.

férieures à 10^{-2} mol.kg⁻¹ sont données dans la Table 2.2. Au-delà de ces concentrations, la variation du coefficient de diffusion avec la concentration n'est plus négligeable. Il est observé que les valeurs de la littérature, de PhreeqC et de l'application de la loi de Stokes-Einstein sont du même ordre de grandeur pour cette espèce.

Table 2.2 – Coefficients de diffusion moléculaire du cuivre dans l'eau à 25 °C

Sel	Concentration (mol.kg ⁻¹)	$D_{mol,Cu^{2+}}$ ($\times 10^{-9}$ m ² .s ⁻¹)	Référence
CuSO ₄	0	0.850	Emanuel et Olander [120]
CuSO ₄	< 0.002	0.583	Hinatsu et Foulkes [121]
CuSO ₄	0.00269	0.718	Nouly et Leaist [122]
	0.00544	0.694	
CuSO ₄	0	0.735	Quickenden et Jiang [123]
CuCl ₂	0.005	1.235	Ribeiro <i>et al.</i> [124]
	0.008	1.208	
Cu ²⁺	0	0.733	Base PhreeqC.dat
Cu ²⁺	0	3.361	Application numérique expression (2.15)

Aucune valeur à haute température n'a été trouvée dans la littérature. Ainsi il est recommandé par PhreeqC d'appliquer l'expression (2.20) dans le cas où un coefficient est donné à la température T_1 , mais que la température du système est T_2 .

$$D_{mol,i,aq}(T_2) = D_{mol,i,aq}(T_1) \frac{T_2 \psi(T_1)}{T_1 \psi(T_2)} \quad (2.20)$$

Au vu de la proximité entre la valeur calculée, la valeur de PhreeqC et celles de la littérature, le modèle de Stokes-Einstein est choisi pour calculer le coefficient de diffusion moléculaire. En effet, il possède l'avantage de pouvoir être appliqué à toute espèce dont le rayon ionique est connu ou estimable, et ce quelle que soit la température du fluide.

Ce phénomène de diffusion peut également concerner les particules fines entraînées par l'écoulement et peu affectées par la gravité (ordre de grandeur du diamètre de la particule inférieur à la dizaine de micromètres). Ainsi, une expression générale (2.21) du coefficient de diffusion de ces particules est donnée par Prusek [93]; elle est analogue à la loi de Stokes-Einstein, en remplaçant le rayon du soluté par $\frac{d_p}{2}$, le rayon des particules.

$$D_{mol,particule} = \frac{k_B T}{3\pi \psi d_p} \quad (2.21)$$

2.2.3.2 . La dispersion

La dispersion sert à exprimer une évolution de la concentration en soluté dans un écoulement en milieu poreux. Cette notion est particulièrement utile en génie des procédés [125] ou dans le contexte géologique [126]. C'est un des modes de transport privilégiés par PhreeqC, qui l'associe à la diffusion moléculaire pour obtenir une diffusion effective. La dispersivité longitudinale α_D est utilisée pour tenir compte des variations locales du champ de vitesse

du soluté dans la direction de l'écoulement du fluide. Ces variations sont particulièrement importantes dans un milieu poreux, où de nombreux obstacles à l'écoulement vont disperser mécaniquement le fluide, et donc les solutés. Dans un écoulement unidimensionnel, la dispersivité longitudinale est multipliée par la vitesse moyenne u pour former le coefficient de dispersion (cf. formule (2.22)).

$$D_{disp} = \alpha_D u \quad (2.22)$$

Ce genre de transport diffusif intervient seulement si l'écoulement est lent (des exemples dans la littérature [127] l'appliquent à des vitesses de seulement quelques $\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$) ou en environnement restreint (porosité très faible).

Dans la majorité du circuit secondaire, qui est un milieu où l'écoulement est rapide et libre, la dispersion n'a pas lieu d'être. En revanche dans les ZC, et en particulier au sein des dépôts/oxydes au niveau de la plaque à tubes ou des plaques entretoises dans le GV, ce phénomène pourrait devenir significatif. Il n'est pas pris en compte car dans ce modèle la répartition des espèces dans les ZC sont considérées comme uniformes, et les phénomènes de transport internes aux ZC ne sont pas le sujet de l'étude.

2.2.3.3 . La diffusion turbulente

La diffusion turbulente caractérise l'homogénéisation de la concentration en soluté dans le milieu due à l'écoulement turbulent du solvant. L'intensité de la turbulence d'un écoulement est déterminée par le calcul du nombre de Reynolds Re , grandeur adimensionnée définie par l'égalité (2.23), avec ρ la masse volumique du fluide, u la vitesse du fluide, l une longueur caractéristique et ψ la viscosité dynamique du fluide.

$$Re = \frac{\rho u l}{\psi} \quad (2.23)$$

Si $Re \lesssim 2000$, l'écoulement suit un régime laminaire, le fluide glisse sur des plans d'écoulement et ne subit pas de mélange intrinsèque dû à l'écoulement. Si $2000 \lesssim Re \lesssim 4000$, l'écoulement suit un régime transitoire, avec des zones turbulentes et des zones laminaires. Si $Re \gtrsim 4000$, l'écoulement suit un régime turbulent, il y a un brassage intrinsèque du fluide. C'est le cas dans les parties libres du circuit secondaire, où Re peut atteindre plusieurs millions. Par exemple, selon les hypothèses suivantes, réalistes dans le circuit secondaire : pour un tuyau de 1 m de diamètre, avec de l'eau liquide circulant à $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à 25°C , sous une pression de 1 bar, Re est égal à 5.6×10^6 . Ainsi, la diffusion turbulente doit être prise en compte. Son coefficient est compris entre $10^{-2} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ et $1 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Deux façons de le déterminer sont données dans la littérature. La première, consiste à le considérer sur l'ensemble de l'écoulement avec d'importantes approximations (couche d'écoulement aux limites négligée, vitesse moyenne du fluide uniforme dans le tuyau, gradient de pression et de température faibles, etc.). La seconde consiste à l'exprimer selon une loi de variation en fonction de la distance entre la position où la détermination du coefficient est faite et l'introduction ponctuelle du soluté¹⁵. Seule la première méthode est détaillée par la suite et peut être utilisée dans le modèle, car l'introduction de solutés dans le circuit secondaire n'est pas ponctuelle à cause

15. Pour cette deuxième méthode, de nombreuses expressions plus ou moins complexes existent dans la littérature, basées sur des mouvements de fluides allant de l'eau [128, 129, 130, 131] ou de l'air [130, 132] au plasma des étoiles [133].

de la dissolution/précipitation. Ainsi, les principaux modèles du coefficient de diffusion turbulente issus de la littérature sont présentés dans la suite de cette section, et le choix fait pour cette étude est discuté¹⁶.

Taylor [134] détermine l'expression (2.24) avec les hypothèses que la vitesse moyenne est constante dans un tuyau et que la couche limite d'écoulement est négligeable au vu de la turbulence importante de l'écoulement.

$$D_{turb} = 10.1 r u \sqrt{\frac{F}{2}} \quad (2.24)$$

Son expression pour le coefficient de diffusion turbulente dans un tube est toujours une référence dans le monde de la thermohydraulique pour des écoulements très turbulents ($Re \gtrsim 20000$). Ce coefficient est calculé en fonction du rayon du tube r , de la vitesse moyenne de l'écoulement u et du facteur de friction de Fanning F . Ce dernier dépend de Re et peut être déterminé par la résolution de l'équation (2.25) donnée par Goldstein [135] avec l'hypothèse que le tuyau possède une surface lisse.

$$\frac{1}{\sqrt{F}} = -0.4 + 4.0 \log(Re) + 2.0 \log(F) \quad (2.25)$$

Une expression analytique simple de F n'existe pas, il faut utiliser la fonction de Lambert W , qui est une fonction solution de l'équation (2.26) pour $x \geq -\frac{1}{e}$ (avec $e = \exp(1)$).

$$W(x) \exp(W(x)) = x \quad (2.26)$$

Cette fonction est multiévaluée à 2 branches pour $x \geq -\frac{1}{e}$, et unique pour $x \geq 0$. Dans le cadre de la thèse $x = Re \geq 0$, d'où une solution unique. L'expression (2.27) est obtenue analytiquement dans l'Encadré 2.1.

$$F(Re) = \frac{\ln(10)^2}{16 \left(W \left(10^{-0.1} \frac{\ln(10)}{4} Re \right) \right)^2} \quad (2.27)$$

Un modèle de viscosité dynamique turbulente ψ_{turb} est proposé par Schlichting [136] selon l'expression (2.33). Elle est fonction du rayon du tube r , de la vitesse moyenne de l'écoulement u , de la masse volumique du fluide ρ et d'une constante adimensionnée α_S .

$$\psi_{turb} = \alpha_S r u \rho \quad (2.33)$$

Il permet d'obtenir un coefficient de diffusion turbulente simplement calculable dans le circuit secondaire selon l'expression (2.34).

$$D_{turb} = \frac{\psi_{turb}}{\rho} = \alpha_S r u \quad (2.34)$$

16. Les modèles non utilisés sont applicables dans des modélisations plus restreintes (uniquement le GV par exemple), des domaines de Re plus faibles (écoulement moins turbulent) ou la prise en compte de particules, qui ne sont pas considérées ici.

Encadré 2.1 - Démonstration de la formule de friction de Fanning

Le logarithme népérien de la définition de la fonction de Lambert équation (2.26) permet d'obtenir l'égalité (2.28).

$$W(x) + \ln(W(x)) = \ln(x) \quad (2.28)$$

Il faut ensuite développer l'expression (2.25) de sorte à pouvoir identifier un à un les coefficients. À l'aide du changement de variable $Y = \frac{1}{\sqrt{F}}$ et du passage du logarithme en base 10 au logarithme népérien dans la formule (2.25), l'expression (2.29) est obtenue.

$$\begin{aligned} Y &= -0.4 + \frac{4}{\ln(10)} \ln(Re) - \frac{4}{\ln(10)} \ln(Y) \\ \Leftrightarrow \frac{\ln(10)}{4} Y &= -0.1 \ln(10) + \ln(Re) - \ln(Y) \end{aligned} \quad (2.29)$$

Le passage de $\ln(Y)$ de l'autre côté de l'égalité et l'ajout de $\ln\left(\frac{\ln(10)}{4}\right)$ de chaque côté permet d'écrire l'expression (2.30).

$$\begin{aligned} \frac{\ln(10)}{4} Y + \ln(Y) + \ln\left(\frac{\ln(10)}{4}\right) &= \ln(10^{-0.1}) + \ln(Re) + \ln\left(\frac{\ln(10)}{4}\right) \\ \Leftrightarrow \frac{\ln(10)}{4} Y + \ln\left(\frac{\ln(10)}{4} Y\right) &= \ln\left(10^{-0.1} \frac{\ln(10)}{4} Re\right) \end{aligned} \quad (2.30)$$

La comparaison des expressions (2.30) et (2.28) permet d'identifier les coefficients selon les formules dans le système (2.31), d'où l'expression de Y selon la formule (2.32).

$$\begin{cases} W = \frac{\ln(10)}{4} Y \\ x = 10^{-0.1} \frac{\ln(10)}{4} Re \end{cases} \quad (2.31)$$

$$Y = \frac{4}{\ln(10)} W \left(10^{-0.1} \frac{\ln(10)}{4} Re \right) \quad (2.32)$$

Le retour à la fonction initiale F permet d'obtenir l'expression (2.27).

L'expression de ce coefficient de diffusion turbulente est similaire au coefficient de Taylor par la présence du rayon r et de la vitesse du fluide u . En effet, en posant $\alpha_S = 10.1 \sqrt{\frac{F}{2}}$, l'expression de Taylor est retrouvée. Ce modèle est utilisé dans des codes de thermohydraulique établis comme GENEPI+ [137]. La constante α_S est fixée à 0.047 [138], qui est une valeur adaptée à l'écoulement biphasique dans les GV des REP électrogènes que le code GENEPI+ permet de simuler.

Une comparaison est faite entre le modèle de Schlichting et le modèle de Taylor dans la Figure 2.4. La géométrie et les conditions physico-chimiques utilisées sont représentatives du GV : $T = 273 \text{ °C}$, $Q_{m,U} = 2 \times 10^3 \text{ kg.s}^{-1}$, $r = 1.75 \text{ m}$. Les équations sur le comportement de la vitesse du liquide en fonction du taux de vide avec décorrélation liquide/vapeur (2.12), de la viscosité (2.17) et de Re (2.23) exposées précédemment sont appliquées.

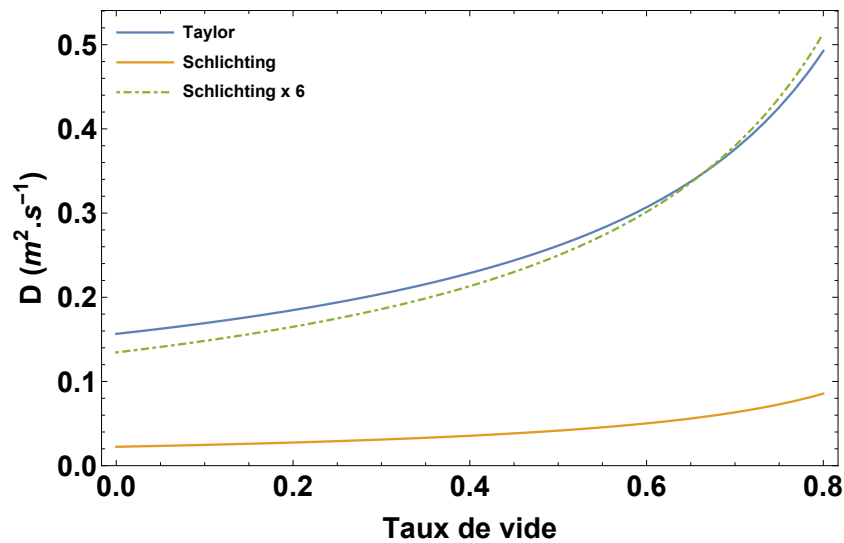


Figure 2.4 – Évolution du coefficient de diffusion calculé dans le GV selon le modèle de Schlichting [136] ou de Taylor [134] en fonction du taux de vide τ_{vide} . La courbe en pointillés correspond au modèle de Schlichting multiplié par un facteur 6 arbitraire afin de le comparer à celui de Taylor

Il est remarqué que les évolutions sont très similaires, et qu'un facteur 6 environ sépare les deux modèles. Cet écart provient du calcul de Re pour le modèle de Taylor, sachant que la présence des tubes du GV n'a pas été prise en compte dans ce calcul (longueur caractéristique plus faible et vitesse du fluide différente). Malgré cette approximation, les deux modèles renvoient des valeurs dans des ordres de grandeur proches. Cependant, le coefficient α_S du modèle de Schlichting est spécifiquement adapté à l'écoulement biphasique du GV, et n'a pas été testé pour les écoulements monophasiques du reste du circuit secondaire. Il est donc préférable d'appliquer le modèle de Taylor à celui de Schlichting sur l'ensemble du circuit.

Le coefficient de diffusion turbulente peut également être déterminé de façon empirique avec des paramètres physiques caractérisant un écoulement turbulent (dimensions, vitesse

d'écoulement, Re , facteur de friction de Fanning/Darcy-Weisbach). C'est par exemple le cas de Sattar [139], Najafzadeh [140] ou Saberi-Movahed [141]. Sattar [139] fournit une expression simple (cf. formule (2.35)) mais dont la façon d'utiliser les variables r , Re et F n'a pas de signification physique et conduit à des problèmes de dimension.

$$D_{turb} = \frac{3.3 r^{-3.64r}}{Re F} \quad (2.35)$$

L'auteur précise juste que chaque grandeur est en unité du Système International (SI). Les expressions des autres auteurs sont plus complexes et non développées dans cette étude. L'ensemble des modèles empiriques évoqués ont utilisé une intelligence artificielle (Group Method Data Handling ou GMDH) afin de déterminer leur expression de D_{turb}^* (coefficient adimensionné en le divisant par le produit de la vitesse et du rayon (ur)). L'objectif des auteurs était de se conformer à des points expérimentaux dans un domaine étendu à des Re plus faibles que ceux de Taylor. La gamme de Re pour Sattar [139] est $2300 \lesssim Re \lesssim 10^4$, et pour les deux autres $900 \lesssim Re \lesssim 5 \times 10^5$.

Comme pour la diffusion moléculaire, il est également possible d'exprimer un coefficient de diffusion turbulente pour des particules emportées par l'écoulement. L'expression (2.36) avec dépendance à de nombreux paramètres de l'écoulement est retrouvée chez Pascal-Ribot *et al.* [142].

$$D_{turb} = \frac{\nu_{tp}}{Sc_{tp}} \quad (2.36)$$

Elle fait intervenir une viscosité cinématique effective ν_{tp} , le nombre de Schmidt Sc_{tp} (ajusté sur des données expérimentales comme dans Chen et Wood [143]), et un modèle $k - \varepsilon$ afin de déterminer une viscosité turbulente ν_{tc} .

Les dépendances de chaque grandeur à des paramètres de l'écoulement sont données par les expressions (2.37) à (2.44) issues de Pascal-Ribot *et al.* [142] et de Basse [144, 145]. Ces dépendances sont obtenues à partir du modèle $k - \varepsilon$.

$$\frac{\nu_{tp}}{\nu_{tc}} = \frac{1}{1 + \frac{t_p}{t_t}} \quad (2.37) \quad \nu_{tc} = 0.09 \frac{\rho k^2}{\varepsilon} \quad (2.38)$$

$$\varepsilon = \frac{k^{\frac{3}{2}}}{2r} \quad (2.39) \quad k = \frac{3}{2} (uI)^2 \quad (2.40)$$

$$I_{centre\ tuyau\ lisse} = 0.0550 \times Re^{-0.0407} \quad (2.41) \quad I_{paroi\ tuyau\ lisse} = 0.317 \times Re^{-0.110} \quad (2.42)$$

$$t_t = 0.165 \frac{k}{\varepsilon} \quad (2.43) \quad t_p = \frac{\rho_p d_p^2}{18\psi} \quad (2.44)$$

Dans ce modèle, t_p est le temps de relaxation de Stokes des particules, t_t est l'échelle de temps des tourbillons, k est proportionnel à l'énergie cinétique du débit moyen, ε est le taux de dissipation moyen, r est le rayon du tuyau contenant l'écoulement, I est l'intensité turbulente du fluide déterminée au centre du tuyau ou sur les parois, d_p est le diamètre des particules, ψ est la viscosité dynamique du fluide et ρ_p est la masse volumique de particules dans le fluide.

Ce modèle suppose la présence de particules solides entraînées par le fluide. Or, dans une optique de simplification du modèle, la précipitation de solutés est considérée en première approche uniquement sur les parois, sans création de particules ni modification du volume libre. Ainsi, le modèle de Pascal-Ribot n'est pas considéré dans la mise en équations de la thèse dans un premier temps.

2.2.3.4 . Conclusion sur les coefficients de diffusion

Les choix des équations pour le modèle de la thèse sont décrits et justifiés ci-après.

La diffusion moléculaire est significative dans des environnements où le brassage du fluide est faible. Dans le contexte de la thèse c'est au niveau des ZC, où des phénomènes de séquestration prennent place, que la diffusion moléculaire voit son importance grandir par rapport à la dispersion et la diffusion turbulente. Elle peut en effet être utile pour caractériser un retour diffusif de matière depuis les ZC vers le cœur du GV dans le cas d'une déséquestration. Lorsque ce phénomène est pris en compte, ce qui n'est pas le cas dans ces travaux, le modèle de Stokes-Einstein pourrait être pertinent afin de calculer un ordre de grandeur du coefficient de diffusion moléculaire de chaque espèce à toute température.

Concernant la diffusion turbulente, en première approche ce sont les modèles de Schlichting et de Taylor qui sont privilégiés car simples et applicables pour Re très élevé. En effet, au vu des paramètres géométriques et physico-chimiques du circuit secondaire le nombre de Reynolds peut atteindre plusieurs centaines de milliers, voire plusieurs millions. En revanche, en raison de l'application spécifique au GV du modèle de Schlichting, il est préférable d'appliquer le modèle de Taylor, utilisable dans l'ensemble du circuit.

Le transport de matière du cœur du GV vers les ZC ne suit pas les mêmes équations que les transports convectifs et diffusifs présentés précédemment. En effet, les paramètres géométriques de ces zones, les conditions thermohydrauliques et leur répartition dans le GV doivent être pris en compte pour la description de la séquestration.

2.2.4 . Choix du modèle pour le transport vers les zones confinées

Le moteur de l'apport de fluide dans une ZC est l'évaporation continue de liquide déjà présent et la conservation de la masse d'eau dans la ZC. Il existe dans la littérature plusieurs façons de modéliser le transport depuis le cœur du GV vers une ZC, selon une expression diffusive ou convective.

Dans Haq *et al.* [146], le transport est décrit comme un phénomène diffusif selon une géométrie 2D. Il s'agit de calculer un gradient de pression avec l'équation de Darcy afin de déterminer la direction du déplacement du fluide dans la ZC. Dans le contexte de la présente étude, cette description n'est pas adéquate à cause de la géométrie bidimensionnelle employée.

La séquestration peut également être considérée comme un transport convectif du fluide depuis le cœur du GV vers les ZC en passant par les pores du dépôt. Dans les modèles qui utilisent cette description, la surface par laquelle le fluide peut être séquestré est la totalité de la surface des tubes (S_{tubes}) moins la surface totale des cheminées des ZC. Le schéma de la Figure 2.5, issu de Pan *et al.* [147], illustre ce transport convectif par le dépôt poreux.

L'étude de Pan *et al.* [147, 148] propose l'expression (2.45) pour déterminer la vitesse instantanée du liquide entrant dans le dépôt poreux vers une ZC, avec l'hypothèse que la totalité

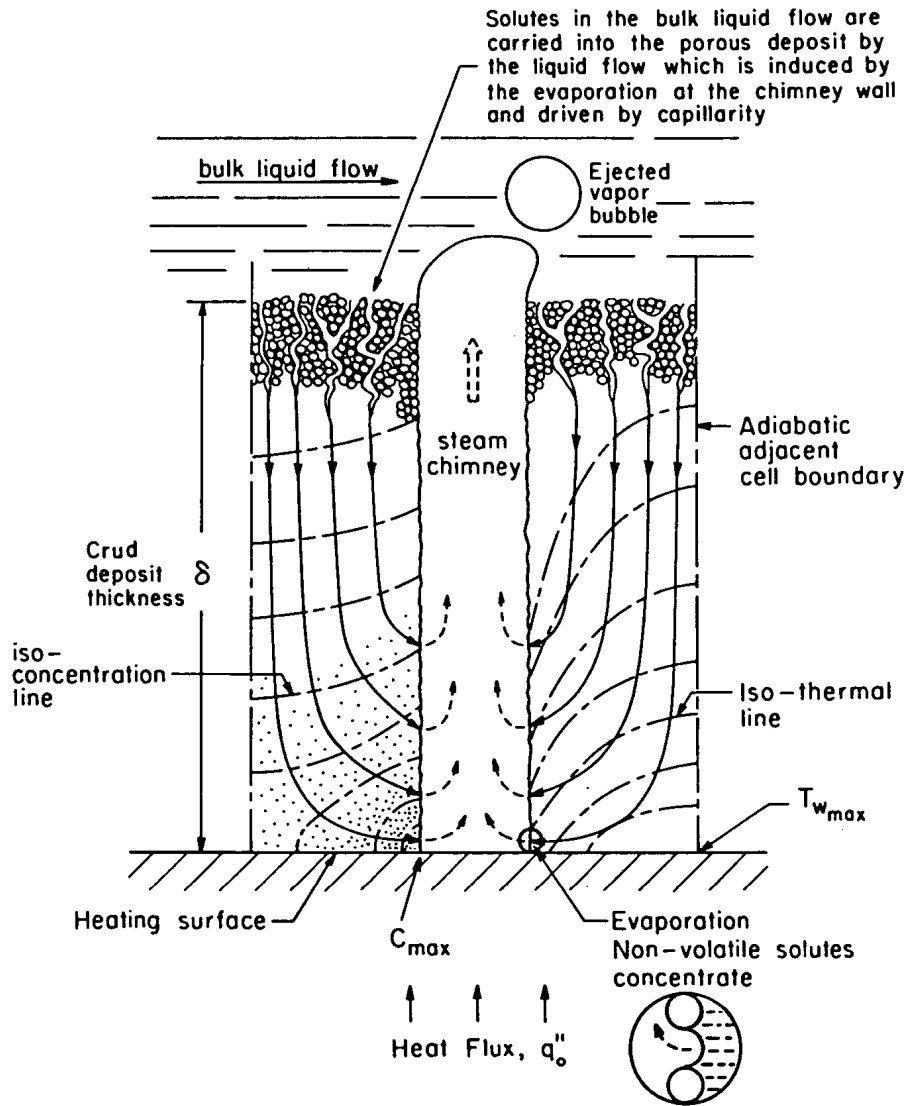


Figure 2.5 – Schéma d'une ZC dans laquelle a lieu le phénomène de séquestration, issu de Pan et al. [147]. Le liquide entre par les pores autour de la cheminée par capillarité et différentiel de pression lié à l'évaporation, puis une partie s'évapore et l'autre se concentre en atteignant la cheminée centrale

du flux thermique imposé par la différence de température entre le circuit primaire et le circuit secondaire q''_0 sert à évaporer le fluide entrant dans la ZC.

$$u_{ZC} = \frac{q''_0}{\rho_{liq}(T_U) H_v(T_{ZC}) (1 - (\pi r_{ZC}^2 d_{ZC}))} \quad (2.45)$$

Cette formule est proposée dans le contexte du circuit primaire, mais est applicable au circuit secondaire car il s'agit du même phénomène physique. Dans l'expression, la masse volumique du liquide du cœur est connue car la température du fluide dans le cœur T_U est constante. Le flux thermique q''_0 , le rayon d'une ZC (r_{ZC}) et la densité surfacique des ZC (d_{ZC})

sont des données du modèle disponibles dans la littérature. L'enthalpie de vaporisation de la solution dans la ZC dépend de la température et de la concentration en polluants. L'expression complète en fonction de l'enthalpie de vaporisation de l'eau pure et de la variation d'activité de l'eau est donnée dans l'étude de Henshaw *et al.* [96]. Dans la thèse, le choix est fait de négliger l'effet des polluants sur l'enthalpie de vaporisation ($H_v = H_v^0$). Ce choix permet de considérer une vitesse de séquestration constante au cours du temps, ce qui diminue la complexité de la simulation numérique. Cette hypothèse est très conséquente, car elle signifie qu'il n'y a pas d'évolution de la séquestration due à l'augmentation de concentration en polluants dans la ZC. La formule (2.46) est l'expression empirique de l'enthalpie de vaporisation de l'eau pure¹⁷ déterminée par Torquato et Stell [149] de 273.15 K à 647.096 K, avec $\theta = 1 - \frac{T}{T^*}$.

$$H_v^0(T) = 2.059 \times 10^6 \theta^{1/3} + 6.606 \times 10^6 \theta^{5/6} + 7.694 \times 10^6 \theta^{29/24} - 11.318 \times 10^6 \theta - 4.284 \times 10^6 \theta^2 + 2.599 \times 10^6 \theta^3 \quad (2.46)$$

Le flux thermique du circuit primaire vers le circuit secondaire est donné dans la thèse de Dupuy [17] dans une gamme de 10 kW.m^{-2} à 700 kW.m^{-2} en fonctionnement nominal. Jeon *et al.* a également conduit une étude expérimentale [150] sur le dépôt de magnétite dans l'environnement physico-chimique du circuit secondaire, et utilise un flux thermique de 300 kW.m^{-2} pour simuler un tube du GV.

Une étude à l'échelle microscopique de la surface des dépôts de magnétite sur les tubes d'un GV de REP [34] permet d'identifier certaines caractéristiques des ZC peu disponibles dans la littérature dans le contexte du circuit secondaire, notamment le rayon et la densité surfacique des ZC. Ces données existent dans la littérature pour le circuit primaire (rayon de $2.5 \mu\text{m}$, densité surfacique de 3×10^9 à 5×10^9 cheminées par mm^2 [147, 148, 96]), mais pas pour le circuit secondaire. Le rayon des cheminées correspondant à des ZC du circuit secondaire est donc estimé à $2.5 \mu\text{m}$ en se basant sur les observations de Jeon *et al.* [34]. Cette même étude ne donne pas de valeur pour d_{ZC} , mais une méthode pour obtenir une valeur approchée de cette grandeur existe. Celle-ci consiste à calculer une valeur moyenne à partir d'images de dépôts. Une des photos de l'étude présente une observation rapprochée de cheminées dans le dépôt (cf. Figure 2.6).

L'auteur a entouré les pores observés, dont les dimensions correspondent à des cheminées caractéristiques des ZC. Comme l'échelle est donnée, les dimensions de l'image permettent de calculer que la densité surfacique des ZC est $4 \times 10^7 \text{ m}^2$. Ce résultat est plus petit de deux ordres de grandeur par rapport à la densité surfacique des ZC du circuit primaire, ce qui peut s'expliquer par la différence importante des conditions physico-chimiques des deux circuits (température, pression, matériaux, débit du liquide, environnement monophasique pour le primaire et biphasique pour le secondaire, conditionnement chimique, *etc.*).

L'application numérique de l'expression (2.45) pour une température du fluide du GV de $275 \text{ }^\circ\text{C}$ et une température de la ZC de $285 \text{ }^\circ\text{C}$ avec $q_0'' = 300 \text{ kW.m}^{-2}$ et le rayon et la densité surfacique des ZC cités plus haut donne une vitesse instantanée $u_{ZC} = 2.83 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$. Cette valeur est plus basse d'un ordre de grandeur par rapport à la valeur calculée par Pan *et*

17. Cette grandeur est habituellement exprimée en J.mol^{-1} , mais pour son utilisation dans l'expression (2.45) la formule présentée exprime l'enthalpie en J.kg^{-1} . Pour passer d'une unité à l'autre, il suffit de multiplier ou diviser par la masse molaire de l'eau $M(\text{H}_2\text{O})$.

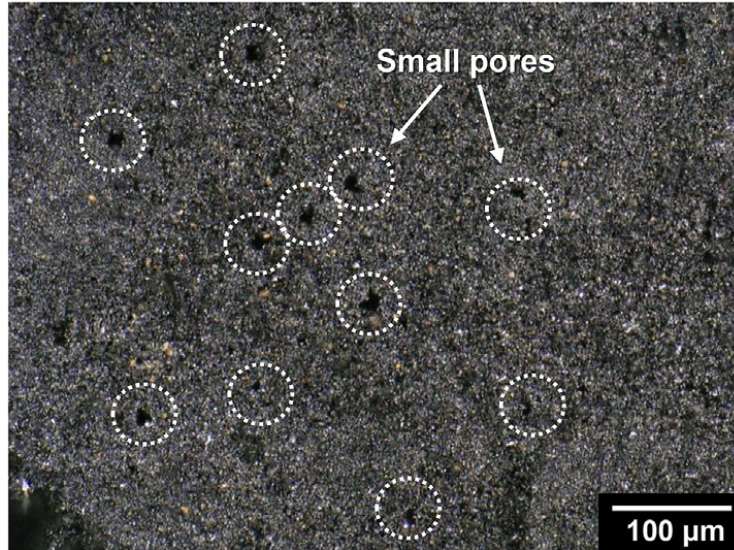


Figure 2.6 – Micrographie optique d'un dépôt de magnétite sur les tubes du GV, issue de Jeon *et al.* [34], à partir de laquelle une densité moyenne de ZC est calculée

al. [147]. Cette différence s'explique par une densité du liquide plus faible dans les conditions du circuit primaire (plus haute température) et un flux thermique du combustible vers le milieu primaire (estimé à 1 MW.m^{-2}) plus élevé que celui du fluide primaire vers le fluide secondaire.

Un autre modèle, développé par Cohen [151] puis repris par Henshaw *et al.* [96], sert à calculer une vitesse de convection spécifique dans le dépôt poreux autour d'une ZC en fonction de la position dans le dépôt par rapport au tube. Le modèle permet de décrire à la fois le transport de la chaleur et des solutés dans les ZC, mais seul le transport de soluté est présenté dans la suite. La formule (2.47) exprime la vitesse de convection du liquide u_{ZC} à travers la couche poreuse à la température T par un bilan de flux entrant (liquide) et sortant (vapeur).

$$\frac{d(\rho_{liq}(T) u_{ZC})}{dx} + \frac{2\pi r_{ZC} d_{ZC}}{1 - (\pi r_{ZC}^2 d_{ZC})} \frac{h_e(T_{sat})}{H_v(T_{sat})} (T - T_{sat}) = 0 \quad (2.47)$$

Cette expression s'écrit en fonction de r_{ZC} le rayon d'une ZC, d_{ZC} la densité surfacique des ZC, h_e le coefficient de transfert thermique d'évaporation, H_v l'enthalpie de vaporisation du mélange d'eau et de polluants et T_{sat} la température de saturation de la ZC. Les paramètres r_{ZC} , d_{ZC} , T_{sat} et l'épaisseur du dépôt δ sont spécifiques à une ZC, mais dans le cas de cette étude sont généralisés à l'ensemble des ZC dans le GV. Ces grandeurs étant des données d'entrée, la condition aux limites $u_{ZC} = 0$ au fond de la ZC permet d'obtenir une unique solution en fonction de la distance avec le fond de la ZC, $x \in [0; \delta]$. De même que pour la formule de Pan *et al.* [147], l'intérêt de cette équation pour la modélisation présentée dans la thèse est de calculer la vitesse u_{ZC} à l'interface du cœur du GV et du dépôt poreux ($x = \delta$, $T = T_U$), et de considérer la zone confinée comme un milieu uniforme à la température $T_{sat} = T_{ZC}$. Comme aucune grandeur ne dépend de la position dans la ZC selon l'hypothèse

faite dans la présente étude, l'intégration de l'équation (2.47) du tube ($x = 0$) à l'interface ($x = \delta$) puis sa simplification permet d'écrire l'expression (2.48).

$$u_{ZC}(\delta) = \frac{2\pi r_{ZC} d_{ZC} \delta}{\rho_{liq}(T_U) (1 - (\pi r_{ZC}^2 d_{ZC}))} \frac{h_e(T_{ZC})}{H_v(T_{ZC})} (T_{ZC} - T_U) \quad (2.48)$$

L'expression du coefficient de transfert thermique d'évaporation est donnée par Pan *et al.* [147] selon la formule (2.49)¹⁸.

$$h_e(T) = \frac{2 \hat{\sigma}(T)}{2 - \hat{\sigma}(T)} \sqrt{\frac{M(H_2O)}{2\pi R}} \frac{H_v^2}{T^{3/2} M(H_2O) \left(\frac{1}{\rho_{vap}(T)} - \frac{1}{\rho_{liq}(T)} \right)} \quad (2.49)$$

Cette expression est directement dérivée du modèle de Schrage [152] pour la détermination d'un débit d'évaporation. Le coefficient de correction $\hat{\sigma}$ dépend de la température selon l'expression (2.50)¹⁹ déterminée empiriquement par Chandra et Koblinski [153].

$$\hat{\sigma}(T) = 0.73 + 2.15 \times 10^{-3} T - 4.16 \times 10^{-6} T^2 \quad (2.50)$$

L'épaisseur du dépôt de magnétite est indiquée à $120 \mu\text{m}$ par Jeon *et al.* [34]. L'application numérique de l'expression (2.48) pour $T_U = 275 \text{ °C}$ et $T_{ZC} = 285 \text{ °C}$, avec l'épaisseur du dépôt, le rayon et la densité surfacique des ZC cités plus haut donne une vitesse instantanée $u_{ZC} = 1.24 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$. Cette vitesse est similaire à la vitesse obtenue par Pan *et al.* [147], et donc supérieure d'un ordre de grandeur à celle obtenue par la formule (2.45).

Le modèle de vitesse choisi dans le cadre de la présente thèse est celui présenté par Pan *et al.* [147] car plus simple que le modèle de Cohen [151] et sans conjecture sur les unités des coefficients. Le modèle de Pan est également applicable quelle que soit l'épaisseur du dépôt, sachant que ce dernier croît avec le temps. Le modèle de Cohen serait plus adapté dans le cadre d'une modélisation détaillée des ZC, avec prise en compte de la variation de température au sein de la ZC et du mouvement du fluide au travers du dépôt poreux, à condition de s'assurer des unités des coefficients employés.

Les calculs de chimie, en particulier la détermination des concentrations à l'équilibre de chaque espèce dans le circuit secondaire est effectuée par PhreeqCEA. Ce logiciel est basé sur PhreeqC, et a été développé par le CEA pour permettre une utilisation à haute température. La section suivante donne une description du logiciel PhreeqC, et les équations permettant son utilisation à haute température.

18. Une analyse dimensionnelle des expressions (2.48) et (2.49) permet de constater une incohérence des unités dans ces formules. Les auteurs n'ayant pas relevé ce problème, pour l'utilisation de cette formule il est conjecturé que l'ensemble des grandeurs sont exprimées en unités SI. Il est possible que des facteurs multiplicateurs égaux à 1 en unités adéquates aient été omis, ainsi ce modèle est utilisé avec prudence.

19. Cette expression, contrairement aux deux précédentes, admet des coefficients dont les unités sont adéquates pour satisfaire la cohérence dimensionnelle.

2.3 . Chimie et numérique

Numériquement, il existe de nombreux logiciels capables de résoudre la chimie d'un système : PhreeqC²⁰, MULTEQ (Alexander et Luu [154]), COMSOL²¹, PHT3D²², Crunchflow²³, etc.

Le choix du logiciel a en particulier reposé sur l'utilisation d'un logiciel libre, dont le code peut être modifié ou amélioré si besoin. Les caractéristiques finales demandées au logiciel sont les suivantes :

- la base des données thermodynamiques doit être accessible et modifiable (ajout ou suppression de certaines espèces, utilisation des données thermodynamiques mises en cohérence);
- les interfaces solide/liquide et liquide/vapeur doivent être prises en compte;
- le logiciel doit déterminer les constantes d'équilibres de réactions acido-basiques, oxydo-réductrices, de dissolution/précipitation et de complexation dans le domaine exploré (T, P);
- en plus des équilibres thermodynamiques, des cinétiques de réactions doivent pouvoir être appliquées;
- les paramètres tels que le pH, le potentiel d'oxydoréduction, la pression et la température doivent pouvoir être fixés ou variables selon le besoin;
- les solutions solides doivent être prises en compte;
- en cas d'utilisation de la partie transport fournie avec le logiciel, le transport de matière peut être unidimensionnel;
- une interface entre un code de transport externe et le logiciel doit pouvoir être facilement mise en place et avec des temps de communication faibles (chaînage).

Selon ces critères, dans le cadre de la thèse, le logiciel PhreeqC et plus particulièrement son extension en PhreeqCEA ont été choisis. En effet cette extension a été adaptée pour l'application à des températures plus élevées²⁴ pouvant aller jusqu'au point critique de l'eau ($T^* = 373.95$ °C) et pour réaliser des calculs en série de façon automatisée.

2.3.1 . Le code PhreeqC

Le logiciel PhreeqC a été initialement développé par D. Parkhurst et T. Appelo sous la supervision du U. S. Geological Survey (USGS) pour résoudre la chimie dans des applications géochimiques. C'est un logiciel libre téléchargeable sur n'importe quel système d'exploitation. Il est utilisé dans le cadre de la résolution d'équilibres chimiques solide-liquide-gaz, d'où son nom pH-Redox-Equilibrium. Le code de ce logiciel était initialement écrit en Fortran et s'appelait alors PhreeqE, mais il a été réécrit en C/C++ et amélioré par ses créateurs [155, 156], jusqu'à atteindre la version 3.7.3 et changer de nom en PhreeqC. Il propose aussi un code de transport réactif simple et unidimensionnel, et peut être étendu à de nombreux autres domaines exploitant des conditions similaires. Cependant, comme précisé précédemment,

20. <https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>

21. <https://www.comsol.fr/>

22. <http://www.pht3d.org/>

23. <https://csteefel.com/CrunchFlowIntroduction.html>

24. La température doit pouvoir s'élever jusqu'à 280 °C afin de prendre en compte l'ensemble de l'intervalle de température du GV. Des températures pouvant s'élever jusqu'à 350 °C sont souhaitables, car dans certains cas il est possible d'être en état de surchauffe (ZC avec phénomène de séquestration, situation incidentelle...).

le transport de PhreeqC n'est pas adapté au circuit secondaire en raison des vitesses des fluides. Dans un contexte géologique, les écoulements sont lents car l'eau passe par des milieux solides rocheux poreux (phénomènes de dispersion et de diffusion moléculaire importants). Dans le contexte du circuit secondaire, la vitesse de l'écoulement est rapide car le débit est très élevé (phénomène de diffusion turbulente important).

Le calcul de la spéciation se base sur les lois d'équilibre thermodynamique et sur les lois cinétiques des réactions que le logiciel a à sa disposition, qui peuvent prendre en compte :

- la dissolution/précipitation des phases solides présentes au contact du fluide;
- les réactions d'oxydo-réduction, acido-basiques et d'hydrolyse;
- l'équilibre simultané entre trois phases (solide, liquide et gaz) retrouvé notamment dans le GV et le condenseur;
- les réactions d'interaction du fluide avec les phases solides tout au long du transport depuis le condenseur jusqu'au GV, qui sont modélisées dans le logiciel comme des réactions de complexation de surface (adsorption/désorption).

Le passage entre les différents états est géré par des constantes à température fixée : la constante de dissolution pour l'interface solide-liquide et la constante de Henry (Voir section 2.3.3) pour l'interface liquide-gaz (cf. Figure (2.7)). PhreeqC ne tient pas compte de l'interface solide-gaz, ce qui est un choix raisonnable dans la mesure où le contexte géochimique ne met que rarement en jeu des interactions solide-gaz avec totale absence de liquide. Ce point n'est pas pénalisant pour le modèle de la thèse car les interfaces sont mouillées dans la majorité du circuit, et que la phase gaz est supposée inerte.

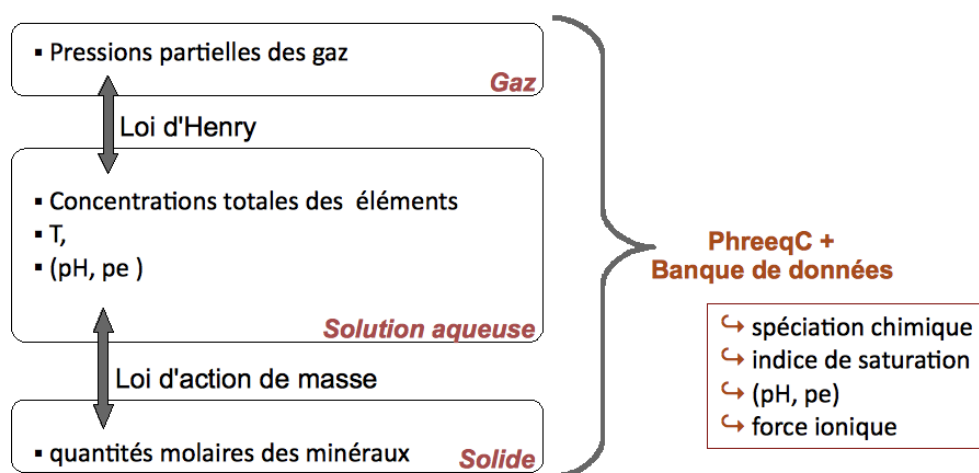


Figure 2.7 – Relations entre les différents états dans PhreeqC [157]

Les inconnues principales pour l'eau en tant que solvant sont l'activité de l'eau a_w et la force ionique λ . Afin de simplifier les équations de résolution de la spéciation, PhreeqC associe à chaque élément une espèce "maître" (master species), ce qui simplifie l'écriture des données entrées dans le logiciel [155]. Par exemple, le sulfate de calcium CaSO_4 doit être

25. La force ionique est une notion introduite par les chimistes pour rendre compte de l'activité des ions en solution aqueuse.

introduit en Ca^{2+} et SO_4^{2-} (Ca^{2+} est l'espèce maître du calcium, et SO_4^{2-} celle du soufre). Les inconnues pour chaque espèce aqueuse i sont l'activité a_i et la molalité $[i]$. Les modèles d'activité exploités par PhreeqC sont présentés et comparés à d'autres modèles de la littérature dans la section 2.3.3.

Lors de l'exécution de PhreeqC, le logiciel procède à plusieurs étapes de calcul. Pour chaque espèce i , dans un premier temps l'algorithme calcule l'avancement des réactions en cours, puis il détermine le sens des réactions mettant en jeu i pouvant se produire avec les espèces à sa disposition. PhreeqC détermine ensuite les cinétiques des réactions qui ne sont pas instantanées, et enfin effectue un bilan de matière pour vérifier la conservation. Le bilan de matière de l'espèce i est écrit sous forme d'une fonction notée f_i , nulle lorsque l'équilibre est atteint²⁶. Pour un système d'équations $(f_i = 0)_{i \in [1;J]}$ avec J le nombre total d'inconnues, le logiciel utilise une méthode itérative de Newton-Raphson afin de trouver un jeu de paramètres x_j avec un résidu δ_i minimum selon l'expression (2.51).

$$-\sum_j^J \frac{\partial f_i}{\partial x_j} dx_j = \delta_i \quad (2.51)$$

Ce système d'équations est linéaire et permet de trouver les inconnues dx_j . Les nouvelles valeurs des inconnues à l'itération $n + 1$ sont alors calculées selon la mise à jour (2.52).

$$x_j^{n+1} = x_j^n + dx_j \quad (2.52)$$

Ce processus est répété jusqu'à convergence des δ_i pour l'ensemble des espèces i sous une valeur de tolérance fixée. Les grands principes chimiques comme la conservation de la matière et l'électroneutralité sont toujours absolument respectés. Il est possible que le logiciel ne converge pas car dans un algorithme de recherche du 0 de type Newton, les données initiales doivent être suffisamment proches de la solution finale pour que l'algorithme converge. La méthode de Newton est une méthode dont la vitesse de convergence est quadratique, c'est-à-dire que la précision de l'approximation double à chaque itération. La convergence est donc généralement atteinte en quelques itérations. En cas de non convergence (atteinte du nombre maximum d'itérations fixé par l'utilisateur), PhreeqC arrête le calcul en cours et renvoie les résultats de la dernière itération effectuée en précisant quelles valeurs n'ont pas convergé.

Le lancement d'une simulation par PhreeqC nécessite deux composantes principales. Tout d'abord, une base de données thermodynamiques des espèces chimiques impliquées dans les réactions du système. Ensuite, la description précise du système à mettre en place, donc les quantités initiales d'espèces et les conditions physico-chimiques appliquées. Un fichier d'entrée de PhreeqC est divisé en "blocs" distincts dans lesquels sont renseignés des paramètres d'entrée qui leurs sont spécifiques. Les blocs d'intérêt dans le contexte de cette étude sont la composition de la solution **SOLUTION**, la composition des phases solides (et gazeuses mais non utilisé dans la présente étude) **EQUILIBRIUM_PHASES**, les données de sortie **SELECTED_OUTPUT** et les caractéristiques de convergence de l'algorithme **KNOBS**. Un exemple de ces blocs est donné dans la section 2.3.2.

26. Plus de détails dans le manuel de l'utilisateur de Parkhurst et Appelo [155].

Le logiciel présente de nombreux avantages dans la définition du système. Le plus important est que la base de données thermodynamiques utilisée pour la simulation peut être modifiée, et qu'il est possible d'utiliser une base de données personnalisée. Il n'y a pas de limitation aux phases que PhreeqC admet, il suffit que chaque élément du système soit défini et que les données thermodynamiques des équations de réaction soient référencées dans la base de données. Il faut donc que la base utilisée soit fiable. PhreeqC possède cependant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices qui peuvent introduire des limitations lors de son utilisation pour la modélisation :

- la simulation du transport utilisé par PhreeqC exploite un schéma d'Euler explicite par éléments finis, qui est instable lorsque des conditions de stabilité appelées conditions Courant-Friedrichs-Lewy (CFL) ne sont pas respectées²⁷ ;
- par défaut, les solutions aqueuses utilisent les expressions de l'activité ionique définies par Debye-Huckel et Davies et qui ne sont techniquement valides que pour des milieux où la force ionique est suffisamment faible. Il faut donc veiller pendant les simulations à ce que les concentrations en ions ne dépassent pas un certain seuil (force ionique inférieure à 0.5 mol.kg^{-1} [158]). Sinon il faut comparer ces modèles à d'autres comme celui de Pitzer ou de Bromley. Les différents modèles disponibles dans la littérature et leur domaine d'utilisation sont détaillés dans la section 2.3.3 ;
- les équations internes d'adaptation des constantes de réaction à une modification de la température sont limitées à l'intervalle 0°C à 100°C car initialement pensées pour des applications géologiques, qui ne rencontrent que rarement des températures en dehors de cet intervalle.

2.3.2 . L'adaptation de PhreeqC aux hautes températures et aux calculs en série : le code PhreeqCEA

Dans le cadre de l'élargissement des applications du module PhreeqC, une extension du domaine de température a été effectuée afin de l'utiliser dans le domaine du nucléaire, et plus particulièrement dans les REP [159]. En effet, le domaine de température minimal doit être de 25°C à 330°C , qui sont les deux extrêmes rencontrés dans le contexte d'un réacteur nucléaire en fonctionnement nominal.

L'expression de l'évolution des constantes de réaction avec la température dans le logiciel PhreeqC prend la forme de l'équation (2.53) avec T en Kelvin et A_k , $k \in \llbracket 1; 5 \rrbracket$ des constantes propres à la réaction.

$$\log(K_{\mathcal{R}}) = A_1 + A_2 T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log(T) + \frac{A_5}{T^2} \quad (2.53)$$

Cette expression est une approximation suffisamment précise pour de l'eau liquide à pression atmosphérique (entre 0°C et 100°C). Or les propriétés de l'eau liquide varient beaucoup avec la température au-delà de 100°C pour des pressions supérieures ou égales à la pression de vapeur saturante. Ainsi, il faut prendre en compte cette évolution dans le contexte du circuit secondaire.

L'expression (2.54) décrit avec plus de précision le comportement des constantes de réaction $K_{\mathcal{R}}$ sur l'intervalle élargi 25°C à 360°C , avec A_k , $k \in \llbracket 1; 9 \rrbracket$ des constantes propres à la

27. Les schémas d'Euler explicites et implicites pour le transport, et notamment leurs avantages et inconvénients, sont détaillés dans le chapitre 5.

réaction quelconque (\mathcal{R}) (certaines constantes peuvent être nulles).

$$\log(K_{\mathcal{R}}) = A_1 + A_2T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log(T) + \frac{A_5}{T^2} + \frac{A_6}{T^3} + \left(A_7 + \frac{A_8}{T} + \frac{A_9}{T^2} \right) \log \left(\frac{\rho_w(T)}{1000} \right) \quad (2.54)$$

La masse volumique de l'eau sur la ligne de saturation, dont l'expression (2.8) a été présentée section 2.2, a également été implémentée.

Cette description de l'évolution avec la température des constantes de réaction permet de retrouver l'expression du produit ionique de l'eau K_w à haute température émise par Marshall et Franck [160] selon l'expression (2.55) en prenant $A_2 = A_4 = 0$ dans la formule (2.54).

$$\begin{aligned} \log(K_w(T)) = & -4.098 - \frac{3245.2}{T} + \frac{2.2362 \times 10^5}{T^2} - \frac{3.984 \times 10^7}{T^3} \\ & + \left(13.957 - \frac{1262.3}{T} + \frac{8.5641 \times 10^5}{T^2} \right) \log \left(\frac{\rho_{liq}(T)}{1000} \right) \end{aligned} \quad (2.55)$$

Cette expression est basée sur la forme des équations des propriétés thermodynamiques développées chapitre 3. Un graphe d'illustration de l'évolution de $\text{p}K_w(T) = -\log(K_w(T))$ à partir de la formule (2.55) est donné Figure 2.8.

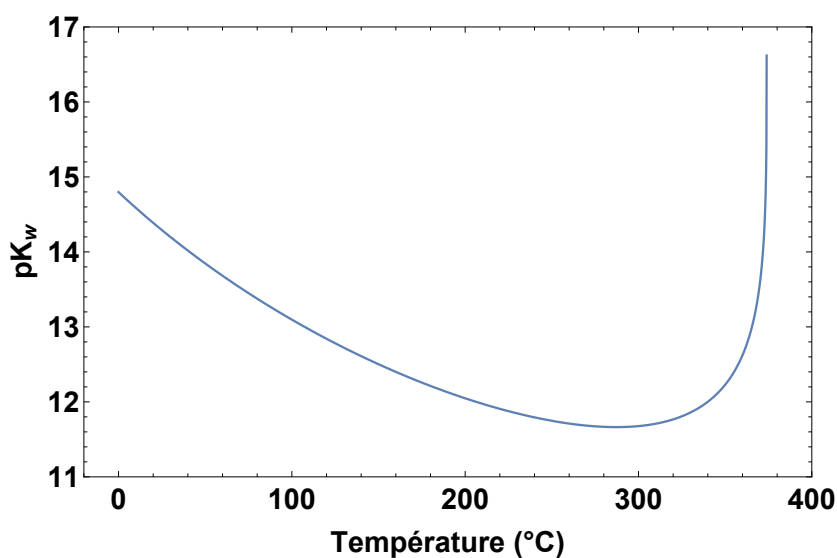


Figure 2.8 – Évolution du produit ionique de l'eau K_w en fonction de la température

Enfin, la possibilité de résoudre plusieurs calculs de chimie en série est implémentée, et nécessite deux fichiers d'entrée : un fichier *IN* contenant les différents blocs avec des balises qui renvoie vers un fichier *CAS*. Ce dernier contient cas par cas les données spécifiques à chaque calcul. Cette procédure permet de gagner beaucoup de temps et d'espace mémoire, notamment lorsque de nombreux calculs sont à effectuer en une fois. L'Encadré 2.2 présente un exemple de fichier *IN* pour calculer la chimie d'espèces solides du cuivre en présence d'eau et d'oxygène dissout à différentes températures.

Encadré 2.2 - Fichier *IN* pour la chimie du cuivre avec balises

```
#--- Parametres pour la convergence des calculs ---#
  KNOBS
  -iterations      1000
  -step_size       5.

#--- Definition du fichier de sortie Tableau_Resultats ---#
  SELECTED_OUTPUT
  -file            Tableau_Resultats
  -high_precision  true
  -simulation      false
  -state           false
  -solution        false
  -distance        false
  -time           false
  -step           false
  -pe             false
  -totals          Cu
  -equilibrium_phases  Cu(s)  Cu2O(s) CuO(s)

#--- Phases solides avec <$balises> vers le fichier CAS ---#
  EQUILIBRIUM_PHASES
  Cu(s)           0.0    <$S_Cu(s)>
  Cu2O(s)         0.0    <$S_Cu2O(s)>
  CuO(s)          0.0    <$S_CuO(s)>

#--- Solution avec <$balises> vers le fichier CAS ---#
  SOLUTION        <$Nom>
  temp           <$Tc>
  pH             7      charge
  pe            0
  units          mol/kgw
  Cu            0.0
  O(0)          <$C_O(0)>

  END
```

Dans cet exemple, les arguments du bloc **KNOBS** indiquent le nombre maximal d'itérations que le code peut effectuer ("-iterations") et le facteur multiplicatif maximal dont l'activité d'une espèce aqueuse peut varier lors d'une itération ("-step_size"). Les données en sortie sont sélectionnées dans le bloc **SELECTED_OUTPUT** et enregistrées dans un fichier *Tableau_Resultats* ("-file"). Les informations enregistrées dans le fichier de sortie dans l'exemple sont la concentration totale en cuivre à l'équilibre ("-totals") et les quantités d'espèces solides à l'équilibre ("-equilibrium_phases"). Les phases solides sont déclarées dans le bloc **EQUILIBRIUM_PHASES**. Le premier chiffre derrière le nom de chaque phase est l'indice de saturation (par défaut 0.0), et le deuxième est la quantité de solide pour le lancement du calcul en mol (ici des renvois vers les balises du fichier CAS). Dans l'exemple, les espèces solides sont Cu_(s), Cu₂O_(s) et CuO_(s). Enfin dans le bloc **SOLUTION** le nom de chaque calcul est renvoyé à une balise du fichier CAS. Les conditions physico-chimiques imposées sont ensuite listées : la température, le pH, le potentiel de l'électron (pe), le potentiel d'oxydoréduction, la densité de la solution et la masse d'eau dans le système²⁸. Puis viennent les propriétés chimiques des espèces considérées et leur unité, c'est-à-dire leur phase, leur concentration, leur composition élémentaire, etc. Les données balisées sont ici la température en °C et la concentration totale des espèces aqueuses du cuivre en mol.kg⁻¹. Un exemple de fichier CAS qui peut être appliqué au fichier *IN* précédent est donné dans l'Encadré 2.3 (les valeurs de chaque paramètre sont arbitraires).

Encadré 2.3 - Fichier CAS pour la chimie du cuivre avec balises

<\$Nom>	<\$Tc>	<\$C_0(0)>	<\$S_Cu(s)>	<\$S_Cu20(s)>	<\$S_Cu0(s)>
Ex_1	25.0	0.000005	1.0	0.0	0.0
Ex_2	50.0	0.005	0.0	1.0	0.0
Ex_3	100.0	0.5	0.0	0.0	1.0

Les calculs sont effectués séparément, ainsi le fichier *OUT* final correspond à la dernière simulation. Le fichier *OUT* obtenu pour l'exemple 3 (dernière ligne du fichier CAS) est donné en annexe D. Le fichier de sortie *Tableau_Resultats* contenant les résultats déclarés dans le bloc **SELECTED_OUTPUT** est présenté dans l'Encadré 2.4.

Encadré 2.4 - Fichier de sortie *Tableau_Resultats* pour la chimie du cuivre

pH	Cu	Cu(s)	d_Cu(s)	Cu20(s)	d_Cu20(s)	Cu0(s)	d_Cu0(s)
7.04	1.54e-07	0.99999	-1.0e-05	5.0e-05	5.0e-05	0.0	0.0
7.07	7.74e-07	0.0	0.0	0.995	-5.0e-03	0.01	0.01
6.39	1.01e-06	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	-1.0e-06

Ce fichier est composé de colonnes correspondant respectivement au pH à la température fixée dans les simulations, à la concentration totale du cuivre à l'équilibre, et aux quan-

²⁸. Le potentiel d'oxydoréduction, la densité et la masse d'eau ne sont pas présents dans l'exemple. En effet, soit ils sont calculés par PhreeqCEA en fonction des autres paramètres, soit il leur est attribué une valeur par défaut (1 kg pour la masse d'eau).

tités de solides de cuivre en fin de simulation. Les colonnes notées "d_Solide" sont les différences entre la quantité d'un solide en fin de simulation et la quantité initiale. Un nombre positif signifie que du solide s'est formé, et un nombre négatif que du solide a réagi. Les résultats obtenus vont dans le sens réactionnel attendu, car les solides $\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ se sont partiellement oxydés en consommant l'oxygène à leur disposition. Enfin le $\text{CuO}_{(s)}$ est la phase stable dans les conditions fixées, et n'a subi qu'une légère dissolution.

Dans la suite de la thèse, le code de chimie utilisé est PhreeqCEA. Le calcul d'équilibres chimiques nécessite l'utilisation de coefficients d'activité pour les différentes espèces impliquées dans les réactions. Or, les modèles d'activité par défaut de PhreeqCEA ne prennent pas en compte une évolution de la température car les constantes qui les caractérisent sont calculées à 25 °C. Les différents modèles disponibles dans PhreeqCEA pour les coefficients d'activité des solutés et l'activité de l'eau sont explorés dans la section suivante, et comparés avec d'autres modèles pertinents de la littérature.

2.3.3 . Identification des modèles de coefficients d'activité applicables pour le calcul d'équilibres chimiques dans le circuit secondaire

2.3.3.1 . Équations de réaction et données thermodynamiques

Pour une équation de réaction (\mathcal{R}) écrite selon la relation (2.56), la constante de réaction ²⁹ $K_{\mathcal{R}}$ s'écrit selon l'expression (2.57). Les a_i sont les activités des espèces i et sont fonctions de la température T , de la pression P et de la composition y_i .

$$(\mathcal{R}) \quad \sum_i \nu_i i = 0 \quad (2.56)$$

$$K_{\mathcal{R}}(T, P) = \prod_i a_i^{\nu_i}(T, P, y_i) \quad (2.57)$$

Le calcul de l'activité des espèces impliquées dans une constante de réaction permet de déterminer si le système est à l'équilibre. Si ce n'est pas le cas, c'est le rôle de PhreeqCEA de rétablir cet équilibre en faisant avancer la réaction dans un sens ou un autre jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. Dans le cas de la thèse, seuls des équilibres instantanés sont considérés, c'est-à-dire que les cinétiques de réaction sont infinies. Les constantes $K_{\mathcal{R}}$ sont les données principales référencées dans la base de données dont PhreeqCEA a besoin pour calculer la spéciation du système. Cependant deux choses doivent être prises en compte pour l'utilisation des bases de données thermodynamiques de PhreeqCEA dans le contexte du circuit secondaire.

Premièrement, les espèces et réactions présentes dans les bases de données disponibles pour PhreeqCEA ne contiennent pas l'ensemble des espèces mises en évidence au chapitre 1. Il faut donc enrichir les bases de données existantes pour être représentatif de l'ensemble du système étudié.

Deuxièmement, les $K_{\mathcal{R}}$ dans les bases de données par défaut sont valables sur l'intervalle de température 0 °C à 100 °C. Il faut donc adapter les constantes de réaction pour pouvoir les calculer à la température et pression de l'ensemble du circuit secondaire.

29. Également appelée constante d'équilibre car elle s'exprime comme le rapport entre les activités des produits et celles des réactifs lorsque le système est à l'équilibre, à température et pression données.

La nécessité d'introduire de nouvelles espèces et de nouvelles expressions ont conduit à créer une nouvelle base de données adaptée au circuit secondaire. L'acquisition de ces données thermodynamiques est développée dans le chapitre 3.

L'expression (2.57) fait le lien entre constante d'équilibre et activités. Cependant, afin de revenir aux concentrations de chaque espèce (qui est la variable d'intérêt dans ce modèle), il faut connaître la relation liant l'activité et la concentration.

2.3.3.2 . Modèles d'activité

L'activité a_i d'un soluté i (ion ou électrolyte) est écrite selon l'expression (2.58), avec γ_i le coefficient d'activité, $[i]$ la molalité et C° la concentration de référence égale à 1 mol.kg⁻¹.

$$a_i = \gamma_i \frac{[i]}{C^\circ} \quad (2.58)$$

L'activité d'un gaz i s'écrit selon la formule (2.59) avec P_i la pression partielle de l'espèce i et P° la pression de référence égale à 1 bar.

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} \quad (2.59)$$

L'activité à l'équilibre d'un gaz dissout i dans une phase aqueuse s'écrit selon la loi de Henry [161], dont l'expression est montrée formule (2.60), avec P_i la pression partielle de i , Ξ_i la constante de Henry de i , et $a_{i(a)}$ l'activité en phase aqueuse de i .

$$P_i = \Xi_i(T) a_{i(a)} \quad (2.60)$$

La constante de Henry dépend de l'espèce i considérée et de la température selon l'expression (2.61) [162], avec les $\beta_{i-liq,k}$ des coefficients propres à un système $i - \text{liquide}$ spécifique (cf. Table 2.3 pour l'hydrogène et l'oxygène en équilibre avec l'eau). Ces coefficients dépendent également de la température, mais sont en général donnés à la pression d'équilibre liquide-vapeur du solvant.

$$\Xi_i(T) = 10^9 \exp \left(\sum_{k=0}^4 \frac{1000^k \beta_{i-liq,k}}{T^k} - \frac{647.3 - T}{T} \ln \left(\frac{647.3 - T}{647.3} \right) \right) \quad (2.61)$$

Table 2.3 - Coefficients $\beta_{i-liq,k}$ de la loi de Henry pour l'hydrogène et l'oxygène en équilibre avec l'eau.

Système	$\beta_{i-liq,0}$	$\beta_{i-liq,1}$	$\beta_{i-liq,2}$	$\beta_{i-liq,3}$	$\beta_{i-liq,4}$
H _{2(g)} - H ₂ O _(l)	-38.4512	53.4846	-27.4317	6.3522	-0.5590
O _{2(g)} - H ₂ O _(l)	-13.3190	12.8557	-3.4516	0.2592	0

L'activité d'un solide et d'un liquide purs sont égales à 1. L'activité de l'eau en tant que solvant dépend de la concentration de soluté. Par exemple, El Guendouzi et Marouani [163] mesurent à 25 °C des activités de l'eau ≥ 0.99 pour des concentrations ≤ 0.2 mol.kg⁻¹ en solutions contenant des nitrates (LiNO_{3(a)}, NaNO_{3(a)}, KNO_{3(a)}, NH₄NO_{3(a)}, Mg(NO₃)_{2(a)}, Ca(NO₃)_{2(a)}) et

Ba(NO₃)_{2(a)}). Cependant dans cet exemple, au-delà de 0.2 mol.kg⁻¹ l'activité de l'eau diminue significativement, jusqu'à 0.5 en fonction de la concentration et du soluté. Or les concentrations dans les ZC peuvent atteindre des valeurs encore supérieures. Il faut donc pouvoir prendre en compte cette évolution.

Le coefficient d'activité est une donnée essentielle pour déterminer les activités des solutés. Il existe plusieurs lois et modèles pour ce coefficient, avec divers degrés de complexité. L'hypothèse des solutions infiniment diluées mentionnée précédemment est la plus simple, et permet d'approximer ce coefficient à 1 [117, 164]. Ceci s'explique par le fait que les atomes/molécules de soluté sont dispersés dans la solution et ne peuvent interagir qu'avec les molécules de solvant dans leur environnement. Cette hypothèse est de moins en moins vérifiée au-dessus de 10⁻⁴ mol.kg⁻¹.

Les modèles pour les concentrations plus élevées peuvent être généraux (dépendant de peu de paramètres) ou spécifiques. Un certain nombre d'entre eux sont présentés dans l'annexe A.1. Ils exploitent la force ionique λ , liée au nombre de charges de chaque ion z_i et à la concentration de chaque espèce en solution (respectivement z_+ le nombre de charges d'un cation et z_- le nombre de charges d'un anion) selon l'expression (2.62).

$$\lambda = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 [i] \quad (2.62)$$

Les modèles mentionnés dans l'annexe A.1 sont, du plus général au plus spécifique :

- Stechenov, qui dépend de λ mais n'est valable que pour les espèces non chargées;
- Debye-Hückel, Davies et Meissner (MULTEQ), qui dépendent de λ , $|z_+z_-|$ et T mais ne sont valables que pour les espèces chargées;
- Debye-Hückel étendu (Phreeqc) et Théorie de l'interaction Ionique Spécifique (SIT), qui dépendent de λ , $|z_+z_-|$, T et du sel considéré;
- Bromley, qui dépend de λ , $|z_+z_-|$, T et des ions contenus dans le sel mais n'est valable que pour les espèces chargées;
- Pitzer, qui dépend de λ , $|z_+z_-|$, T et du sel considéré mais n'est valable que pour les espèces chargées.

Dans cette section et la suivante, les sels NaOH et Na₃PO₄ sont utilisés comme exemples pour illustrer les différentes évolutions des modèles d'activité de la littérature. Il a été discuté dans le chapitre 1 que Na et PO₄ sont des polluants notables du circuit secondaire, d'où la pertinence de la vérification de l'efficacité des modèles sur ces sels à des concentrations élevées. Un exemple des variations des coefficients d'activité des différents modèles pour les sels NaOH et Na₃PO₄ est présenté Figure 2.9.

Puisque c'est le plus spécifique des modèles présentés, il est attendu que le modèle de Pitzer soit le plus proche des valeurs expérimentales. C'est le cas dans ces exemples car les coefficients de ce modèle ont été ajustés sur les points expérimentaux des articles pour NaOH [165] (0 °C à 250 °C) et Na₃PO₄ [166] (25 °C à 80 °C).

Dans le cas de NaOH, à 25 °C les modèles de Debye-Hückel, Davies et Bromley permettent de décrire avec une faible erreur le coefficient d'activité γ_{\pm} pour des concentrations inférieures à 10⁻¹ mol.kg⁻¹. Le modèle de Meissner (MULTEQ) est utilisable pour des concentrations inférieures à 6 mol.kg⁻¹ à 25 °C, des concentrations supérieures à 10 mol.kg⁻¹ à 100 °C et des concentrations inférieures à 1 mol.kg⁻¹ à 250 °C. En revanche le modèle de Pitzer

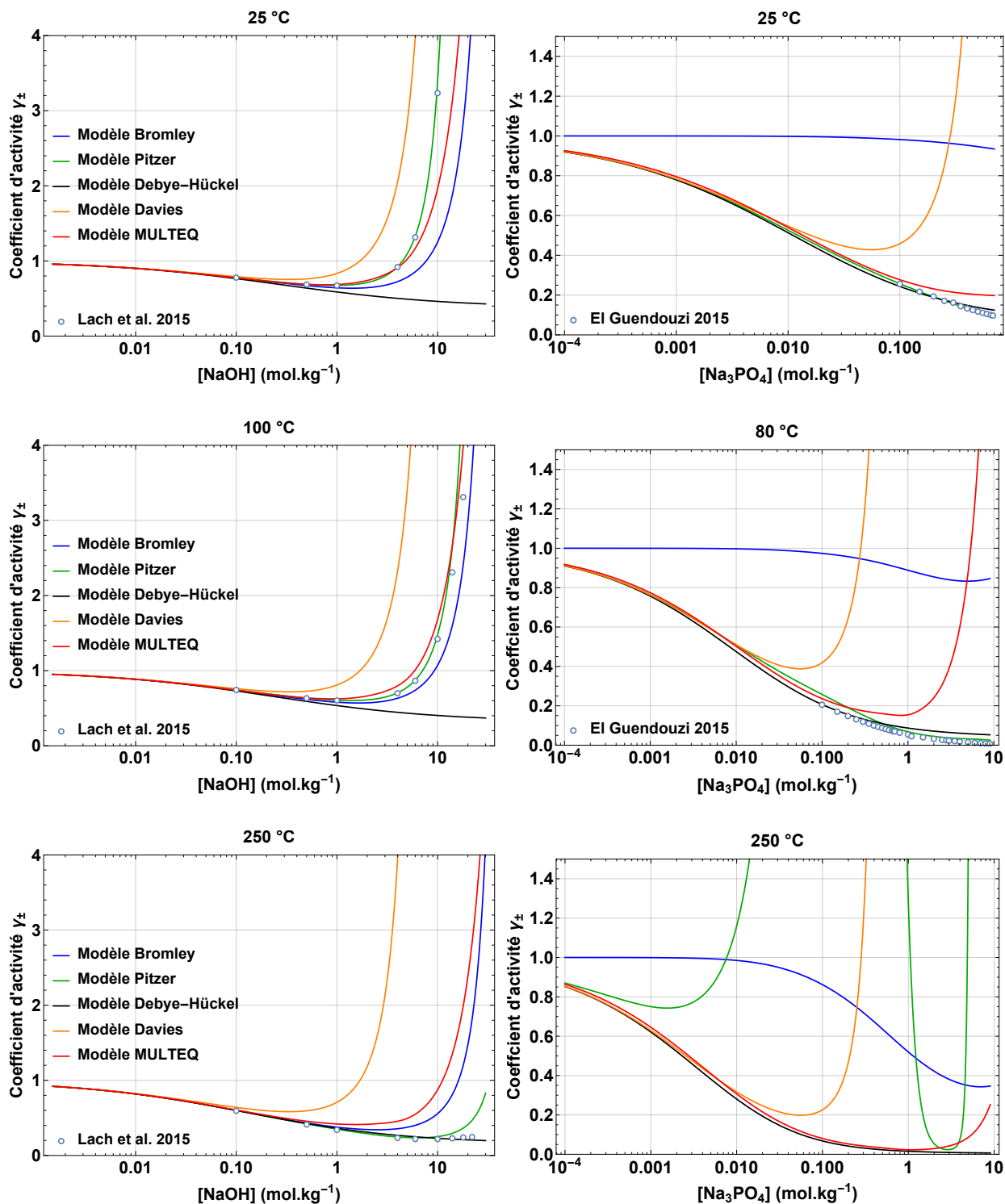


Figure 2.9 – Variations du coefficient d'activité γ_{\pm} avec la concentration des sels NaOH (à gauche) et Na_3PO_4 (à droite). Les températures auxquelles les coefficients sont tracés sont au-dessus de chaque graphe. Les points expérimentaux sont ceux de Lach et al. [165] et El Guendouzi et Aboufaris [166]

peut être considéré pour une molalité jusqu'à 10 mol.kg^{-1} et des températures entre 25 °C et 250 °C grâce à l'ajustement sur les données expérimentales.

Pour ce qui est de Na_3PO_4 , les modèles de Debye-Hückel et Pitzer décrivent parfaitement le comportement du coefficient d'activité jusqu'à la limite de solubilité à 25 °C et 80 °C . Au-delà de ces températures, le modèle de Debye-Hückel garde la même tendance tandis que le modèle de Pitzer donne des valeurs clairement aberrantes. Ce dernier comportement est dû au fait que les coefficients utilisés dans le modèle de Pitzer n'ont été ajustés que pour des températures inférieures à 80 °C . Les modèles de Davies, Bromley et Meissner (MULTEQ) sont globalement tous inadaptés pour cette espèce.

Ainsi, le modèle de Debye-Hückel est préférable car plus général, défini sur l'ensemble de la gamme de températures et adapté à différents sels. Les modèles de Pitzer et de Bromley nécessitent des points expérimentaux supplémentaires afin de les adapter à haute température. Ils sont inutilisables en l'état pour application au circuit secondaire et en particulier au GV.

Les phénomènes considérés ayant lieu en phase aqueuse, l'eau apparaît dans de nombreuses équations du modèle. Comme mentionné précédemment, l'activité de l'eau peut être approximée à 1 quand la concentration en soluté est très faible (approximation des solutions diluées). Or, dans un environnement de ZC avec séquestration (voir chapitre 1 section 1.4.2), les concentrations peuvent augmenter jusqu'à la limite de solubilité, soit de l'ordre de mol.kg^{-1} ou plus, ce qui ne permet plus de considérer l'activité de l'eau comme égale à 1.

Des modèles pertinents pour calculer l'activité de l'eau à des concentrations en solutés élevées sont présentés dans l'annexe A.2. Un exemple des différents modèles pour les sels NaOH et Na_3PO_4 est tracé dans la Figure 2.10.

Concernant NaOH , dont la miscibilité totale avec l'eau est connue, les quatre modèles présentés s'accordent jusqu'à environ 10 mol.kg^{-1} . Au-delà de 25 mol.kg^{-1} , en l'absence de points expérimentaux seuls Raoult, Pitzer ou Bromley sont réalistes : une activité négative est impossible, ce qui écarte le modèle de PhreeqCEA pour ces concentrations. Mais sur la gamme de points expérimentaux présentés, et aux températures tracées, seuls les modèles de Pitzer, Bromley et PhreeqCEA sont adéquats, et la valeur limite n'est pas atteinte en termes de concentrations.

Dans le cas de Na_3PO_4 , la variation de l'activité de l'eau n'est pas significative à 25 °C jusqu'à la limite de solubilité quel que soit le modèle. Pour cette espèce, une approximation de l'activité de l'eau égale à 1 est acceptable à 25 °C (moins de 3 % d'écart à cette hypothèse pour les données expérimentales). De même que pour le coefficient d'activité, à des températures inférieures à 80 °C c'est le modèle de Pitzer qui est le plus proche des points expérimentaux. Le modèle général le plus proche est le modèle de Raoult. Cependant à 250 °C , le modèle de Pitzer montre un comportement très différent des autres, assez aberrant, mais aucun point expérimental n'a été trouvé dans la littérature à cette température. Cette observation est en accord avec les conclusions sur les coefficients d'activité.

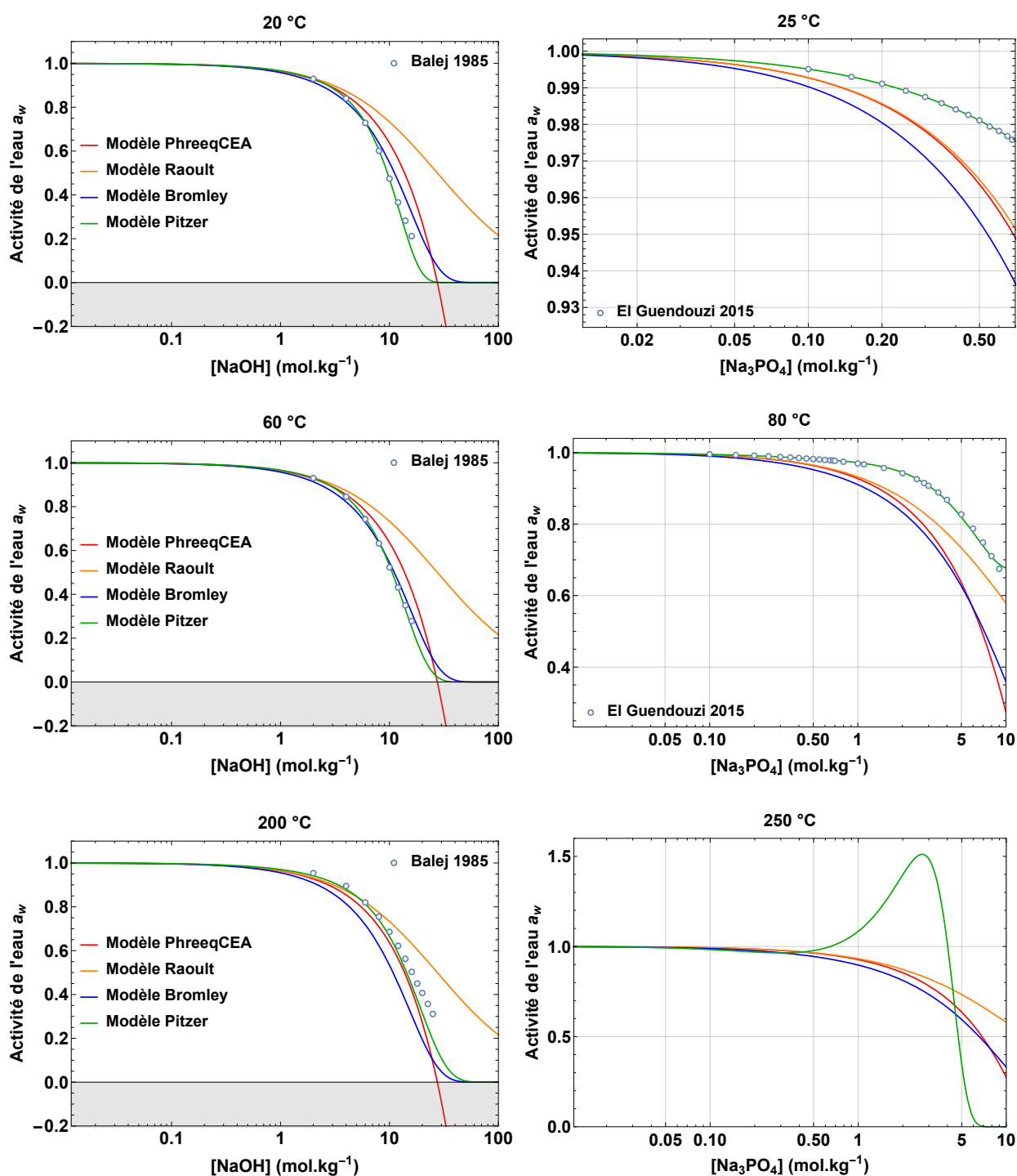


Figure 2.10 – Variations de l'activité de l'eau a_w avec la concentration des sels NaOH (à gauche) et Na_3PO_4 (à droite). Les températures auxquelles les coefficients sont tracés sont au-dessus de chaque graphe. Les points expérimentaux sont ceux de Balej [167] et El Guendouzi et Aboufaris [166]

Le choix des modèles d'activité utilisés dans la modélisation de la chimie du circuit est basé sur les observations précédentes. Au vu des tracés des coefficients d'activité de NaOH et Na₃PO₄, et des données disponibles dans la littérature, c'est le modèle de Pitzer qui est plus adéquat à basse température, lorsque les coefficients du modèle ont été ajustés sur les données expérimentales, et celui de Debye-Hückel à haute température. Mais comme il a été montré pour Na₃PO₄, en dehors du domaine de températures des données expérimentales, une extrapolation du modèle de Pitzer n'est pas envisageable. Ainsi, puisque le polluant sous forme de sel le plus étudié dans cette thèse est Na₃PO₄, le modèle de Debye-Hückel est le plus adéquat. Or PhreeqCEA exploite déjà le modèle de Debye-Hückel pour les coefficients d'activité des espèces aqueuses. Pour les espèces non chargées c'est le modèle de Stechenov, également déjà exploité par PhreeqCEA, qui est utilisé.

Selon le même raisonnement, c'est le modèle de PhreeqCEA qui serait le plus adéquat pour l'activité de l'eau. Ce modèle est proche des autres modèles non généraux pour NaOH à toutes les températures, mais n'est pas utilisable pour des concentrations supérieures à 25 mol.kg⁻¹.

2.4 . Identification des données d'entrée et de sortie nécessaires à l'exploitation du modèle

Ce chapitre a présenté les équations nécessaires à la mise en œuvre d'un modèle à l'échelle composants du circuit secondaire. Les paramètres clés à calculer et les hypothèses majeures retenues sont rassemblées dans la Table 2.4.

Table 2.4 – Table des paramètres et hypothèses du modèle

	Équations	Hypothèses majeures
Transport	u la vitesse du liquide D le coefficient de diffusion u_{ZC} la vitesse vers les ZC	Conservation du débit et de la masse Turbulence, entités chimiques isolées Conservation du débit et de la masse
Chimie	K_R les constantes d'équilibre γ_{\pm} le coefficient d'activité (Debye-Hückel + Stechenov) a_w l'activité de l'eau (développement limité de Raoult)	Équilibre instantané Sels ioniques ou espèces non chargées Concentrations < 25 mol.kg ⁻¹

Ces modèles sont généraux, ce qui permet de considérer la physico-chimie sur l'ensemble du circuit secondaire avec des hypothèses peu contraignantes. Les données d'entrée et de sortie ont été identifiées. La Table 2.5 récapitule l'ensemble des données d'entrée et de sortie du modèle.

Les données d'entrée et de sortie sont associées soit directement à la physico-chimie du fluide, soit au transfert de matière dans le circuit. Les quantités de solide disponibles peuvent être considérées comme infinies pour un matériau de structure du circuit (cuivre au condenseur, fer dans les réchauffeurs et le GV, et nickel dans le GV). Les quantités d'autres solides précipités disponibles dans chaque maille permettent de caractériser un régime sta-

Table 2.5 – Table des données connues et ajustables du système

Données d'entrée		Données de sortie
Données connues	T la température P la pression Q_m le débit massique τ_{vide} le taux de vide dans le GV L la longueur de chaque composant r le rayon de chaque composant	$[i]$ la molalité en espèce i - pH pour mesurer la corrosivité du milieu - E le potentiel d'oxydoréduction s_i la quantité de phase solide i Localisation des phases précipitées
Données ajustables	i les espèces dans le système K_R les constantes d'équilibre Données relatives aux ZC (r_{ZC}, d_{ZC}, \dots)	

tionnaire³⁰ (dépôts d'oxydes et/ou métalliques en équilibre avec le milieu aqueux) ou transitoire³¹ (circuit "propre" sans solides additionnels considérés au démarrage ou introduction d'une perturbation dans le circuit à un instant t).

Parmi les données de sortie, les conditions chimiques calculées et en particulier le pH et le potentiel oxydoréducteurs sont des données clés de fonctionnement du circuit. Elles permettent de donner des indicateurs sur la dégradation du système globalement et localement. Les simulations du modèle servent ainsi à identifier les éventuelles sources de dysfonctionnement et notamment une sortie des consignes d'exploitation.

Parmi les données d'entrée, il y a une distinction entre les données d'entrée connues et fixes, et les données d'entrée ajustables. Les données d'entrée connues sont issues de la géométrie du circuit et des conditions imposées au système. Les données d'entrée ajustables sont susceptibles de varier ou n'ont pas été trouvées dans la littérature.

Au sein de ces dernières, les constantes de réaction K_R sont récupérées dans cette étude par la méthode de la mise en cohérence, présentée chapitre 3. Les espèces potentiellement stables dans l'ensemble du circuit secondaire ont été exposées à travers une étude bibliographique (cf. chapitre 1), et sont complétées par une étude expérimentale dans les conditions des ZC (cf. chapitre 4). Enfin les données relatives aux ZC proposées dans ce chapitre sont utilisées, mais peuvent être modifiées au cours des simulations numériques du modèle pendant les phases d'optimisation afin d'accorder les résultats des simulations aux REX.

Afin de s'appuyer sur un modèle fiable et réaliste, le jeu de données thermodynamiques nécessaire au modèle doit lui-même être fiable. Les données du système Cu – O – H sont encore débattues dans la littérature (cf. chapitre 1), et le choix d'utiliser les données d'un auteur et d'écarter les données des autres n'est pas évident. Ainsi, un nouveau jeu de données de ce système est constitué selon la méthode de la mise en cohérence, qui exploite les données de l'ensemble de la littérature.

30. Régime de fonctionnement où le système ne subit aucune évolution.

31. Régime de fonctionnement où le système n'est pas à l'équilibre et où les données et paramètres varient au cours du temps.

3 - Prédiction des phases chimiques stables dans les différents environnements du circuit secondaire

Le calcul de la spéciation des espèces d'intérêt par PhreeqCEA dans des conditions physico-chimiques données nécessite les constantes de réaction K_R associées. Elles sont rarement disponibles dans la littérature sur l'ensemble des conditions de pression et de température voulu. Cependant, elles sont directement liées à des grandeurs thermodynamiques dont les valeurs spécifiques pour chaque espèce sont les données thermodynamiques des espèces considérées¹. Ces grandeurs sont fonctionnellement dépendantes à cause des lois d'action de masse, de l'activité, du potentiel d'oxydoréduction, *etc.* À partir de 3 grandeurs, elles-mêmes liées par une fonction d'état, l'enthalpie H , l'entropie S et la capacité thermique isobare C_p , il est possible de retrouver de nombreux autres jeux de données en utilisant des équations thermodynamiques. Afin de pouvoir exploiter ces données thermodynamiques, il faut s'assurer qu'elles sont fiables, reproductibles, basées sur des expériences réalisées de façon rigoureuse, et qu'elles sont capables de reproduire des résultats obtenus dans des conditions similaires. Dans la littérature, il existe une grande quantité de données expérimentales et interprétées, mais nombreuses sont les études dont les résultats sont en désaccord ou incomplets. Les bases de données thermodynamiques existantes, comme THERMODATA ou CODATA, sont incomplètes dans les espèces et les données qui peuvent y être trouvées.

Ainsi, il y a une nécessité de créer un jeu de données unique et universel à partir des données expérimentales brutes, capable de retrouver les résultats expérimentaux les plus fiables. La mise en cohérence est la méthodologie qui a été mise en place par D. You (CEA) en 2005 pour obtenir ce jeu de données [168].

Ce chapitre se déroule en deux parties. Dans un premier temps, les grandeurs thermodynamiques nécessaires à l'étude sont présentées. Puis le processus de mise en cohérence des données thermodynamiques issues de la littérature est exposé et appliqué aux systèmes simples Na – O – H et Cu – O – H. Dans un second temps, le jeu de données obtenu pour le système Cu – O – H est comparé à des données expérimentales déterminées au laboratoire, indépendantes des données exploitées lors du processus de mise en cohérence.

1. Beaucoup des grandeurs physico-chimiques qui caractérisent une espèce dans un système chimique sont liées aux données thermodynamiques, et plus particulièrement à l'enthalpie libre G (aussi appelée énergie de Gibbs).

3.1 . Obtention d'un nouveau jeu de données thermodynamiques par une méthode de mise en cohérence des données

3.1.1 . Sélection des espèces du cuivre et réactions impliquées

L'étude de la solubilité du cuivre dans un milieu aqueux (cf. chapitre 1 section 1.3.2) s'apparente à déterminer la quantité de cuivre en solution à l'équilibre dans un environnement donné. La phase du cuivre solide qui est en équilibre avec la solution est la plus insoluble. En effet, lorsque deux composés sont au contact d'une solution, le plus soluble va continuellement se dissoudre pour atteindre la concentration de son équilibre, tandis que l'autre précipitera pour atteindre son propre équilibre. C'est pourquoi la détermination de l'espèce stable est essentielle.

La concentration en cuivre mesurée à l'équilibre est égale au minimum des concentrations à l'équilibre imposées par les quatre solides considérés à 25 °C : le cuivre métallique $\text{Cu}_{(s)}$, l'oxyde $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, l'oxyde $\text{CuO}_{(s)}$ (ces trois espèces ayant été évoquées dans le chapitre 1) et l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ (cf. expression (3.1)).

$$[\text{Cu}_{(a)}]_{\text{Totale, eq}} = \min\{[\text{Cu}_{(a)}]_{\text{Cu}_{(s)}, \text{eq}}, [\text{Cu}_{(a)}]_{\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}, \text{eq}}, [\text{Cu}_{(a)}]_{\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}, \text{eq}}, [\text{Cu}_{(a)}]_{\text{CuO}_{(s)}, \text{eq}}\} \quad (3.1)$$

De nombreuses études [169, 170, 171, 172, 173] traitent $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ comme un solide stable et lui déterminent des propriétés thermodynamiques expérimentalement. Un chapitre des Solubility Data Series [174] expose et compare les données expérimentales de cette espèce disponibles dans la littérature. Cependant il y est également cité que ce composé peut être métastable dans l'eau, comme dans les travaux de 3 autres auteurs [175, 176, 177]. Ainsi, il y a peu d'études fiables à propos de sa solubilité ou de ses propriétés thermodynamiques d'après Hidmi et Edwards [176], et encore moins sur des intervalles de température étendus. Il a donc été décidé dans cette étude de considérer l'espèce $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ comme stable, mais de garder une vigilance particulière sur les données qui lui sont attribuées.

Les seuls degrés d'oxydation possibles pour le cuivre dans une solution aqueuse sont les degrés (I) et (II) [178]. La concentration totale en cuivre dans la solution est donc la somme des concentrations à l'équilibre de chacune des espèces aqueuses du cuivre aux degrés d'oxydation (I) et (II). Ces espèces sont très nombreuses, mais pour des conditions de pression et de température du circuit secondaire, les seules considérées sont $\text{Cu}_{(a)}^+$, $\text{CuOH}_{(a)}$, $\text{Cu}(\text{OH})_{2(a)}^-$, $\text{Cu}_{(a)}^{2+}$, $\text{CuOH}_{(a)}^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_{2(a)}$, $\text{Cu}(\text{OH})_{3(a)}^-$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{4(a)}^{2-}$. Les espèces complexées avec plus d'hydroxydes ($\text{Cu}(\text{OH})_{3(a)}^{2-}$ au degré d'oxydation (I), $\text{Cu}(\text{OH})_{5(a)}^{3-}$ au degré d'oxydation (II), etc.) ne sont pas observées expérimentalement. Les espèces polycationiques, par exemple $\text{Cu}_2(\text{OH})_{2(a)}^{2+}$ ou $\text{Cu}_3(\text{OH})_{4(a)}^{2+}$, n'apparaissent que dans les solutions supersaturées en cuivre ($[\text{Cu}] > 10^{-5} \text{ mol.kg}^{-1}$) avec des pH proches de la neutralité voire légèrement basiques [179]. Elles ne sont donc pas considérées. Ceci permet de réécrire la concentration totale de cuivre en solution selon la formule (3.2).

$$[\text{Cu}_{(a)}]_{\text{Totale, eq}} = \sum_{m=0}^2 [\text{Cu}(\text{OH})_{m(a)}^{1-m}]_{\text{eq}} + \sum_{n=0}^4 [\text{Cu}(\text{OH})_{n(a)}^{2-n}]_{\text{eq}} \quad (3.2)$$

Comme montré dans le chapitre 2 section 2.3.3, les concentrations de ces espèces sont liées par les réactions de passage d'une espèce à l'autre, c'est-à-dire par des constantes de réaction K_R qui ne dépendent que de la température. En thermodynamique, la variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi par le système lors de la transformation, mais uniquement de l'état initial et de l'état d'équilibre final [112]. Par exemple, cela signifie que l'équilibre entre $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Cu}_{(a)}^+$ est équivalent à l'équilibre simultané de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ avec $\text{Cu}_{(a)}^{2+}$ et de $\text{Cu}_{(a)}^{2+}$ avec $\text{Cu}_{(a)}^+$. Cette propriété permet de simplifier grandement l'écriture des solubilités en utilisant des "espèces pivots", ici $\text{Cu}_{(a)}^{2+}$ et $\text{Cu}_{(a)}^+$, c'est-à-dire que l'ensemble des équilibres considérés impliquent l'une ou l'autre de ces espèces. Les trois types de réactions considérés, présentés dans la Table 3.1, sont les suivants :

- (0) l'équilibre de dissolution/précipitation du solide dans l'eau avec $\text{Cu}_{(a)}^{2+}$, écrit pour les 4 solides du cuivre considérés dans cette étude en fonction du gaz dissout dans le milieu aqueux ($\text{H}_{2(a)}$ ou $\text{O}_{2(a)}$). Puisque le cuivre est déjà au degré d'oxydation (II) dans $\text{CuO}_{(s)}$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, les constantes de réaction de la dissolution de ces solides en $\text{Cu}_{(a)}^{2+}$ ne dépendent pas du gaz considéré ;
- (redox) l'équilibre oxydo-réducteur entre les espèces pivots, écrit en fonction du gaz dissout dans le milieu aqueux pour $\text{H}_{2(a)}$ ou $\text{O}_{2(a)}$;
- (n) ou (m) les équilibres acido-basiques entre les espèces pivots et les autres espèces aqueuses avec $n \in \llbracket 1; 4 \rrbracket$ et $m \in \llbracket 1; 2 \rrbracket$.

L'arbre des équilibres considérés est schématisé dans la Figure 3.1, et montre bien le caractère pivot de $\text{Cu}_{(a)}^{2+}$ et $\text{Cu}_{(a)}^+$ dans cette façon d'écrire la solubilité des espèces solides du cuivre.

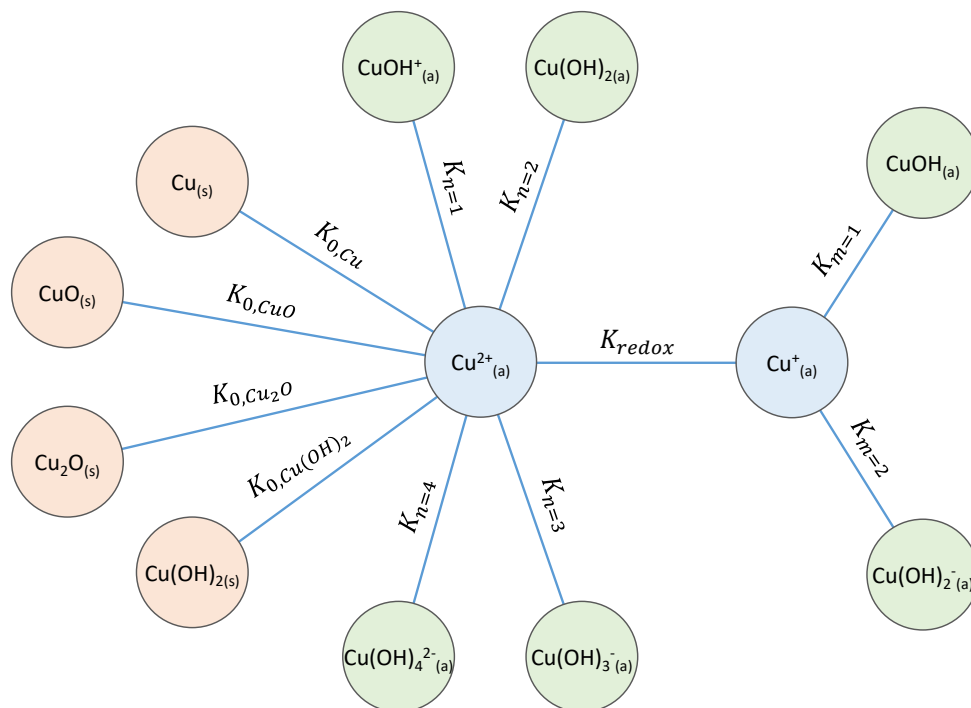


Figure 3.1 – Arbre des équilibres utilisés afin de calculer la solubilité des espèces solides du cuivre

Table 3.1 – Équilibres chimiques de solides de cuivre avec $\text{Cu}_{(a)}^{2+}$ et constantes de réaction associées selon l'espèce considérée et le gaz en équilibre avec le milieu aqueux. Les équilibres de dissolution de $\text{CuO}_{(s)}$ et $\text{Cu(OH)}_{2(s)}$ et les équilibres acido-basiques ne dépendent pas du gaz. (\mathcal{R}) est le type de réaction considéré.

(\mathcal{R})	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$
(0)	$\text{Cu}_{(s)} + 2 \text{H}_{(a)}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}_{(a)}^{2+} + \text{H}_{2(a)}$ $K_{0,\text{Cu,H}_2} = \frac{a_{\text{Cu}_{(a)}^{2+}} a_{\text{H}_{2(a)}}}{a_{\text{Cu}_{(s)}} a_{\text{H}_{(a)}^+}^2}$	$\text{Cu}_{(s)} + 2 \text{H}_{(a)}^+ + 0.5 \text{O}_{2(a)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(a)}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ $K_{0,\text{Cu,O}_2} = \frac{a_{\text{Cu}_{(a)}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}}{a_{\text{Cu}_{(s)}} a_{\text{H}_{(a)}^+}^2 a_{\text{O}_{2(a)}}^{0.5}}$
	$0.5 \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + 2 \text{H}_{(a)}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}_{(a)}^{2+} + 0.5 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 0.5 \text{H}_{2(a)}$ $K_{0,\text{Cu}_2\text{O,H}_2} = \frac{a_{\text{Cu}_{(a)}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^{0.5} a_{\text{H}_{2(a)}}^{0.5}}{a_{\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}}^{0.5} a_{\text{H}_{(a)}^+}^2}$	$0.5 \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + 2 \text{H}_{(a)}^+ + 0.25 \text{O}_{2(a)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(a)}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ $K_{0,\text{Cu}_2\text{O,O}_2} = \frac{a_{\text{Cu}_{(a)}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}}{a_{\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}}^{0.5} a_{\text{H}_{(a)}^+}^2 a_{\text{O}_{2(a)}}^{0.25}}$
	$\text{CuO}_{(s)} + 2 \text{H}_{(a)}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}_{(a)}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ $K_{0,\text{CuO}} = \frac{a_{\text{Cu}_{(a)}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}}{a_{\text{CuO}_{(s)}} a_{\text{H}_{(a)}^+}^2}$	
	$\text{Cu(OH)}_{2(s)} + 2 \text{H}_{(a)}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}_{(a)}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ $K_{0,\text{Cu(OH)}_2} = \frac{a_{\text{Cu}_{(a)}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^2}{a_{\text{Cu(OH)}_{2(s)}} a_{\text{H}_{(a)}^+}^2}$	
(redox)	$\text{Cu}_{(a)}^{2+} + 0.5 \text{H}_{2(a)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(a)}^+ + \text{H}_{(a)}^+$ $K_{\text{redox,H}_2} = \frac{a_{\text{Cu}_{(a)}^+} a_{\text{H}_{(a)}^+}}{a_{\text{Cu}_{(a)}^{2+}} a_{\text{H}_{2(a)}}^{0.5}}$	$\text{Cu}_{(a)}^{2+} + 0.5 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(a)}^+ + \text{H}_{(a)}^+ + 0.25 \text{O}_{2(a)}$ $K_{\text{redox,O}_2} = \frac{a_{\text{Cu}_{(a)}^+} a_{\text{H}_{(a)}^+} a_{\text{O}_{2(a)}}^{0.25}}{a_{\text{Cu}_{(a)}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^{0.5}}$
(n)		$\text{Cu}_{(a)}^{2+} + n \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Cu(OH)}_{n(a)}^{2-n} + n \text{H}_{(a)}^+$ $K_n = \frac{a_{\text{Cu(OH)}_{n(a)}^{2-n}} a_{\text{H}_{(a)}^+}^n}{a_{\text{Cu}_{(a)}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^n}$
(m)		$\text{Cu}_{(a)}^+ + m \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Cu(OH)}_{m(a)}^{1-m} + m \text{H}_{(a)}^+$ $K_m = \frac{a_{\text{Cu(OH)}_{m(a)}^{1-m}} a_{\text{H}_{(a)}^+}^m}{a_{\text{Cu}_{(a)}^+} a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^m}$

L'écriture de la somme des activités des espèces aqueuses du cuivre permet d'obtenir l'expression (3.3).

$$\begin{aligned}
 a_{\text{Cu}_{(a)},\text{Totale}} &= \sum_{n=0}^4 a_{\text{Cu(OH)}_{n(a)}^{2-n}} + \sum_{m=0}^2 a_{\text{Cu(OH)}_{m(a)}^{1-m}} \\
 &= a_{\text{Cu}_{(a)}^{2+}} \left(\left(1 + \sum_{n=1}^4 K_n \frac{a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^n}{a_{\text{H}_{(a)}^+}^n} \right) + \frac{a_{\text{Cu}_{(a)}^+}}{a_{\text{Cu}_{(a)}^{2+}}} \left(1 + \sum_{m=1}^2 K_m \frac{a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^m}{a_{\text{H}_{(a)}^+}^m} \right) \right) \quad (3.3)
 \end{aligned}$$

En se plaçant dans l'hypothèse des solutions infiniment diluées pour le cuivre, l'expression (3.4) est obtenue, avec $C^\circ = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$.

$$[\text{Cu}_{(a)}]_{\text{Totale,eq}} = a_{\text{Cu}_{(a)},\text{Totale}} C^\circ = a_{\text{Cu}_{(a)}^{2+}} C^\circ \left(\left(1 + \sum_{n=1}^4 K_n \frac{a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^n}{a_{\text{H}^+}^n} \right) + \frac{a_{\text{Cu}_{(a)}^+}}{a_{\text{Cu}_{(a)}^{2+}}} \left(1 + \sum_{m=1}^2 K_m \frac{a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^m}{a_{\text{H}^+}^m} \right) \right) \quad (3.4)$$

La définition du pH d'une solution aqueuse est $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+})$ [180]. Ainsi, a_{H^+} est remplacée par $10^{-\text{pH}}$ dans les expressions précédentes. L'activité d'un gaz dissout en phase aqueuse s'écrit selon la loi de Henry lorsqu'il est en équilibre avec un gaz (cf. chapitre 2 formule 2.60). Les activités $a_{\text{H}_2(a)}$ et les $a_{\text{O}_2(a)}$ sont alors respectivement remplacées par $\frac{P_{\text{H}_2}}{\Xi_{\text{H}_2}(T)}$ et $\frac{P_{\text{O}_2}}{\Xi_{\text{O}_2}(T)}$. La solubilité d'une espèce du cuivre à l'état solide devient alors l'expression (3.5).

$$[\text{Cu}_{(a)}]_{\text{Totale,eq}} = a_{\text{Cu}_{(a)}^{2+}} C^\circ \left(\left(1 + \sum_{n=1}^4 K_n \frac{a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^n}{10^{-n \text{pH}}} \right) + \frac{a_{\text{Cu}_{(a)}^+}}{a_{\text{Cu}_{(a)}^{2+}}} \left(1 + \sum_{m=1}^2 K_m \frac{a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^m}{10^{-m \text{pH}}} \right) \right) \quad (3.5)$$

L'activité de $\text{Cu}_{(a)}^{2+}$ s'exprime en fonction de K_0 , du pH, du solide considéré et du gaz en équilibre avec le milieu aqueux à partir des constantes de réaction de la Table 3.1. Comme vu dans le chapitre 2 section 2.3.3, l'activité des solides est égale à 1. Les différentes expressions de $\text{Cu}_{(a)}^{2+}$ sont répertoriées dans la Table 3.2.

Table 3.2 – Expressions de l'activité de $\text{Cu}_{(a)}^{2+}$ selon l'espèce considérée et le gaz en équilibre avec le milieu aqueux.

Solide	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\text{Cu}_{(s)}$	$K_{0,\text{Cu},\text{H}_2} \frac{10^{-2\text{pH}}}{\frac{P_{\text{H}_2}}{\Xi_{\text{H}_2}(T)}}$	$K_{0,\text{Cu},\text{O}_2} \frac{10^{-2\text{pH}} \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{\Xi_{\text{O}_2}(T)} \right)^{0.5}}{a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}$
$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	$K_{0,\text{Cu}_2\text{O},\text{H}_2} \frac{10^{-2\text{pH}}}{a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}^{0.5} \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{\Xi_{\text{H}_2}(T)} \right)^{0.5}}$	$K_{0,\text{Cu}_2\text{O},\text{O}_2} \frac{10^{-2\text{pH}} \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{\Xi_{\text{O}_2}(T)} \right)^{0.25}}{a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}$
$\text{CuO}_{(s)}$	$K_{0,\text{CuO}} \frac{10^{-2\text{pH}}}{a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}$	
$\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$	$K_{0,\text{Cu}(\text{OH})_2} \frac{10^{-2\text{pH}}}{a_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}^2}$	

De même, la fraction $\frac{a_{\text{Cu}^+_{(a)}}}{a_{\text{Cu}^{2+}_{(a)}}$ est exprimée en fonction de K_{redox} et du gaz en équilibre avec le milieu aqueux, selon l'expression (3.6).

$$\frac{a_{\text{Cu}^+_{(a)}}}{a_{\text{Cu}^{2+}_{(a)}} = \begin{cases} K_{redox, \text{H}_2} \frac{\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{\Xi_{\text{H}_2}(T)}\right)^{0.5}}{10^{-\text{pH}}} & \text{pour } \text{H}_{2(g)} \\ K_{redox, \text{O}_2} \frac{a_{\text{H}_2\text{O}(l)}^{0.5}}{10^{-\text{pH}} \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{\Xi_{\text{O}_2}(T)}\right)^{0.25}} & \text{pour } \text{O}_{2(g)} \end{cases} \quad (3.6)$$

La concentration totale en cuivre dans la solution s'exprime alors en fonction du pH, de la pression partielle du gaz à l'équilibre avec le milieu aqueux et des constantes de réaction qui ne dépendent que de la température. Les constantes de Henry dépendent également de la température, comme montré dans le chapitre 2 section 2.3.3.

La connaissance de l'évolution des constantes de réaction avec la température permet donc la détermination de la solubilité d'une espèce solide du cuivre dans des conditions physico-chimiques données. C'est pourquoi théoriquement, des mesures expérimentales réalisées dans des conditions physico-chimiques identiques devraient aboutir aux mêmes valeurs et donc à des constantes de réaction égales. Cependant dans la littérature ces données thermodynamiques ne sont pas idéales, d'où l'intérêt d'un processus de mise en cohérence. Les données expérimentales sont sujettes à des incertitudes de mesure (réalisation des prélèvements, analyses, impuretés, etc.), d'où des incertitudes sur les données thermodynamiques interprétées à partir ces résultats. Ceci contribue à expliquer pourquoi les données thermodynamiques peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur d'un auteur à l'autre. Par exemple, dans l'article de Palmer [61], deux interprétations sensiblement différentes du $\log(K_{\mathcal{R}})$ lors de la régression des points expérimentaux conduisent à des capacités thermiques de l'ion Cu^+ radicalement différentes : $-6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour une approche plus conservatrice, et $380 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour une approche plus empirique. Il est aisé de comprendre que lors d'un calcul théorique utilisant cette capacité thermique, une telle disparité peut entraîner des résultats radicalement différents.

3.1.2 . Détermination des grandeurs thermodynamiques associées

Toute réaction (\mathcal{R}) peut s'écrire selon la relation $\sum_i \nu_i = 0$ avec les coefficients stœchiométriques ν_i , négatif si i est un réactif, positif si i est un produit. À cette réaction est associée une variation d'enthalpie libre de réaction à l'état standard $\Delta_{\mathcal{R}}G^\bullet$, directement liée à la constante d'équilibre de la réaction $K_{\mathcal{R}}$ selon l'expression (3.7).

$$\ln(K_{\mathcal{R}}(T, P^\circ)) = -\frac{\Delta_{\mathcal{R}}G^\bullet(T, P^\circ)}{RT} \quad (3.7)$$

La variation d'enthalpie libre de réaction à l'état standard $\Delta_{\mathcal{R}}G^\bullet$ peut elle-même être exprimée avec des grandeurs thermodynamiques spécifiques à chaque espèce i impliquée dans la réaction (\mathcal{R}). C'est l'objet de la suite de cette section.

L'étude de l'évolution d'un système physico-chimique requiert l'utilisation de grandeurs spécifiques indépendantes de la composition du système, les grandeurs molaires partielles \bar{X}_i . Ces grandeurs molaires partielles sont des grandeurs intensives, c'est-à-dire que ce sont

des fonctions homogènes de degré 0 par rapport à la quantité de matière n_i de chaque espèce i , donc non additives (par exemple la température, la pression et la concentration). A l'inverse, les grandeurs extensives sont des fonctions homogènes de degré 1 par rapport à la quantité de matière n_i , additives (par exemple le volume et la quantité de matière), et liées aux grandeurs molaires partielles par l'identité d'Euler (3.8).

$$X(T, P, n_i, \dots) = \sum_i n_i \bar{X}_i \quad (3.8)$$

Chaque substance est décrite par une fonction d'état, c'est-à-dire par une équation qui lie la température T , la pression P , la quantité de matière n_i et le volume V . Cette équation prend généralement la forme de l'équation (3.9).

$$P = f\left(T, \frac{V}{n_i}\right) \quad (3.9)$$

Dans ce contexte, plusieurs variables d'état sont définies afin de caractériser le système. Parmi toutes celles qui existent, cette étude s'intéresse particulièrement à l'enthalpie libre G , l'enthalpie H , l'entropie S et la capacité thermique isobare C_p . Ces grandeurs sont liées par des relations d'état (3.10) à (3.14)² et (3.15) entre autres [112].

$$\bar{S} = -\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_P \quad (3.10)$$

$$\frac{\bar{C}_p}{T} = \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial T}\right)_P \quad (3.11)$$

$$\bar{H} = \bar{G} + T\bar{S} = \bar{G} - T\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_P \quad (3.12)$$

$$\bar{V}_{mol} = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P}\right)_T \quad (3.13)$$

$$-\frac{\bar{H}}{T^2} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)\right)_P \quad (3.14)$$

$$\bar{C}_p = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T}\right)_P \quad (3.15)$$

Chaque espèce i possède sa propre enthalpie libre molaire partielle \bar{G}_i , aussi appelée potentiel chimique μ_i dans la suite du document. Ainsi, la variation d'enthalpie libre générée par la réaction (\mathcal{R}) $\sum_i \nu_i i = 0$ s'écrit selon l'expression (3.16) avec application de l'identité d'Euler équation (3.8).

$$\Delta_{\mathcal{R}}G(T, P) = \sum_i \nu_i \bar{G}_i(T, P, y_i) = \sum_i \nu_i \mu_i(T, P, y_i) \quad (3.16)$$

2. D'après l'équation de Gibbs-Helmholtz.

Elle permet de caractériser la spontanéité de la réaction, propriété démontrée dans l'Encadré 3.1 (issue de [112]). En effet, si elle est négative, la réaction se déroule dans le sens de son écriture, et dans le sens inverse si elle est positive. Une variation d'enthalpie libre nulle indique que la réaction est à l'équilibre.

Encadré 3.1 - Démonstration de la spontanéité d'une réaction

Tout d'abord, lorsqu'un changement dans le système se produit et qu'il y a un transfert d'énergie sous forme de chaleur dq entre le système et l'environnement, l'inégalité de Clausius (3.17) est valable.

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad (3.17)$$

Cette inégalité traduit la spontanéité d'un changement dans le système : d'après le second principe de la thermodynamique, l'entropie d'un système isolé augmente au cours d'une transformation spontanée. Lorsque l'énergie est transférée sous forme de chaleur à pression constante et qu'il n'y a pas d'autre travail qu'un travail d'expansion, alors $dq_p = dH$ ce qui implique l'équation (3.18).

$$TdS \geq dH \quad (3.18)$$

L'enthalpie libre G , l'enthalpie H et l'entropie S sont liées selon la relation (3.19).

$$G = H - TS \quad (3.19)$$

En considérant que l'état du système change à température constante, cette égalité s'écrit selon l'expression (3.20).

$$dG = dH - TdS \quad (3.20)$$

L'équation (3.18) devient alors (3.21), qui est le critère de réaction spontanée.

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (3.21)$$

Il découle immédiatement de cette expression que lorsque $\Delta_{\mathcal{R}}G$ est négatif, la réaction se déroule spontanément dans le sens de son écriture, sinon elle se déroule dans le sens inverse. Quand le système est à l'équilibre, la variation d'enthalpie libre est égale à 0.

L'enthalpie libre molaire standard de réaction $\Delta_{\mathcal{R}}G^\bullet$ correspond aux potentiels chimiques μ_i^\bullet de chaque corps pur de référence i impliqué dans la réaction (\mathcal{R}) dans les Conditions Standards ou de Référence (CSR)³ selon l'expression (3.22).

$$\Delta_{\mathcal{R}}G^\bullet(T, P) = \sum_i \nu_i \mu_i^\bullet(T, P) \quad (3.22)$$

3. Les CSR correspondent à des conditions de pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et de température quelconque T . Le symbole \bullet utilisé ici et dans la suite de ce travail désigne le corps pur de référence.

De même que pour G , les grandeurs standards de réaction sont exprimées comme les sommes des grandeurs molaires standard pondérées par leur coefficient stœchiométrique dans la réaction de formation du composé. L'application de l'identité d'Euler (3.8) à H et S permet d'obtenir les expressions (3.23) et (3.24).

$$\Delta_{\mathcal{R}}H^{\bullet} = \sum_i \nu_i \bar{H}_i^{\bullet}(T) \quad (3.23)$$

$$\Delta_{\mathcal{R}}S^{\bullet} = \sum_i \nu_i \bar{S}_i^{\bullet}(T) \quad (3.24)$$

Le potentiel chimique d'une espèce i est déduit à partir de ces grandeurs thermodynamiques. L'expression (3.25) est obtenue suivant la démonstration présentée dans l'annexe B.1.

$$\begin{aligned} \mu_i^{\bullet}(T, P) = & \Delta_f \bar{H}_i^{\bullet}(T^{\circ}, P^{\circ}) - T \times \left(\bar{S}_i^{\bullet}(T^{\circ}, P^{\circ}) - \sum_j \nu_j \bar{S}_j^{\circ}(T^{\circ}, P^{\circ}) \right) \\ & + \int_{T^{\circ}}^T \left(\bar{C}p_i^{\bullet}(\tau, P^{\circ}) - \sum_j \nu_j \bar{C}p_j^{\circ}(\tau, P^{\circ}) \right) d\tau \\ & - T \int_{T^{\circ}}^T \frac{\bar{C}p_i^{\bullet}(\tau, P^{\circ}) - \sum_j \nu_j \bar{C}p_j^{\circ}(\tau, P^{\circ})}{\tau} d\tau \\ & + \int_{P^{\circ}}^P \left(\bar{V}_{mol,i}^{\bullet}(T, \pi) - \sum_j \nu_j \bar{V}_{mol,j}^{\circ}(T, \pi) \right) d\pi \end{aligned} \quad (3.25)$$

Cette expression permet d'identifier l'ensemble des grandeurs thermodynamiques nécessaires au calcul et à l'exploitation du potentiel chimique pour chaque espèce i dans les conditions T et P :

- l'enthalpie molaire de i à (T°, P°) : $\Delta_f \bar{H}_i^{\bullet}$;
- les entropies molaires de i et des j à (T°, P°) : $\bar{S}_i^{\bullet}, \bar{S}_j^{\circ}$;
- les capacités thermiques molaires isobares à P° de i et des j en fonction de T : $\bar{C}p_i^{\bullet}, \bar{C}p_j^{\circ}$;
- les volumes molaires de i et des j en fonction de T et de P : $\bar{V}_{mol,i}^{\bullet}, \bar{V}_{mol,j}^{\circ}$.

Les potentiels chimiques calculés avec ces grandeurs sont ensuite utilisés dans l'équation (3.7) afin d'obtenir la constante d'équilibre de la réaction.

Chacune de ces grandeurs a un impact sur la forme de la courbe représentative du potentiel chimique d'une espèce. Un exemple de l'impact de l'enthalpie de formation, de l'entropie de la capacité thermique isobare et du volume molaire sur le potentiel chimique en fonction de la température et de la pression⁴ est donné Figure 3.2.

Pour résumer, l'enthalpie caractérise l'ordonnée à la température de référence, l'entropie donne la pente autour de la température de référence, la capacité thermique isobare donne la courbure lorsque la température s'éloigne de la température de référence et le volume molaire donne une pente lorsque la pression s'éloigne de la pression de référence.

4. Le graphique est projeté sur le plan (T, μ^{\bullet}) pour plus de lisibilité.

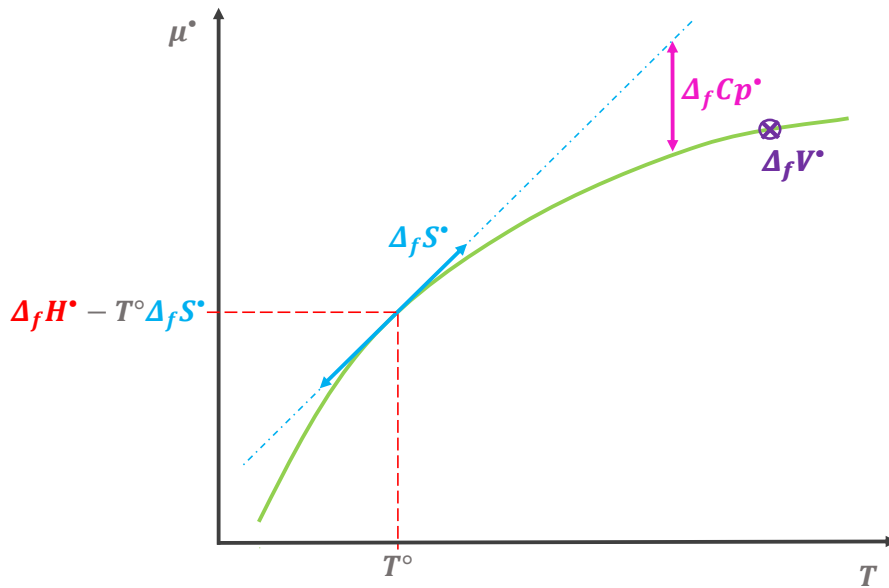


Figure 3.2 – Influence des paramètres $\Delta_f \bar{H}^\bullet$, $\Delta_f \bar{S}^\bullet$, $\Delta_f \bar{C}_p^\bullet$ et $\Delta_f \bar{V}^\bullet$ sur l'évolution du potentiel chimique avec la température. Le volume molaire $\Delta_f \bar{V}^\bullet$ a une influence selon la variation de pression, donc perpendiculairement au plan affiché

Deux de ces grandeurs sont particulièrement difficiles à trouver dans la littérature suivant un modèle qui fait consensus : \bar{C}_p et $\bar{V}_{mol,i}$. Ce dernier est rarement précisé dans les tables thermodynamiques, et n'est utilisé que pour les espèces aqueuses⁵. Il faut noter que l'effet de la pression sur le potentiel chimique pour les phases solides est *a priori* faible car elles sont peu compressibles, ce qui est moins vrai pour l'eau à haute température par rapport à la basse température. Un modèle qui s'appuie sur les propriétés de l'eau et plus particulièrement sur les interactions électrostatiques, le modèle HKF, est appliqué afin de déterminer \bar{C}_p et $\bar{V}_{mol,i}$ pour les espèces aqueuses.

Dans la littérature, une multitude d'expressions peuvent être trouvées pour une espèce : expression avec un logarithme comme dans l'équation (3.26), ou un terme en $\frac{\alpha_{i,5}}{T^2}$ comme illustré dans l'expression (3.27) [178].

$$Cp_i(T) = \alpha_{i,0} + \frac{\alpha_{i,1}}{T} + \alpha_{i,2}T + \alpha_{i,3}T^2 + \alpha_{i,4}T \log(T) \quad (3.26)$$

$$Cp_i(T) = \alpha_{i,0} + \alpha_{i,2}T + \frac{\alpha_{i,5}}{T^2} \quad (3.27)$$

Si l'espèce est solide, liquide ou gazeuse, l'expression (3.28) est utilisée, avec $\alpha_{i,0}$, $\alpha_{i,1}$, $\alpha_{i,2}$ et $\alpha_{i,3}$ des constantes spécifiques à l'espèce i .

$$Cp_i(T) = \alpha_{i,0} + \frac{\alpha_{i,1}}{T} + \alpha_{i,2}T + \alpha_{i,3}T^2 \quad (3.28)$$

5. Ordre de grandeur 20 L.mol^{-1} pour les espèces gazeuses à 25°C (Avec l'équation des gaz parfaits, $\frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$), 0.1 L.mol^{-1} pour les espèces aqueuses [181] et $10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}$ pour les phases condensées (Par exemple pour le cuivre à 25°C , sachant que $M(\text{Cu}) = 63.546 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\rho_{\text{Cu}} = 8.96 \times 10^3 \text{ g.L}^{-1}$, $V_{mol,\text{Cu}} = \frac{M(\text{Cu})}{\rho_{\text{Cu}}} = 7.1 \times 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}$).

Elle est considérée comme un compromis entre une écriture "simple" et une description précise du C_p avec la température, et est cohérente avec la forme utilisée dans la formulation de l'IAPWS pour l'eau [160].

Il doit être précisé que selon l'approximation d'Ellingham, pour un corps condensé non-magnétique et sur une plage de température suffisamment faible sans changement d'état (l'intervalle 25 °C à 100 °C est considéré comme faible), $C_{p_i}(T)$ est approximativement égal à $C_{p_i}(T^\circ)$. Cette approximation peut être utilisée en première approche pour des solides ou des liquides dans le cas où les $C_{p_i}(T)$ ne seraient pas disponibles dans la littérature. La Figure 3.3 illustre dans le cas du produit ionique de l'eau l'influence de la valeur de $\Delta C_p(T)$ choisie.

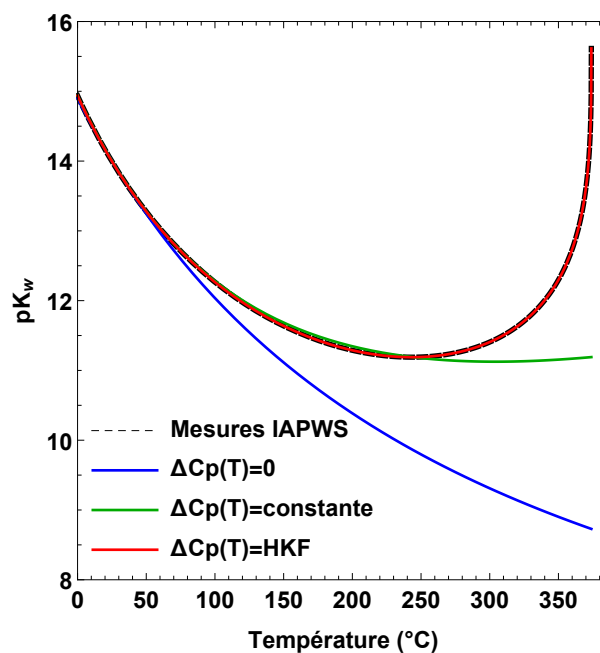


Figure 3.3 – Comparaison de l'impact de différents modèles de $\Delta C_p(T)$ sur le produit ionique de l'eau entre 0 °C et 370 °C

Au vu de ce graphique, l'approximation $\Delta C_p(T) = 0$ est valable entre 0 °C et 100 °C. L'hypothèse d'un $\Delta C_p(T)$ constant est applicable jusqu'à environ 230 °C. Étant donné que les conditions de température les plus élevées dans le contexte de la thèse requièrent de monter jusqu'à 300 °C⁶, il est clair que l'utilisation du modèle HKF est le plus indiqué.

Si l'espèce est aqueuse, l'expression du potentiel chimique doit être améliorée avec l'écriture de \bar{C}_{p_i} et $\bar{V}_{mol,i}$ selon le modèle HKF [182], car l'interaction électrostatique n'est pas négligeable. Cette écriture est très complexe et implique de prendre en compte certains paramètres propres aux espèces aqueuses tels que l'enthalpie de formation, l'entropie de formation, le volume molaire $V_{mol,i}$ et le paramètre électrostatique (ou énergie de Born) ω_i , ainsi que les propriétés de l'eau. La nouvelle équation pour les espèces liquides ou aqueuses est

6. Voir plus dans des situations hors fonctionnement nominal.

démontrée succinctement dans l'annexe B.2. L'expression complète du potentiel chimique pour les espèces aqueuses s'écrit selon l'équation (3.29).

$$\begin{aligned}
\mu_i^\bullet(T, P) = & \Delta_f \bar{H}_i^\bullet(T^\circ, P^\circ) - T \times \left(\bar{S}_i^\bullet(T^\circ, P^\circ) - \sum_j \nu_j \bar{S}_j^\circ(T^\circ, P^\circ) \right) \\
& + a_{i,1}(P - P^\circ) + a_{i,2} \ln \left(\frac{P + \Psi}{P^\circ + \Psi} \right) + \frac{1}{T - \Theta} \left(a_{i,3}(P - P^\circ) + a_{i,4} \ln \left(\frac{P + \Psi}{P^\circ + \Psi} \right) \right) \\
& + c_{i,1} \left(T - T^\circ - T \ln \left(\frac{T}{T^\circ} \right) \right) - c_{i,2} \left(\frac{T - T^\circ}{(T^\circ - \Theta)\Theta} - \frac{T}{\Theta^2} \ln \left(\frac{T^\circ(T - \Theta)}{T(T^\circ - \Theta)} \right) \right) \\
& + \omega_i(T, P) \left(\frac{1}{\epsilon(T, P)} - 1 \right) - \omega_i(T^\circ, P^\circ) \left(\frac{1}{\epsilon(T^\circ, P^\circ)} - 1 \right) \\
& + (T - T^\circ) \times \omega_i(T^\circ, P^\circ) \times \mathcal{Y}(T^\circ, P^\circ) \\
& - \int_{T^\circ}^T \sum_j \nu_j \bar{C}p_j^\circ(\tau, P^\circ) d\tau \\
& + T \int_{T^\circ}^T \frac{\sum_j \nu_j \bar{C}p_j^\circ(\tau, P^\circ)}{\tau} d\tau \\
& - \int_{P^\circ}^P \sum_j \nu_j \bar{V}_{mol,j}^\circ(T, \pi) d\pi
\end{aligned} \tag{3.29}$$

Dans cette dernière expression, les données connues sont la permittivité relative⁷ ϵ , la température de référence $T^\circ = 298.15$ K, la pression de référence $P^\circ = 1$ bar et les constantes du modèle $\Psi = 260$ MPa et $\Theta = 228$ K.

Les données à déterminer pour chaque espèce i sont l'enthalpie de formation à (T°, P°) , l'entropie de formation à (T°, P°) , la capacité thermique molaire isobare à (T°, P°) , l'énergie de Born ω_i et le volume molaire $\bar{V}_{mol,i}$. Les coefficients $a_{i,1}$, $a_{i,2}$, $a_{i,3}$, $a_{i,4}$, $c_{i,1}$ et $c_{i,2}$ sont calculés à partir des autres grandeurs (expressions en annexe B.2).

3.1.3 . Principe et théorie de la mise en cohérence des données

Dans le cadre de la thèse, l'ensemble des espèces présentes dans le circuit doit être pris en compte. Une description de ces espèces et de la chimie dans le circuit a été faite dans le chapitre 1. Dans cette section, le principe de mise en cohérence des données est exposé à l'aide du cas du système Cu – Na – P – O – H, qui fait partie des systèmes présents dans le circuit secondaire des réacteurs à eau légère, et dont les données n'étaient pas mises en cohérence avant cette étude. En effet, certaines données telles que celles du système du sodium Na – O – H ont déjà été mises en cohérence par D. You, et les données compilées dans la Base de données thermodynamiques de PhreeqCEA (BD-CEA)⁸. Dans le cadre de la thèse il est nécessaire d'étendre les données pour inclure l'élément cuivre notamment. Les données du système Na – O – H sont réajustées suite à des modifications de l'algorithme

7. Cette donnée est déterminée par le modèle de Fernández *et al.* [67] mentionné section 1.3.2.

8. La base BD-CEA regroupe les données mises en cohérence, donc avec une donnée par grandeur pour chaque espèce.

depuis la dernière mise en cohérence. Puis celle du système Cu – O – H est décrite, et le nouveau jeu de données est comparé à la littérature pour vérification.

Effectuer une mise en cohérence des données, c'est garantir que chaque espèce chimique sera décrite par une unique équation mathématique, une fonction d'état, dans toutes les réactions chimiques considérées et quelles que soient les grandeurs thermodynamiques visées ($\Delta_{\mathcal{R}}\bar{G}^{\bullet}$ et $\ln(K_{\mathcal{R}}(T))$). L'objectif est que les grandeurs obtenues puissent calculer et reproduire au mieux l'ensemble des données mesurables qui utilisent des données thermodynamiques (vitesse du son dans un corps, potentiel électrochimique, potentiel d'oxydoréduction, etc.) par l'intermédiaire de dérivées partielles, de combinaisons linéaires, et/ou d'autres procédés mathématiques. Ainsi, toute grandeur mesurable peut servir à ajuster les données thermodynamiques lors de la mise en cohérence, il suffit de connaître la relation liant les données thermodynamiques à la grandeur mesurée.

La compilation des données thermodynamiques des espèces cuivreuses selon le système Cu – Na – P – O – H est réalisée à partir d'une étude bibliographique sur les données thermodynamiques du cuivre dans des conditions si possible proches de celles retrouvées dans le circuit secondaire.

Comme expliqué dans la section 3.1.2, le jeu de données recherché pour chaque espèce est l'enthalpie de formation $\Delta_f\bar{H}_i^{\bullet}$, l'entropie \bar{S}_i^{\bullet} et la capacité thermique molaire isobare $\bar{C}_{p_i}^{\bullet}$. L'enthalpie libre de formation $\Delta_f\bar{G}_i^{\bullet}$ est également compilée car il existe une relation entre G , H et S . Pour les quelques réactions entre espèces documentées dans la littérature, le jeu de données des espèces est complété par l'enthalpie libre de réaction $\Delta_{\mathcal{R}}\bar{G}_i^{\bullet}$ et le logarithme népérien de la constante de réaction $\ln(K_{\mathcal{R}}^{\bullet}(T))$. La Table 3.3 donne un exemple de la compilation des données pour l'espèce $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$. Les données trouvées dans la littérature pour chaque espèce sont souvent incomplètes, comme l'illustre l'exemple choisi.

Table 3.3 – *Grandeurs thermodynamiques à (T°, P°) de l'espèce $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ [178, 183, 184]*

Espèce	$\Delta_f\bar{G}^{\bullet}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_f\bar{H}^{\bullet}$ (kJ.mol ⁻¹)	\bar{S}^{\bullet} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	\bar{C}_p^{\bullet} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Références
Cu(OH) _{2(s)}	-359.92		87	$86.99 + 23.26 \times 10^{-3}T - \frac{0.54 \times 10^6}{T^2}$	Beverkog et Puigdomenech [178]
	-373	-449.8 -450	108		Wagman <i>et al.</i> [183] Aylward et Findlay [184]

Les données rassemblées sont compilées dans la base de données Appliquée à la THERmodynamique dédiée à l'éNERgie nucléAire (ATHENA)⁹, propre au Département de Physico-Chimie (DPC). Cette base est organisée selon un modèle logique de données relationnel présenté dans le Modèle de Relation d'Entité Amélioré (EER model) Figure 3.4. Les tables à modifier pour introduire les données d'intérêt dans le cadre de l'étude sont celles encadrées : références, espèces, réactions, données thermodynamiques des espèces et données thermodynamiques des réactions.

9. La base ATHENA compile l'ensemble des données de la littérature sur les grandeurs thermodynamiques des espèces et des réactions associées aux réacteurs nucléaires, avec une référence pour chaque donnée. Ces références sont issues de la littérature et des études propres au CEA.

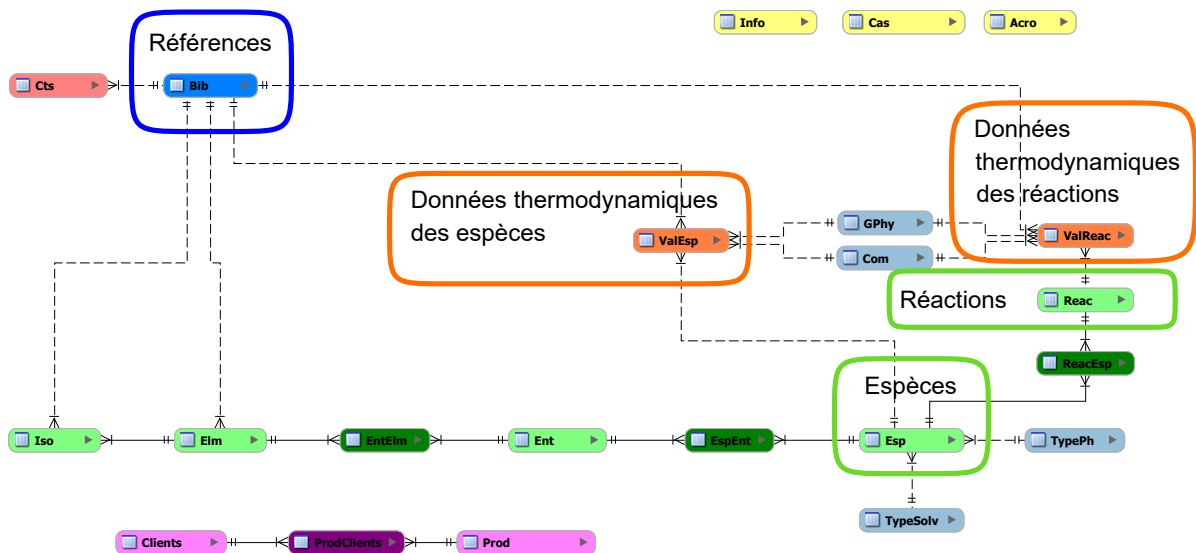


Figure 3.4 – EER model de la base de données ATHENA

Le nombre total d'espèces trouvées dans la littérature et correspondant au système Cu – Na – P – O – H est de 41, et le nombre de réactions est de 58. Au total, plus de 400 données individuelles issues de 61 références distinctes ont été introduites dans la base de données ATHENA. Le processus de mise en cohérence utilise une stratégie dite "en peau d'oignon" en référence aux multiples couches qui la composent [168]. La mise en cohérence est effectuée à l'aide du logiciel Mathematica®, où des solveurs comme l'algorithme du simplexe sont disponibles et les modèles thermodynamiques nécessaires ont été implémentés avant ce travail [168] (description complète de l'eau selon la formulation IAPWS95-rev1, le modèle HKF, etc.).

Les paramètres à ajuster pour les espèces solides, liquides et gazeuses, comme vu avec l'équation (B.12), sont l'enthalpie molaire de formation $\Delta_f \bar{H}_i^\circ$, l'entropie \bar{S}_i° , et les paramètres $\alpha_{i,0}$, $\alpha_{i,1}$, $\alpha_{i,2}$ et $\alpha_{i,3}$ de l'équation (3.28) pour $\bar{C}_p^\circ(T)$. Les paramètres à ajuster pour les espèces aqueuses, comme vu avec l'équation (B.31), sont l'enthalpie de formation molaire $\Delta_f \bar{H}_i^\circ$ à T° et P° , l'entropie \bar{S}_i° à T° et P° , la capacité thermique molaire isobare \bar{C}_p° à T° , le volume molaire $\bar{V}_{mol,i}$ et l'énergie de Born ω_i . Au vu du nombre d'espèces, et sachant que le nombre de paramètres à ajuster est de 5 pour chacune des espèces aqueuses, et de 6 pour chaque espèce solide, mettre en cohérence les données compilées sans aucune stratégie reviendrait à devoir ajuster simultanément plus de 200 paramètres (41 espèces avec au moins 5 paramètres chacune).

Les espèces trouvées dans la littérature sont divisées en systèmes chimiques (Cu – O – H, Na – O – H, Cu – P – O – H, etc.). Ces systèmes sont organisés du plus simple au plus complexe et associés en fonction des éléments qui les constituent selon la Figure 3.5.

La couche (0.0) est constituée des éléments du système Cu – Na – P – O – H dans leur état de référence $\text{Cu}_{(s)}$, $\text{P}_{4(s)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{H}_{2(g)}$, $\text{Na}_{(s)}$, $\text{Na}_{(l)}$ et e^- qui est l'électron. Ces données sont ajustées en premier et donc communes à toutes les réactions qui les contiennent. Dans la couche (1.0) viennent les données du système O – H, c'est-à-dire l'eau liquide et gazeuse, $\text{H}_{(a)}^+$,

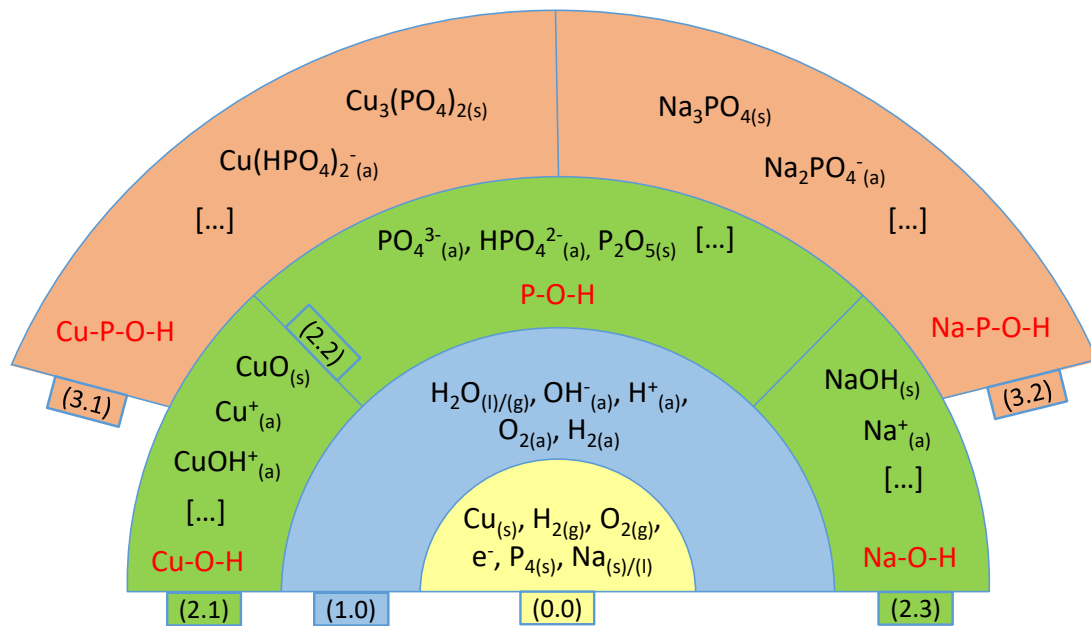


Figure 3.5 – Stratégie d'ajustement en peau d'oignon pour le système multi-élémentaire Cu – P – Na – O – H, adaptée de You [168]

$\text{OH}^-_{(a)}$, $\text{O}_{2(a)}$ et $\text{H}_{2(a)}$. La couche (2.k) est séparée en autant de pelures que d'éléments autres que H et O (ici 3 car Cu, Na et P), donc Cu – O – H, Na – O – H et P – O – H. De même pour la couche (3.k), et les couches supérieures. Lors de l'ajustement des paramètres d'une couche $n + 1$, les paramètres ajustés des couches n , $n - 1$, etc. sont fixés. Ceci permet d'éviter la déstabilisation du système et de préserver la mise en cohérence faite sur les couches inférieures. Pour des raisons de lisibilité, toutes les espèces n'ont pas été incluses dans la Figure. Les données des deux premières couches (éléments à l'état de référence et système O – H) sont connues et figées. Elles ne nécessitent donc pas *a priori* d'ajustements significatifs, sauf $\text{H}_{2(a)}$ et $\text{O}_{2(a)}$. Ce sont les données des couches suivantes qui représentent le véritable travail de mise en cohérence. Lors de la montée dans les couches, il y a une augmentation en complexité et en incertitude. Le point clé de l'ajustement des grandeurs thermodynamiques est un aller-retour constant entre les valeurs ajustées et les valeurs des résultats expérimentaux trouvées dans la littérature. Les grandeurs ajustées sont sauvegardées dans BD-CEA.

Ainsi, la mise en cohérence du système complet Cu – Na – P – O – H nécessite un avancement par étapes : tout d'abord la couche fondamentale (0.0), ensuite la couche (1.0) du système O – H, puis Cu – O – H, P – O – H et Na – O – H dans la couche (2.k), Cu – P – O – H, Na – P – O – H, Cu – Na – O – H dans la couche (3.k), et enfin Cu – Na – P – O – H dans la couche (4.k)¹⁰.

Les données thermodynamiques initiales compilées dans BD-CEA 4.0 pour l'ajustement sont présélectionnées en fonction de leur pertinence : accords globaux des auteurs sur certaines données, sérieux de l'étude et consensus sur les résultats, ou au contraire écart signi-

10. Cette couche n'existe que sous la condition qu'au moins une espèce avec les éléments Cu, Na et P existe, ce qui n'a pas été observé dans la littérature. Si elle n'existe pas, alors le système Cu – Na – P – O – H est considéré comme mis en cohérence lorsque la couche (3.k) est terminée.

ficatif entre une donnée d'un auteur et le reste de la communauté scientifique. Les critères sont empiriques, et en cas de doute sur une donnée, un test de mise en cohérence est effectué pour vérifier la justesse de la donnée vis-à-vis de l'ensemble (par exemple comparaison entre une solubilité calculée avec cette donnée et les solubilités expérimentales). Des enthalpies libres de réaction déterminées expérimentalement extraites de la littérature servent de points de référence pour les ajustements.

L'ajustement des paramètres s'effectue de façon à minimiser l'écart entre les valeurs cibles de la littérature et les valeurs calculées ajustées. Pour un système Ω contenant un ensemble d'espèces i et de réactions (\mathcal{R}), la variance par rapport aux données cibles \mathcal{V} s'écrit selon l'équation (3.30), avec \mathcal{V}_{H_i} la variance des enthalpies, \mathcal{V}_{S_i} la variance des entropies, \mathcal{V}_{Cp_i} la variance des capacités thermiques, et $\mathcal{V}_{G_{\mathcal{R}}}$ la variance des enthalpies libres de réaction.

$$\mathcal{V} = \left\{ \sum_{i \in \Omega} (\mathcal{V}_{H_i} + \mathcal{V}_{S_i} + \mathcal{V}_{Cp_i}) + \mathcal{V}_{G_{\mathcal{R}}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.30)$$

Les variances de chaque grandeur s'écrivent selon les équations (3.31) à (3.34), avec les paramètres :

- $\Delta_{MeC}X$ et $\Delta_{cible}X$ respectivement les notations des données en cours d'ajustement et les données cibles de la littérature;
- N_{H_i} , N_{S_i} , N_{Cp_i} respectivement le nombre de $\Delta_{cible}H^{\bullet}(T^{\circ})$, $\Delta_{cible}S^{\bullet}(T^{\circ})$, $\Delta_{cible}Cp^{\bullet}(T)$ pour l'espèce i ;
- $N_{\mathcal{R}}$ le nombre de $\Delta_{cible}G^{\bullet}$ des réactions impliquant au moins une espèce i , et possiblement des espèces des couches inférieures déjà ajustées;
- $h_i \in \llbracket 1; N_{H_i} \rrbracket$, $s_i \in \llbracket 1; N_{S_i} \rrbracket$, $cp_i \in \llbracket 1; N_{Cp_i} \rrbracket$ et $r \in \llbracket 1; N_{\mathcal{R}} \rrbracket$ des compteurs pour les données cibles;
- j les espèces impliquées dans la réaction (r);
- ξ_i un tuple de variables, qui dépend de la phase de l'espèce i .

$$\mathcal{V}_{H_i} = \frac{\sum_{h_i} [\Delta_{MeC}H_i^{\bullet}(T^{\circ}) - \Delta_{cible,h_i}H_i^{\bullet}(T^{\circ})]^2}{N_{H_i}} \quad (3.31)$$

$$\mathcal{V}_{S_i} = \frac{\sum_{s_i} [T^{\circ} \times (\Delta_{MeC}S_i^{\bullet}(T^{\circ}) - \Delta_{cible,s_i}S_i^{\bullet}(T^{\circ}))]^2}{N_{S_i}} \quad (3.32)$$

$$\mathcal{V}_{Cp_i} = \frac{\sum_{cp_i} \sum_{T=T_{min,cp_i}}^{T_{max,cp_i}} [T^{\circ} \times (\Delta_{MeC}Cp_i^{\bullet}(\xi_i, T) - \Delta_{cible,cp_i}Cp_i^{\bullet}(T))]^2}{N_{Cp_i}} \quad (3.33)$$

$$\mathcal{V}_{G_{\mathcal{R}}} = \frac{\sum_r \sum_{T=T_{min,r}}^{T_{max,r}} [(\Delta_{MeC,r}G^{\bullet}(\{j \in (r), \xi_j\}, T) - \Delta_{cible,r}G^{\bullet}(T))]^2}{N_{\mathcal{R}}} \quad (3.34)$$

$$\xi_i = \begin{cases} (\alpha_{i,0}, \alpha_{i,1}, \alpha_{i,2}, \alpha_{i,3}) & \text{si } i \text{ espèce solide, liquide ou gazeuse} \\ (\Delta_{MeC}Cp_i^{\bullet}(T^{\circ}, P^{\circ}), \omega_i(T^{\circ}, P^{\circ}), V_{mol,i}(T^{\circ}, P^{\circ})) & \text{sinon.} \end{cases}$$

La multiplication par T° dans les variances de l'entropie et de la capacité thermique est nécessaire afin que les unités des variances sommées dans \mathcal{V} soient homogènes.

L'algorithme du simplexe applique la fonctionnelle de recherche du minimum sur \mathcal{V} avec les paramètres ($i \in \Omega, \Delta_{MeC}H_i^\circ(T^\circ), \Delta_{MeC}S_i^\circ(T^\circ, P^\circ), \xi_i$). Il permet l'ajustement progressif et simultané des paramètres avec prise en compte des dépendances entre les grandeurs.

L'intervalle de variation de chaque variable dépend de deux facteurs : le type de variable (les enthalpies ont des intervalles généralement plus restreints que les entropies par exemple) et la fiabilité de la valeur (une valeur faisant consensus dans la littérature aura nécessairement un intervalle très restreint, alors qu'une valeur empirique ou arbitraire aura un intervalle très large). Les intervalles sont désignés individuellement par l'utilisateur pour chaque valeur, et doivent être ajustés en accord avec ces critères. En effet, un intervalle très restreint sur les données les plus fiables (les solides et ions simples) permet d'éviter une dérive et de focaliser l'ajustement sur les données les moins fiables. L'utilisateur peut également changer certains intervalles entre deux étapes de l'ajustement s'il l'estime pertinent.

Dans un premier temps, l'enthalpie $\Delta_f \bar{H}_i^\circ$ (ordonnée à T° sur la Figure 3.2) est ajustée sur un domaine de température très restreint autour de la température de référence T° (298.15 K à 300 K). Puis s'ajoute l'entropie \bar{S}_i° (pente autour de T° sur la Figure 3.2) sur un domaine de température plus étendu (298.15 K à 647.096 K), et enfin le reste des paramètres ξ_i (courbure à haute température et à haute pression sur la Figure 3.2).

Lorsqu'une couche de mise en cohérence est réalisée, une vérification est effectuée afin de confirmer que les résultats coïncident avec les données expérimentales. L'exploitation des données thermodynamiques ajustées pour leur comparaison avec des données expérimentales peut par exemple se faire avec les données de solubilités. Dans le cas où les résultats numériques sont trop éloignés des données expérimentales de la littérature, ce qui peut arriver à cause d'une valeur aberrante ou de paramètres mal ajustés, la sélection des données d'entrée doit être modifiée : des exemples d'ajustements sont l'exclusion ou le rajout d'une donnée cible, d'une espèce, d'une réaction et/ou d'un auteur, la modification des données de départ de l'algorithme, ou encore l'augmentation du nombre d'itérations.

La validation définitive d'une étape de mise en cohérence doit être faite en utilisant des données indépendantes des données exploitées dans le processus. Une autre approche est d'utiliser des données expérimentales de la même couche ou d'une couche supérieure à celle actuelle. Par exemple dans l'étape de mise en cohérence du système Na – O – H, la validation peut être faite à l'aide du système Na – Cl – O – H qui est un système très connu expérimentalement.

3.1.4 . Compilation, sélection et mise en cohérence des données thermodynamiques

3.1.4.1 . Système Na – O – H

Le système simple et bien connu Na – O – H a déjà été mis en cohérence en 2009 par D. You. Mais un certain nombre d'améliorations ayant été apportées à l'algorithme depuis, les données de ce système ont été mises à jour. Le système Na – O – H comporte quatre espèces distinctes stables entre 25 °C et 350 °C : $\text{Na}_{(a)}^+$, $\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{NaOH}_{(s)}$ et $\text{NaOH}_{(l)}$.

Les données thermodynamiques cibles pour les espèces stables du système Na – O – H sont regroupées dans la Table B.1 de l'annexe B.3.

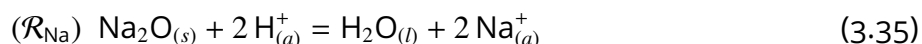
La Table 3.4 donne les paramètres d'entrée pour la mise en cohérence des espèces du système Na – O – H. Les espèces des couches 0 et 1 ont déjà été ajustées précédemment, et servent de référence lors de la mise en cohérence de la couche 2.

Table 3.4 – Paramètres d'entrée lors de la mise en cohérence du système Na – O – H. En jaune, les espèces de la couche 0 (éléments à l'état standard de référence), en bleu les espèces de la couche 1 (espèces O – H), et en vert les espèces de la couche 2 dont les paramètres vont être ajustés. La notation $E_x = 10^x$ est utilisée afin d'améliorer la lisibilité

Espèce	$\Delta_f H^\bullet$ (J.mol ⁻¹)	S^\bullet (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Cp^\bullet/α_0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	V_{mol}^\bullet/α_1 (m ³ .mol ⁻¹)	ω/α_2 (J.mol ⁻¹)	α_3	T_{min} (K)	T_{max} (K)
H _{2(g)}	0	130.643	34.4379	-971.224	-0.00987682	6.81021E-6	273.15	647.096
O _{2(g)}	0	205.15	17.9905	1339.05	0.0264516	-1.11702E-5	273.15	647.096
Na _(s) ($T \leq 370.97$ K)	0	51.349	81.0043	164.618	-0.364999	6.24312E-4	273.15	370.97
Na _(l) ($T \geq 370.97$ K)	-2587.2	44.296	37.47	-0.0317783	-0.0191405	1.06121E-5	370.97	647.096
H _(a) ⁺	0	0	0	0	0	0	273.15	647.096
H _{2(a)}	-4162.32	57.6549	128.893	-3.39873E-4	33104	0	273.15	647.096
H _{2O(g)}	-241822	188.798	IAPWS95	IAPWS95	IAPWS95	IAPWS95	273.15	647.096
H _{2O(l)}	-285830	69.9494	IAPWS95	IAPWS95	IAPWS95	IAPWS95	273.15	647.096
O _{2(a)}	-12150.2	108.946	194.107	-0.00020892	82215.8	0	273.15	647.096
OH _(a) ⁻	-230015	-10.9	$K_w, IAPWS95$	$K_w, IAPWS95$	$K_w, IAPWS95$	$K_w, IAPWS95$	273.15	647.096
Na _(a) ⁺	-240340	58.54	0	1.5E-5	950000	0	273.15	647.096
Na _{2O(s)}	-417982	75.04	19.501	3133.33	0.129915	-9.69895E-5	298.15	647.096
NaOH _(l) ($T \geq 596$ K)	-496640	-60.295	89.5654	0	-0.005847	0	596	647.096
NaOH _(s) ($T \leq 572$ K)	-425931	64.4336	98.7255	-3214.08	-0.184772	3.00977E-4	298.15	572
NaOH _(s) (572 K $\leq T \leq 596$ K)	0	0	86.023	0	0	0	572	596

Les données d'entrée pour une espèce sont fixées soit en tant que moyenne des données cibles de chaque grandeur, soit comme valeur arbitraire pour le début des ajustements. Le dernier cas est souvent appliqué pour le volume molaire et l'énergie de Born qui ne sont pas souvent disponibles dans la littérature¹¹, et qui sont donc fixés respectivement à 1.5×10^{-5} m³.mol⁻¹ et 9.5×10^5 J.mol⁻¹.

La réaction de référence (3.35) sert de cible aux ajustements, et sa constante de réaction varie avec la température selon l'expression (3.36) issue de PhreeqC.



$$\log(K_{\mathcal{R}_{Na}}^\bullet(T)) = -63.585 - 8.470 \times 10^{-3} T + \frac{20923}{T} + \frac{326.51}{T^2} + 11.118 \log(T) \quad (3.36)$$

Le processus d'ajustement progressif des données présenté dans la section 3.1.3 est appliqué, et après un total de 1650 itérations le jeu de données de la Table 3.5 est obtenu.

11. Les paramètres du modèle HKF de quelques espèces comme Na_(a)⁺, Cu_(a)⁺ ou CuOH_(a)⁺ peuvent être trouvés dans les articles de Helgeson *et al.* [182] et Shock *et al.* [185, 186].

Table 3.5 – Paramètres de sortie à la fin de l'étape de mise en cohérence du système Na – O – H.

Espèce	$\Delta_f H^\bullet$ (J.mol ⁻¹)	S^\bullet (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Cp^\bullet/α_0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	V_{mol}^\bullet/α_1 (m ³ .mol ⁻¹)	ω/α_2 (J.mol ⁻¹)	α_3	T_{min} (K)	T_{max} (K)
Na ⁺ _(a)	-240751	60.6585	0.7520	-6.0637E-6	954650	0	273.15	647.096
Na ₂ O _(s)	-417536	73.0298	19.4035	3133.46	0.148406	-7.69E-5	298.15	647.096
NaOH _(l) (T ≥ 596 K)	-496631	-60.2192	90.0014	0	-0.008327	0	596	647.096
NaOH _(s) (T ≤ 572 K)	-425871	64.585	98.8367	-3213.94	-0.185196	2.99E-4	298.15	572
NaOH _(s) (572 K ≤ T ≤ 596 K)	0	0	86.1604	0	0	0	572	596

La Figure 3.6 permet de visualiser les résultats de l'ajustement par rapport aux données cibles extraites de la littérature.

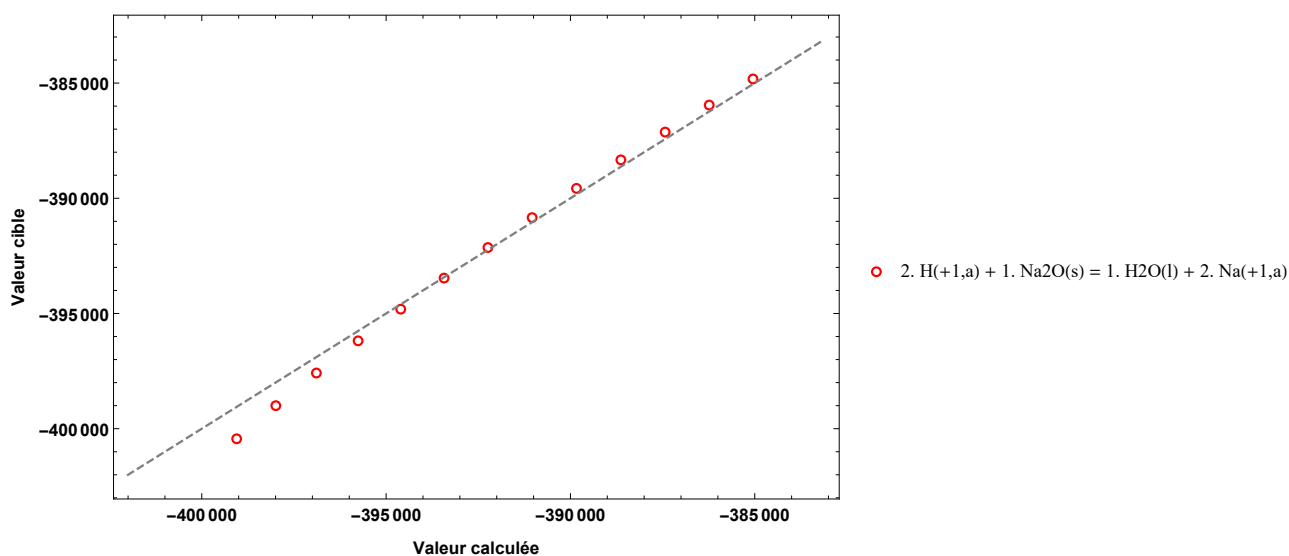


Figure 3.6 – Comparaison du $\Delta_{\mathcal{R}_{Na}} G^\bullet(T)$ de la mise en cohérence après 1650 itérations (Valeur calculée) avec les données cibles (Valeur cible) pour le système Na – O – H. La droite en pointillés est la bissectrice du graphique

La bissectrice en pointillés est l'objectif à atteindre pour les points affichés, c'est à dire une égalité entre les données cibles et les données calculées. C'est en partie grâce à cet affichage que l'avancement du processus de mise en cohérence est évalué visuellement, en fonction du rapprochement ou de l'éloignement des points par rapport à la bissectrice.

La Figure 3.7 montre la comparaison entre $\ln(K_{\mathcal{R}_{Na}}^\bullet(T))$ des données de la mise en cohérence et celui de la littérature. Les données calculées et cibles sont très proches comme il est observé sur le graphique, ce qui confirme le bon déroulement du processus et la justesse des données obtenues.

L'ajustement des données de ce système montre succinctement les données nécessaires en entrée du processus de mise en cohérence, ainsi que le résultat obtenu après quelques milliers d'itérations. Le système suivant dans le processus de mise en cohérence est le système Cu – O – H, puis son extension à Cu – Na – P – O – H.

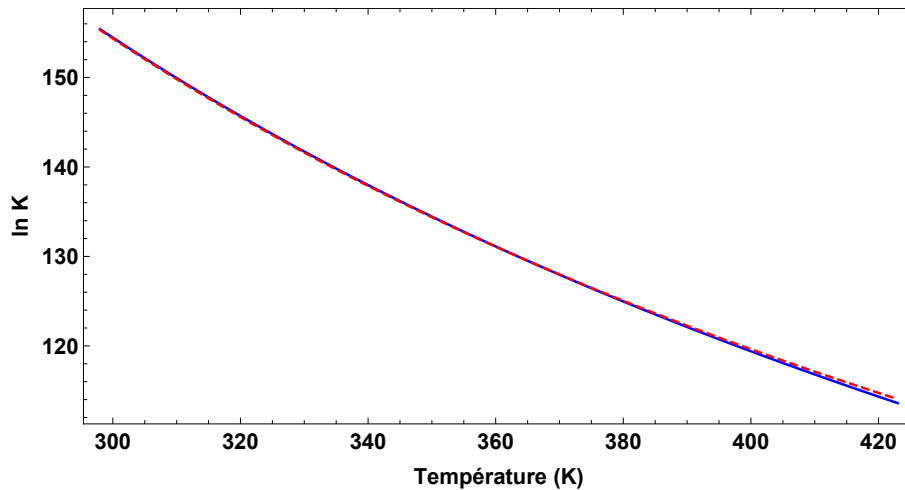


Figure 3.7 – Comparaison entre $\ln(K_{R_{Na}}^{\bullet}(T))$ calculé (en bleu) et cible (en rouge) pour la réaction (3.35)

3.1.4.2 . Système Cu – O – H

Comme vu dans la section 3.1.1, le système chimique Cu – O – H comporte trois espèces solides stables¹² entre 25 °C et 350 °C : $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{CuO}_{(s)}$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$. Les espèces aqueuses considérées sont $\text{Cu}_{(a)}^+$, $\text{CuOH}_{(a)}$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(a)}^-$ pour le degré d'oxydation (I), et $\text{Cu}_{(a)}^{2+}$, $\text{CuOH}_{(a)}^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_{2(a)}$, $\text{Cu}(\text{OH})_{3(a)}^-$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{4(a)}^{2-}$ pour le degré d'oxydation (II).

Les données cibles du système Cu – O – H sont sélectionnées selon leur disponibilité dans la littérature et selon leur accord avec les autres données, et les données aberrantes sont écartées. Les données thermodynamiques cibles pour les espèces et les réactions sont regroupées avec leurs sources dans les Tables B.2, B.3 et B.4 de l'annexe B.3. Lorsqu'aucune donnée cible n'est sélectionnée, cela signifie que ces grandeurs ne sont ajustées qu'à travers les équations de réaction servant de références. Les données pour $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{CuOH}_{(a)}$ sont soit insuffisantes, soit en désaccord avec les résultats expérimentaux d'études de stabilité que nous considérons comme fiables. Ainsi, aucune donnée cible ne leur sont attribuées, elles sont entièrement laissées à l'ajustement par les données de réaction. Les données de réaction de $\text{CuOH}_{(a)}$ sont obtenues par interprétation des courbes de Palmer [61] autour du minimum de solubilité (approximation d'un plateau lié à l'espèce neutre). Certaines références pour des espèces ou réactions sont issues de bases de données de logiciels de calculs thermodynamiques, et sont soit des bases de données très fiables, soit un moyen de pallier au manque de données dans la littérature.

12. Le cuivre métallique $\text{Cu}_{(s)}$ est l'espèce à l'état de référence du cuivre, il ne fait donc pas parti du système Cu – O – H mais de la couche de référence (o.o).

La Table 3.6 donne les paramètres d'entrée pour la mise en cohérence des espèces du système Cu – O – H.

Table 3.6 – Paramètres d'entrée lors de la mise en cohérence du système Cu – O – H. En jaune, les espèces de la couche 0 (éléments à l'état standard de référence), en bleu les espèces de la couche 1 (espèces O – H), et en vert les espèces de la couche 2 dont les paramètres vont être ajustés.

Espèce	$\Delta_f H^\bullet$ (J.mol ⁻¹)	S^\bullet (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Cp^\bullet/α_0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	V_{mol}^\bullet/α_1 (m ³ .mol ⁻¹)	ω/α_2 (J.mol ⁻¹)	α_3	T_{min} (K)	T_{max} (K)
H _{2(g)}	0	130.643	34.4379	-971.224	-0.00987682	6.81021E-6	273.15	647.096
O _{2(g)}	0	205.15	17.9905	1339.05	0.0264516	-1.11702E-5	273.15	647.096
Cu _(s)	0	33.1541	28.6042	-1045.46	-0.00367796	5.008E-6	298.15	647.096
H _(a) ⁺	0	0	0	0	0	0	273.15	647.096
H _{2(a)}	-4162.32	57.6549	128.893	-3.39873E-4	33104	0	273.15	647.096
H _{2O(g)}	-241822	188.798	IAPWS95	IAPWS95	IAPWS95	IAPWS95	273.15	647.096
H _{2O(l)}	-285830	69.9494	IAPWS95	IAPWS95	IAPWS95	IAPWS95	273.15	647.096
O _{2(a)}	-12150.2	108.946	194.107	-0.00020892	82215.8	0	273.15	647.096
OH _(a) ⁻	-230015	-10.9	$K_{w,IAPWS95}$	$K_{w,IAPWS95}$	$K_{w,IAPWS95}$	$K_{w,IAPWS95}$	273.15	647.096
Cu _(a) ⁺	71675	40.6	57.3208	1.5E-5	950000	0	298.15	473.15
Cu _(a) ²⁺	64900	-98	-23.9	1.5E-5	950000	0	298.15	473.15
Cu(OH) _{2(a)} ⁻	-443638	39.1037	-130	1.5E-5	950000	0	298.15	298.15
Cu(OH) _{2(a)}	-414000	33	50	1.5E-5	55000	0	298.15	298.15
Cu(OH) _{2(s)}	-450000	100	0	0	0	0	298.15	298.15
Cu(OH) _{3(a)} ⁻	-688600	-54	300	1.5E-5	950000	0	298.15	298.15
Cu(OH) _{4(a)} ²⁻	-913477	14.25	0	1.5E-5	950000	0	298.15	298.15
Cu ₂ O _(s)	-170707	92.36	98.4737	-6978.94	-0.0580297	5.88697E-5	298.15	647.096
CuO _(s)	-157300	42.63	75.0847	-7354.66	-0.0346466	2.47678E-5	298.15	647.096
CuOH _(a) ⁺	-177223	-0.5	60	1.5E-5	250000	0	298.15	473.15
CuOH _(a)	-210000	10	-100	1.5E-5	35000	0	298.15	298.15

Le processus d'ajustement progressif des données est appliqué, et après un total de 12900 itérations le jeu de données de la Table 3.7 est obtenu.

Table 3.7 – Paramètres de sortie à la fin de l'étape de mise en cohérence du système Cu – O – H.

Espèce	$\Delta_f H^\bullet$ (J.mol ⁻¹)	S^\bullet (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Cp^\bullet/α_0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	V_{mol}^\bullet/α_1 (m ³ .mol ⁻¹)	ω/α_2 (J.mol ⁻¹)	α_3	T_{min} (K)	T_{max} (K)
Cu _(a) ⁺	71458.9	42.6695	54.435	8.63E-5	160421	0	298.15	473.15
Cu _(a) ²⁺	64983.4	-90.2779	-11.2773	-3.49E-4	587352	0	298.15	473.15
Cu(OH) _{2(a)} ⁻	-443083	36.4237	-148.181	-6.2E-4	840795	0	298.15	298.15
Cu(OH) _{2(a)}	-413620	36.7579	52.2787	-3.47E-5	318285	0	298.15	298.15
Cu(OH) _{2(s)}	-434251	103.787	9.1186	0.696425	0.128382	-0.00113426	298.15	298.15
Cu(OH) _{3(a)} ⁻	-692556	-45.3283	319.133	1.15E-4	1.029E6	0	298.15	298.15
Cu(OH) _{4(a)} ²⁻	-911106	-1.48892	2.28758	1.73E-3	2.093E6	0	298.15	298.15
Cu ₂ O _(s)	-172084	100.323	145.25	-6977.26	-0.275263	2.98E-4	298.15	647.096
CuO _(s)	-157252	45.1218	113.329	-7351.8	-0.205469	2.11E-4	298.15	647.096
CuOH _(a) ⁺	-177183	-1.965	61.729	1.06E-4	254768	0	298.15	473.15
CuOH _(a)	-205966	17.3415	-109.321	2.61E-4	126440	0	298.15	298.15

La Figure 3.8 permet de visualiser les résultats de l'ajustement par rapport aux données cibles extraites de la littérature.

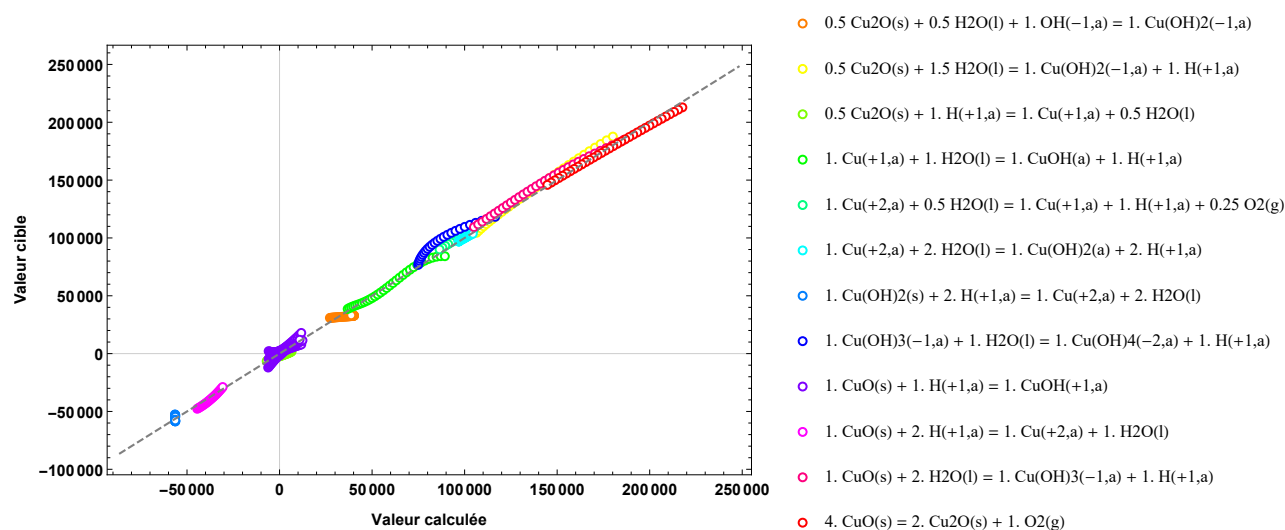


Figure 3.8 – Comparaison des $\Delta_{\mathcal{R}}G^*(T)$ de la mise en cohérence après 12900 itérations (Valeur calculée) avec les données cibles (Valeur cible) pour le système Cu – O – H. La droite en pointillés est la bissectrice du graphique

C'est l'alignement sur la bissectrice qui permet de conclure que l'ajustement est terminé. En effet, la multiplication des données cibles par rapport au système Na – O – H augmente significativement le temps de calcul, comme en atteste la différence du nombre total d'itérations. La convergence totale n'est jamais atteinte, mais il suffit que les points soient proches des bissectrices pour obtenir un jeu de données exploitable.

Une comparaison des $\ln(K_{\mathcal{R}}^*(T))$ calculés après la mise en cohérence avec ceux des cibles de la littérature est montrée en deux parties, Figures 3.9 et 3.10, dans l'ordre d'apparition des réactions de la Figure 3.8. Les équations de réaction dont les données cibles sont sous la forme de $\Delta_{\mathcal{R}}G_i^*(T)$ sont converties en $\ln(K_{\mathcal{R}}^*(T))$ par l'équation (3.7).

Selon les réactions, les données calculées et cibles sont plus ou moins proches, mais systématiquement avec un écart des $\ln(K_{\mathcal{R}}^*(T))$ inférieur à 4, et pour la plupart inférieur à 2. Les écarts sont les plus importants pour les réactions impliquant $\text{Cu}(\text{OH})_{3(a)}^-$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{4(a)}^{2-}$. Ce constat n'est pas surprenant car seule la première est considérée par Palmer [69] et seule la deuxième est considérée par Var'yash [82], et donc leurs données sont concurrentielles en milieu basique.

Au vu de la qualité des données traitées et de la disparité des données cibles et des résultats expérimentaux, ces écarts sont raisonnables et le jeu de données obtenu est comparé aux données expérimentales pour vérification.

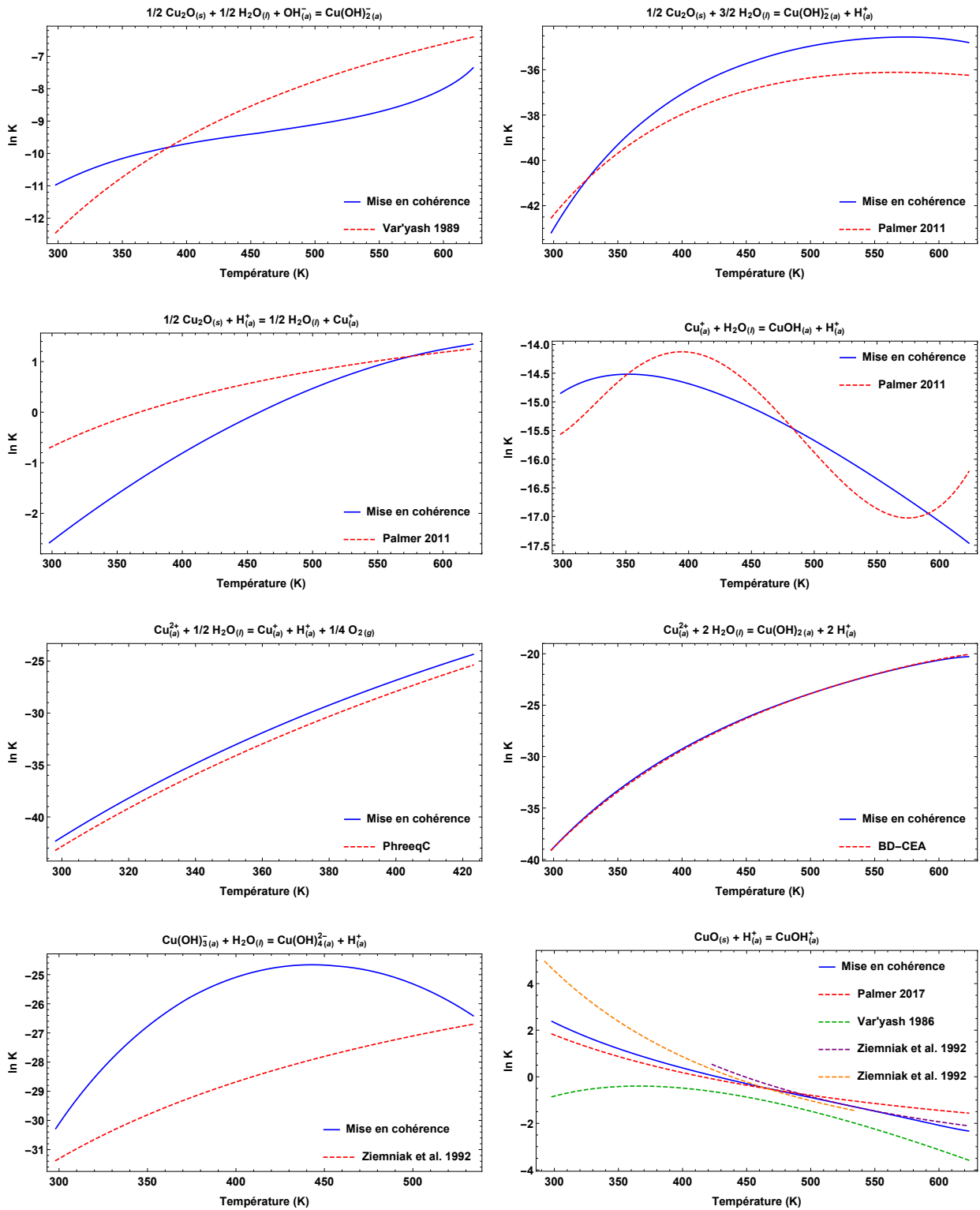


Figure 3.9 – Comparaison entre les $\ln(K_R^*(T))$ calculés après la mise en cohérence (en bleu) et cibles (en rouge, vert, violet et orange) pour le système Cu – O – H (Partie 1)

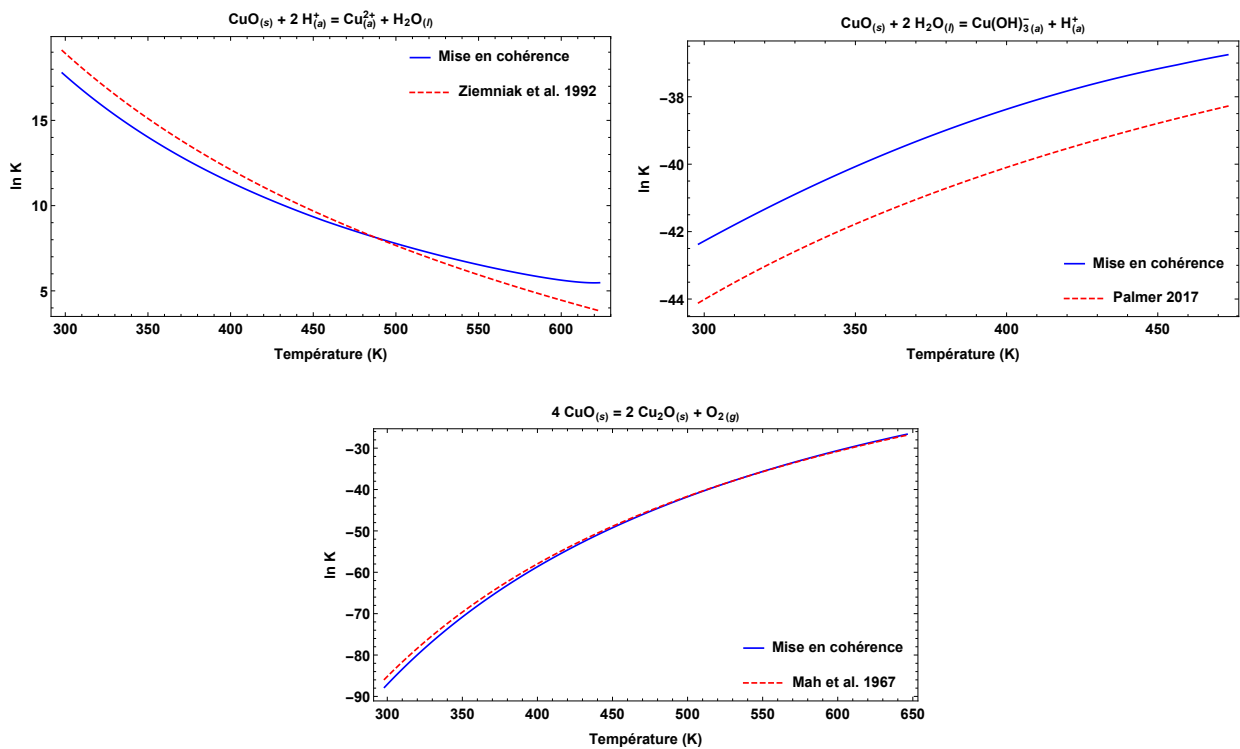


Figure 3.10 – Comparaison entre les $\ln(K_R^*(T))$ calculés après la mise en cohérence (en bleu) et cibles (en rouge) pour le système Cu – O – H (Partie 2)

3.1.5 . Vérification du jeu de données obtenu pour Cu – O – H par comparaison avec les données expérimentales de la littérature

Dans cette partie, les données thermodynamiques calculées sont utilisées afin de calculer l'ensemble des constantes de réactions selon les équations développées dans la section 3.1.2. En effet, comme vu dans la section 3.1.1, la solubilité d'une espèce solide se calcule à partir des constantes de réactions, de la température, de la pression totale du système, de la pression partielle en $H_{2(g)}$ ou $O_{2(g)}$ et du pH.

Par exemple, la Figure 3.11 est la représentation en 3D de la solubilité de chaque espèce solide du cuivre en fonction du pH et de la pression partielle en hydrogène, avec une température fixée à 200 °C.

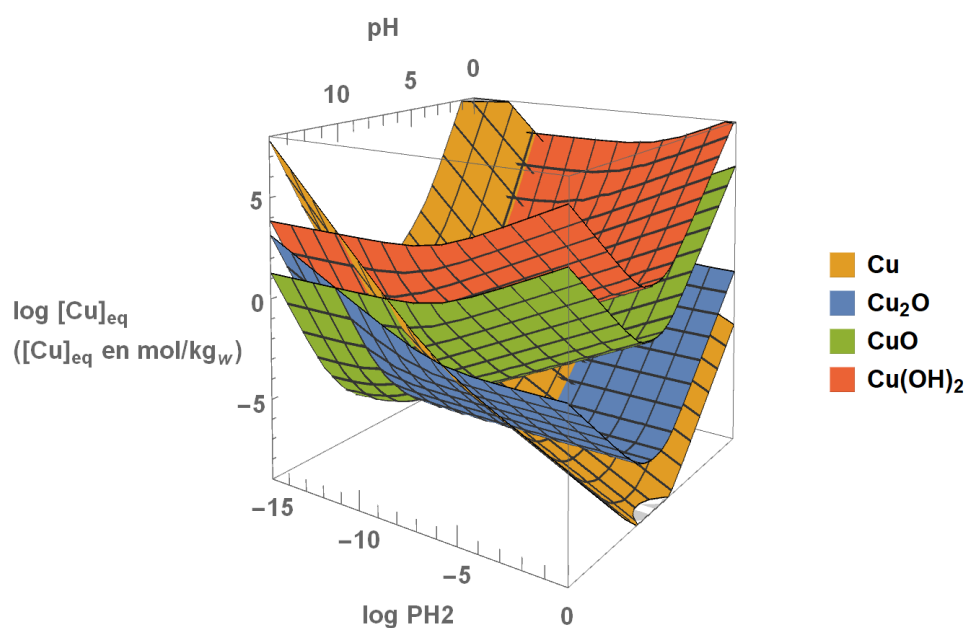


Figure 3.11 – Solubilités des 4 espèces solides du cuivre considérées comme stables en fonction du pH et de $\log(P_{H_2})$ à $T = 200$ °C

Dans ce graphique, les courbes des solubilités se croisent et l'espèce dont la solubilité est la plus faible varie avec la pression partielle en hydrogène à l'équilibre. Le tracé d'un graphique similaire mais à pH fixé ($pH = 7$), et sa visualisation par projection sur le plan de la température et de $\log(P_{H_2})$ permet de déduire les domaines de stabilité de chaque solide entre 25 °C et 300 °C (cf. Figure 3.12).

Il est observé que l'intervalle de stabilité de $Cu_2O_{(s)}$ est encadré par les domaines de stabilité de $Cu_{(s)}$ pour des hautes pressions de H_2 et de $CuO_{(s)}$ pour des basses pressions de H_2 . Ces observations vont dans le sens attendu, puisqu'un environnement réducteur (P_{H_2} élevée) favorise l'espèce la plus réduite (le cuivre métallique) et un environnement oxydant (P_{H_2} faible) l'espèce la plus oxydée ($CuO_{(s)}$). Il est à noter que $Cu(OH)_{2(s)}$ n'est jamais l'espèce dont la solubilité est minimale à $pH = 7$. Cette affirmation est également vérifiée quels que soient le pH, la température et P_{H_2} , car les projections sont toutes similaires à celle de la Figure 3.12 quel que soit le pH. Ainsi selon les données de la mise en cohérence ce composé n'est pas

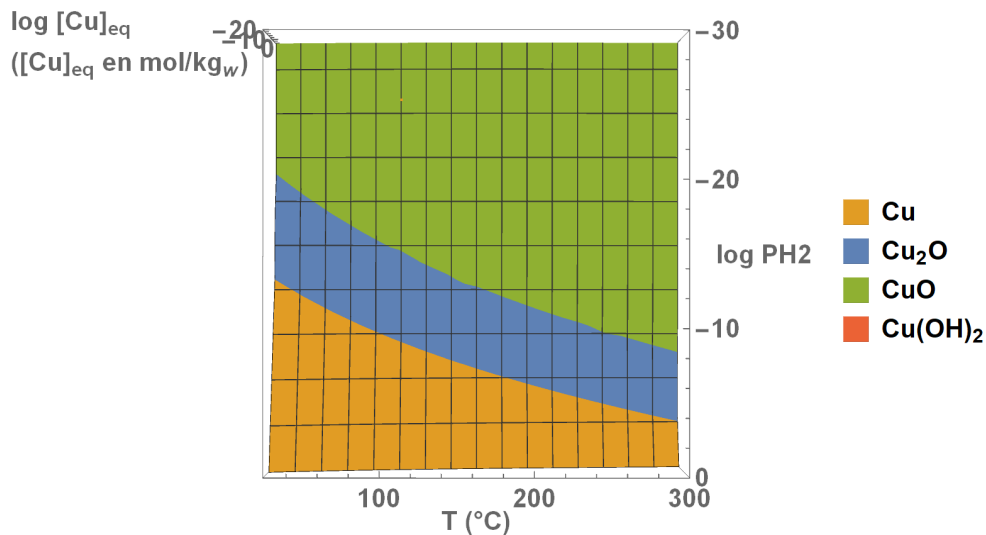


Figure 3.12 – Projection sur le plan $(T, \log(P_{H_2}))$ du graphe en 3D des $\log([Cu]_{eq})$ des 4 espèces solides du cuivre considérées comme stables en fonction de la température et de $\log(P_{H_2})$ à $pH = 7$

stable pour ces conditions physico-chimiques, ce qui confirme les observations de Hidmi et Edwards [176].

Des tracés de la concentration en fonction du pH à des températures et des P_{H_2} fixés permettent de comparer les résultats de la mise en cohérence avec les données expérimentales de la littérature. Un bon accord est considéré lorsque la courbe et les points expérimentaux sont situés à moins d'une décade d'écart. Comme mentionné dans le chapitre 1 section 1.3.2, des données expérimentales sur des domaines de température et de pH étendus ne sont disponibles que pour 2 des 4 espèces considérées comme stables dans cette étude : $Cu_2O_{(s)}$ et $CuO_{(s)}$.

Afin d'étudier la solubilité du $CuO_{(s)}$, la pression en H_2 pour le calcul de la solubilité théorique est fixée arbitrairement afin d'être dans le domaine de stabilité de $CuO_{(s)}$. Les graphes tracés dans la Figure 3.13 sont obtenus pour $P_{H_2} = 10^{-30}$ bar entre 25 °C et 300 °C (soit $P_{O_2} = 10^{-23}$ bar à 10^{24} bar).

Les courbes calculées à partir des données de la mise en cohérence passent toutes par le nuage des données expérimentales de la littérature, sauf les points de Ziemniak *et al.* qui sont très élevés. Les points expérimentaux à 250 °C de cet auteur sont supérieurs de presque trois décades par rapport aux points des autres auteurs, notamment Palmer et Var'yash. Cette nette divergence peut être due au débit de fluide élevé de ses expériences, $(1.17 \pm 0.17) \times 10^{-4} \text{ kg.s}^{-1}$, qui peut provoquer un biais par entraînement mécanique de particules.

Sur ces courbes, plusieurs phénomènes sont notés. Tout d'abord, chaque pente est associée à la prédominance d'une espèce. La Figure 3.14 montre la contribution de chaque espèce aqueuse du cuivre (II) à la courbe de la solubilité totale de $CuO_{(s)}$ à 200 °C et $P_{H_2} = 10^{-30}$ bar (soit $P_{O_2} = 4.4 \times 10^{13}$ bar).

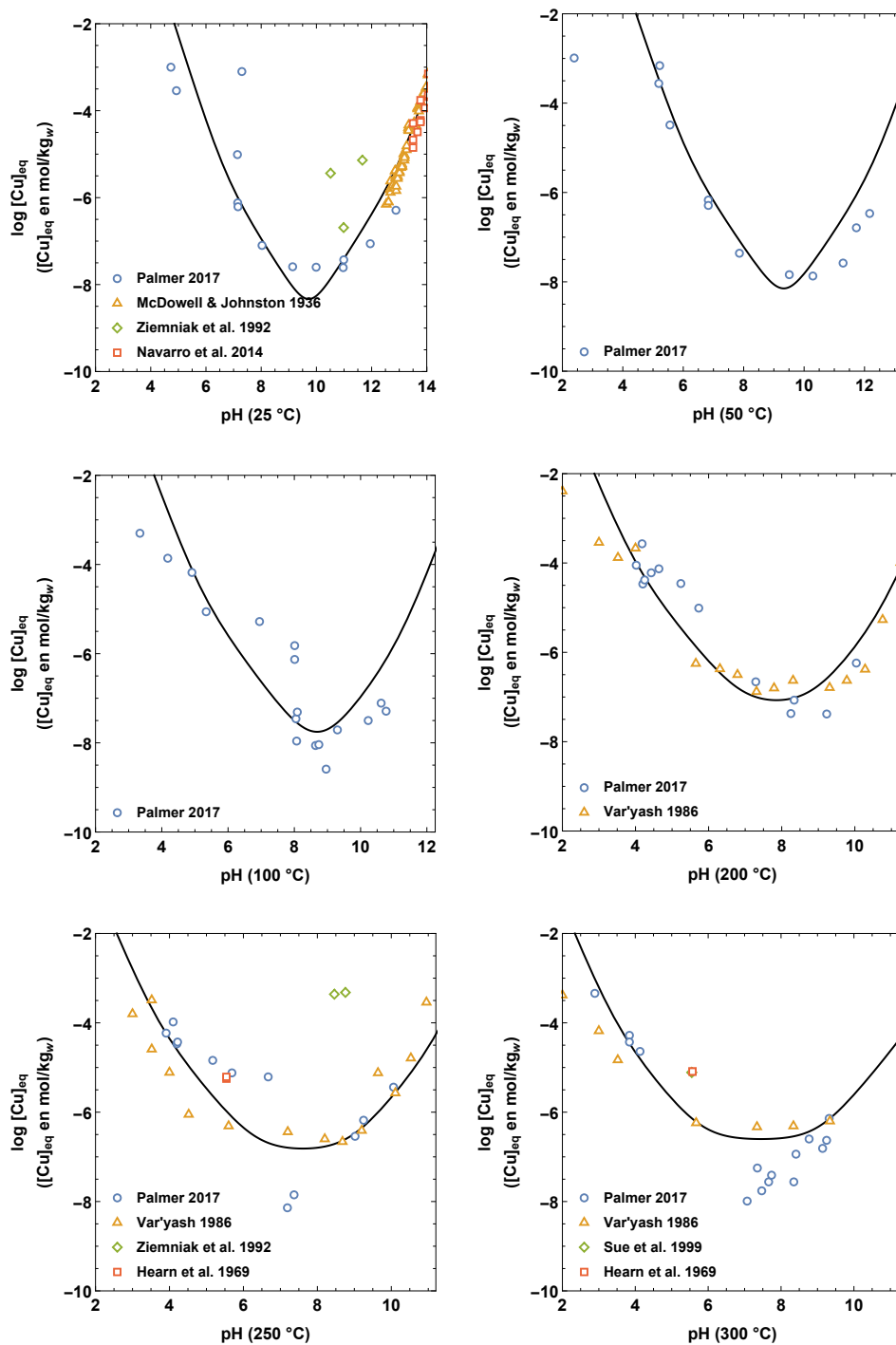


Figure 3.13 – Comparaison des données de solubilité expérimentales de $\text{CuO}_{(s)}$ de Palmer [69], Ziemniak et al. [78], McDowell et Johnston [80], Navarro et al. [81], Var'yash [82], Hearn et al. [84] et Sue et al. [187] avec les courbes calculées (trait noir) à l'aide des données de la mise en cohérence à différentes températures (de gauche à droite et de haut en bas 25 °C, 50 °C, 100 °C, 200 °C, 250 °C et 300 °C)

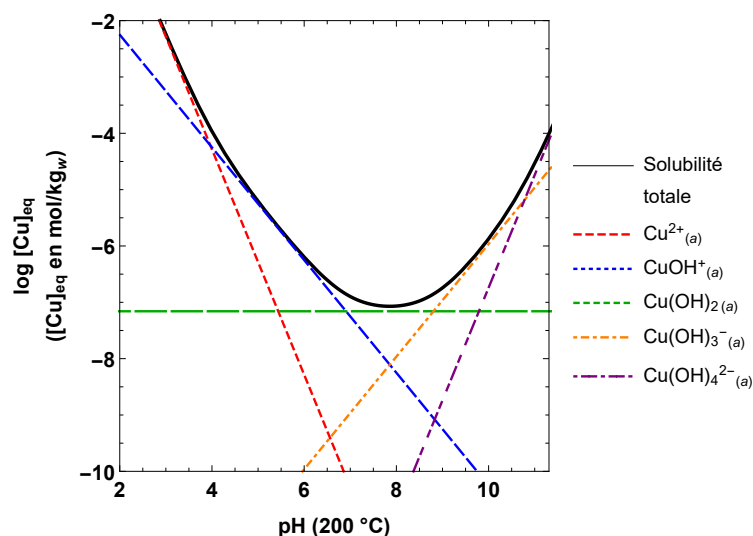


Figure 3.14 – Contribution de chaque espèce aqueuse du cuivre à la solubilité de $\text{CuO}_{(s)}$ à 200 °C et $P_{\text{H}_2} = 10^{-30}$ bar. Pour rappel, la solubilité totale est la somme des concentrations de chaque espèce du cuivre en solution. Les courbes des espèces du cuivre (I) ne sont pas montrées car le milieu est trop oxydant pour que les concentrations de ces composés soient significatives. Les courbes sont calculées à partir des données thermodynamiques ajustées par la mise en cohérence

Comme expliqué dans le chapitre 1 section 1.3.2, le plateau des courbes à 250 °C et 300 °C est dû à la prédominance d'une espèce neutre, ici $\text{Cu}(\text{OH})_{2(a)}$. La pente de -2 pH observée pour des pH acides est due à la prédominance de $\text{Cu}^{2+}_{(a)}$. De même, la pente de $-\text{pH}$ est due à $\text{CuOH}^+_{(a)}$ (pH neutres), la pente de $+\text{pH}$ est due à $\text{Cu}(\text{OH})_{3(a)}^-$ (pH basiques) et la pente de $+2$ pH est due à $\text{Cu}(\text{OH})_{4(a)}^{2-}$ (pH très basiques). Lors des étapes de mise en cohérence, ces contributions individuelles permettent d'identifier un éloignement des données ajustées par rapport aux données expérimentales d'une espèce, auquel cas il faut potentiellement revoir les données cibles ou le point de départ de la mise en cohérence.

De même, les courbes et les points expérimentaux de solubilité de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ sont tracés à température et pression d'équilibre de H_2 fixes afin de vérifier les données des espèces du cuivre (I). Comme vu dans la Figure 3.12, $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ est stable sur une gamme de P_{H_2} qui évolue avec la température. Or, en se situant dans cette gamme pour une température donnée, les valeurs de solubilités sont uniformes. Les graphes de la Figure 3.15 sont donc obtenus pour les températures et les P_{H_2} répertoriées dans la Table 3.8 (les P_{H_2} sont fixées arbitrairement dans la gamme de stabilité).

Table 3.8 – Pressions de H_2 en équilibre aux températures de calcul de la solubilité à partir des données de la mise en cohérence, afin que $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ soit l'espèce solide stable (cf. Figure 3.12).

Température	25 °C	50 °C	100 °C	200 °C	250 °C	300 °C
P_{H_2} (bar)	10^{-15}	10^{-13}	10^{-10}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}

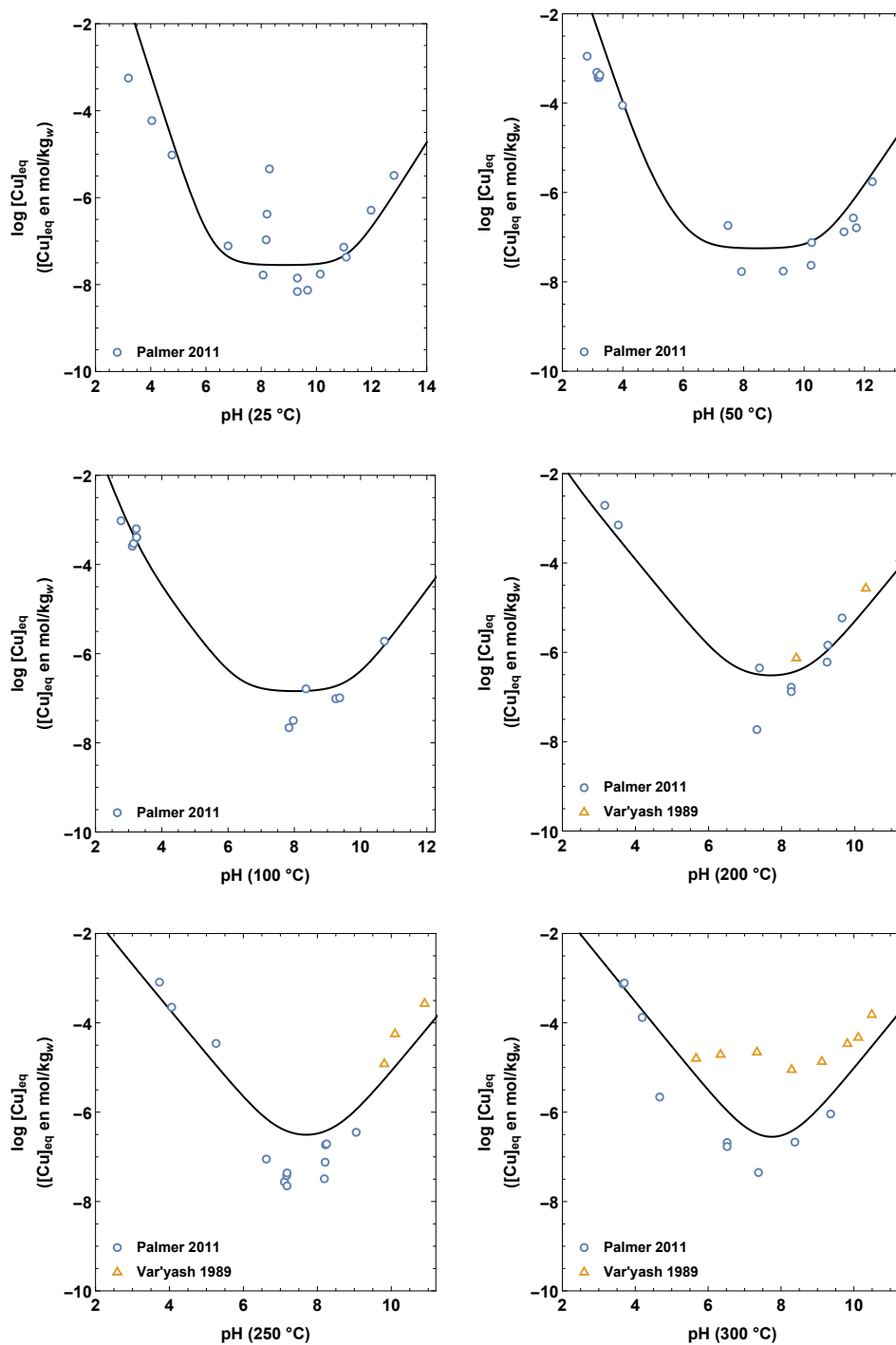


Figure 3.15 – Comparaison des données de solubilité expérimentales de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ de Palmer [61] et Var'yash [83] avec les courbes calculées (trait noir) à l'aide des données de la mise en cohérence à différentes températures (de gauche à droite et de haut en bas 25 °C, 50 °C, 100 °C, 200 °C, 250 °C et 300 °C)

Les courbes calculées à partir des données de la mise en cohérence passent dans les nuages de points, et sont systématiquement situées à moins d'une décade des points ex-

périmentaux, sauf à 300 °C pour les points de Var'yash. Comme précisé dans le chapitre 1 section 1.3.2, cette différence est due à l'observation par Var'yash de l'espèce neutre. Ici, Palmer ne l'observe pas, mais sa méthode de détermination de la solubilité (montage dynamique) est plus rigoureuse que celle de Var'yash (montage statique). En effet, le montage avec écoulement permet un maintien du potentiel d'oxydoréduction et du pH de la solution, ce que le montage statique ne peut pas faire. Cette différence permet de choisir les points expérimentaux de Palmer comme meilleure référence en cas de conflit.

De même que pour la solubilité de $\text{CuO}_{(s)}$, la prédominance des espèces aqueuses dans les courbes de solubilité de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ peut être déduite des pentes des courbes de la Figure 3.16.

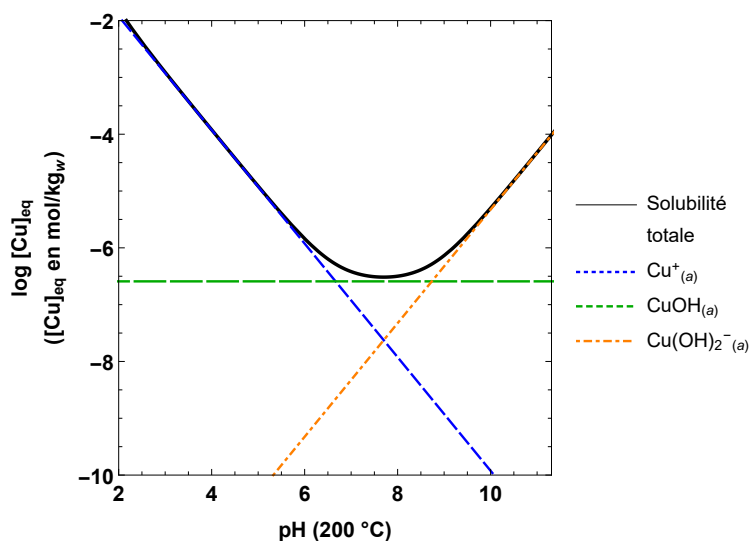


Figure 3.16 – Contribution de chaque espèce aqueuse du cuivre à la solubilité de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ à 200 °C et $P_{\text{H}_2} = 10^{-7}$ bar. Les courbes des espèces du cuivre au degré d'oxydation (II) ne sont pas montrées car le milieu est trop réducteur pour que les concentrations de ces composés soient significatives. Les courbes sont calculées à partir des données thermodynamiques ajustées par la mise en cohérence

Une pente de $-\text{pH}$ atteste de la prédominance de $\text{Cu}_{(a)}^+$, un plateau est dû à l'espèce neutre $\text{CuOH}_{(a)}$ et une pente de $+\text{pH}$ est due à $\text{Cu}(\text{OH})_{2(a)}^-$.

En revanche, ces observations ne sont pas applicables aux courbes de solubilité à 25 °C, 50 °C et 100 °C (ce dernier dans une moindre mesure). Une pente de -2 pH est observée sur ces courbes pour des pH acides, ce qui ne correspond à aucune espèce du cuivre aqueux au degré d'oxydation (I). Il s'agit d'une plus grande stabilité à basse température de $\text{Cu}_{(a)}^{2+}$ par rapport à $\text{Cu}_{(a)}^+$, comme montré dans la Figure 3.17.

Cette stabilité d'une espèce du cuivre au degré d'oxydation (II) dans un environnement réducteur est contre-intuitive mais n'est pas impossible. Elle diminue avec la température pour laisser la place à $\text{Cu}_{(a)}^+$, ce qui est dû à l'intervalle de solubilité de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ qui est stable dans une zone où la valeur de P_{H_2} est faible à basse température, et plus élevée à haute température (cf. Figure 3.12).

Ainsi, la vérification du bon accord entre les données ajustées par la mise en cohérence

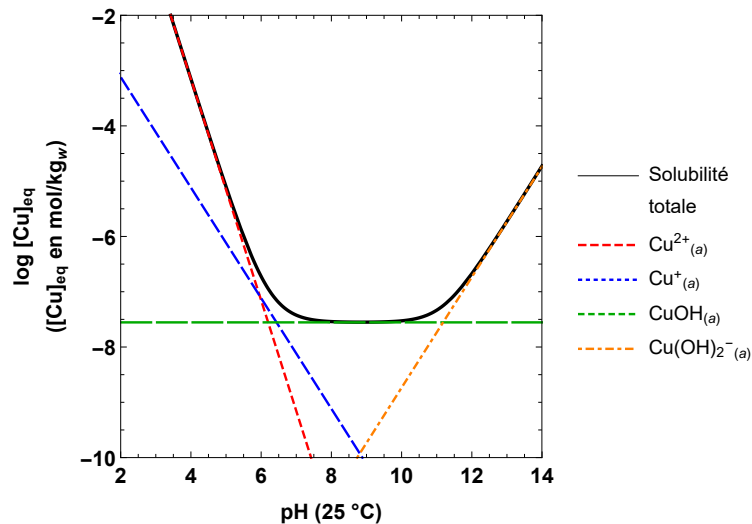


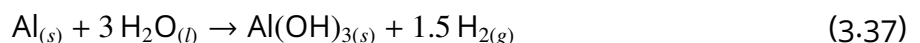
Figure 3.17 – Contribution de chaque espèce aqueuse du cuivre à la solubilité de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ à 25 °C et $P_{\text{H}_2} = 10^{-15}$ bar. Les courbes sont calculées à partir des données thermodynamiques ajustées par la mise en cohérence

et les données expérimentales de la littérature est concluante pour le système Cu – O – H. Les courbes calculées passent bien dans les nuages de points expérimentaux disponibles dans la littérature.

Afin de valider que ces données sont utilisables dans le contexte du circuit secondaire, des données expérimentales supplémentaires indépendantes de la mise en cohérence en relation avec le système Cu – O – H ont été déterminées pour les comparer aux données de la mise en cohérence. Au vu du faible nombre d'études sur le cuivre métallique en milieu réducteur, c'est la solubilité de ce solide qui est déterminée, à pH acide et basique.

3.2 . Validation du jeu de données thermodynamiques par étude expérimentale de la solubilité du cuivre métallique à 25 °C

Les seules données expérimentales sur la solubilité du cuivre métallique dans des conditions réductrices à haute température ont été trouvées chez Var'yash [83] pour les températures 300 °C et 350 °C, et uniquement à des pH acides ou neutres. Déterminer la solubilité du cuivre métallique nécessite que la solution au contact du solide ait un potentiel d'oxydoréduction suffisamment réducteur, environnement plus complexe à maintenir qu'un environnement oxydant. Dans son étude, Var'yash utilise la réaction d'oxydation totale du couple $\text{Al}_{(s)}/\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ afin de produire de l'hydrogène selon la réaction totale (3.37) qui a lieu à $T \geq 300$ °C [83].



Cette méthode apporte une quantité fixe et limitée d'hydrogène, puisque le système est maintenu isolé à température jusqu'à atteinte de l'équilibre puis ouvert sans apport supplémentaire d'aluminium. La limite de cette méthode est la détermination précise du potentiel

d'oxydoréduction de l'environnement. En effet, la dissolution du cuivre métallique (et de l'autoclave métallique) dans l'eau provoque également une libération d'hydrogène puisque les espèces dissoutes sont au degré d'oxydation (I) ou (II). Dans le cas de Var'yash, l'introduction de 10 g à 100 g d'aluminium métallique implique la production de 5.6×10^{-4} mol à 5.6×10^{-3} mol d'hydrogène par la réaction totale (3.37). La dissolution du cuivre métallique dans la solution (cf. équation (3.38)) a entraîné dans ces expériences la libération d'un maximum de 10^{-6} mol d'hydrogène¹³.



Les quantités produites d'hydrogène dans les essais de Var'yash par la dissolution du cuivre ne sont pas significatives par rapport à l'hydrogène apporté par la réaction totale de l'aluminium. Cette méthode pour imposer le potentiel d'oxydoréduction est donc valide dans les conditions physico-chimiques appliquées par l'auteur.

Le caractère statique des expériences de Var'yash induit également une part d'incertitudes. En particulier, à la fin de l'expérience quand il s'agit de récupérer la solution, il faut s'assurer que du cuivre qui aurait précipité pendant la mise à froid ne se soit pas mélangé au solide introduit initialement. L'auteur s'en est prémuni avec un montage qui ne permet le contact entre le solide introduit et la solution qu'à haute température par expansion thermique du milieu aqueux. Ainsi, d'éventuels solides sur les parois ou au fond du réacteur lors de l'ouverture sont considérés comme causés par la précipitation à froid. Cette méthode implique que le cuivre n'ait pas précipité sur les parois à chaud lors de la phase d'équilibre, ce qui n'est pas nécessairement vérifié (présence de points froids localement) au vu des résultats des expériences décrites chapitre 4. Une surestimation de la solubilité du cuivre peut alors avoir été mesurée.

Ainsi, les difficultés qu'imposent cette méthode de mesure de la solubilité font que le montage statique n'est pas retenu. Un montage par écoulement continu est préféré dans une configuration similaire à celle de Ziemniak *et al.* [78, 188] ou de Palmer [61, 69] pour l'étude des oxydes du cuivre.

Dans l'étude expérimentale présentée ici, le potentiel réducteur est imposé en continu par la solution d'entrée. La méthodologie des expériences et les résultats obtenus sont présentés dans la partie suivante.

3.2.1 . Dispositif expérimental pour la mesure à 25 °C

Le choix a été fait de conduire une expérience à 25 °C avec un pH acide et un pH très basique respectivement en utilisant un conditionnement H_3PO_4 et un conditionnement NaOH. Ces deux conditionnements sont classiques dans les études de solubilité du cuivre car ils ne complexent pas de façon significative en solution avec le cuivre. L'objectif est d'obtenir des données expérimentales sur un vaste domaine de pH en sachant que la Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS) ne peut quantifier le cuivre qu'à partir d'environ $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. À partir des courbes calculées avec les données de la mise en cohérence du système Cu – O – H, les deux pH visés sont $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 4$ et $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 12$. Le choix de rester sur des mesures à 25 °C plutôt que d'étendre le domaine de température à des valeurs

13. Volume du réacteur d'environ 25 mL et concentration maximale en cuivre de $4.68 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ à 350 °C.

proches de celles du GV, des ZC ou des réchauffeurs est dû à l'augmentation de la solubilité du cuivre métallique avec la température, qui apporte une difficulté sur les prélèvements en sortie. Cette augmentation est confirmée par les données de la mise en cohérence, comme le montre la Figure 3.18.

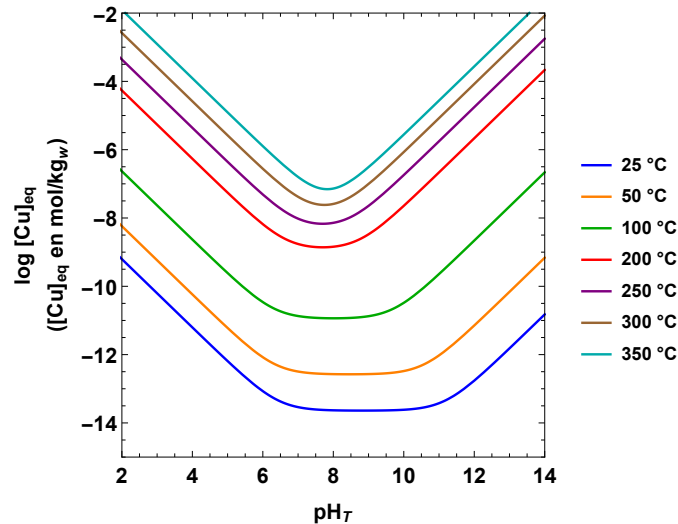


Figure 3.18 – Solubilités du cuivre métallique calculées avec les données de la mise en cohérence à 25 °C, 50 °C, 100 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C et 350 °C pour $P_{H_2} = 0.09$ bar

La difficulté de mesurer la solubilité à haute température est que dans le montage envisagé les lignes de prélèvement en amont et en aval du débitmètre sont à température ambiante pour préserver le débitmètre. Or, la solubilité du cuivre métallique est plus faible à basse température pour les mêmes conditions chimiques, donc après avoir atteint l'équilibre à haute température, il précipiterait en retrouvant la température ambiante.

Les expériences sont menées dans un montage capable de supporter des pH acides et basiques. Ce montage est constitué d'un réacteur de 40 cm³ en alliage de titane TA6V¹⁴ pouvant supporter des conditions de température et de pression jusqu'à 370 °C et 250 bar. Le réacteur est placé dans un four pour maintenir la température à 25 °C tout au long de l'expérience. Un schéma du montage est donné Figure 3.19.

Le cuivre métallique est introduit avant l'expérience dans le réacteur à hauteur de 50 g sous forme de poudre d'environ 300 μm de diamètre. Puisque la densité du cuivre est de 8960 kg.m⁻³ à 20 °C [189], il reste alors $V_{int} = 34.42$ cm³ où le liquide peut circuler librement entre les particules. Les solutions contenant le conditionnement chimique sont préparées à partir d'eau déionisée, dégazée par application simultanée d'un vide et d'ultrasons pendant 3 h à 4 h. Les solutions acides sont obtenues par dilution d'une solution de $H_3PO_{4(a)}$ à 1 mol.L⁻¹ afin d'obtenir une concentration de $[H_3PO_{4(a)}] = 10^{-4}$ mol.kg⁻¹. Les solutions basiques sont obtenues par dilution d'une solution de $NaOH_{(a)}$ à 1 mol.L⁻¹ afin d'obtenir une concentration de $[NaOH_{(a)}] = 10^{-2}$ mol.kg⁻¹. Les produits chimiques employés pour la préparation des

14. 6 % Al, 4 % V, < 0.3 % Fe, < 0.2 % O, < 0.08 % C, < 0.07 % N, reste Ti. D'après Aubert & Duval® <https://www.aubertduval.com/fr/nuance/754/>

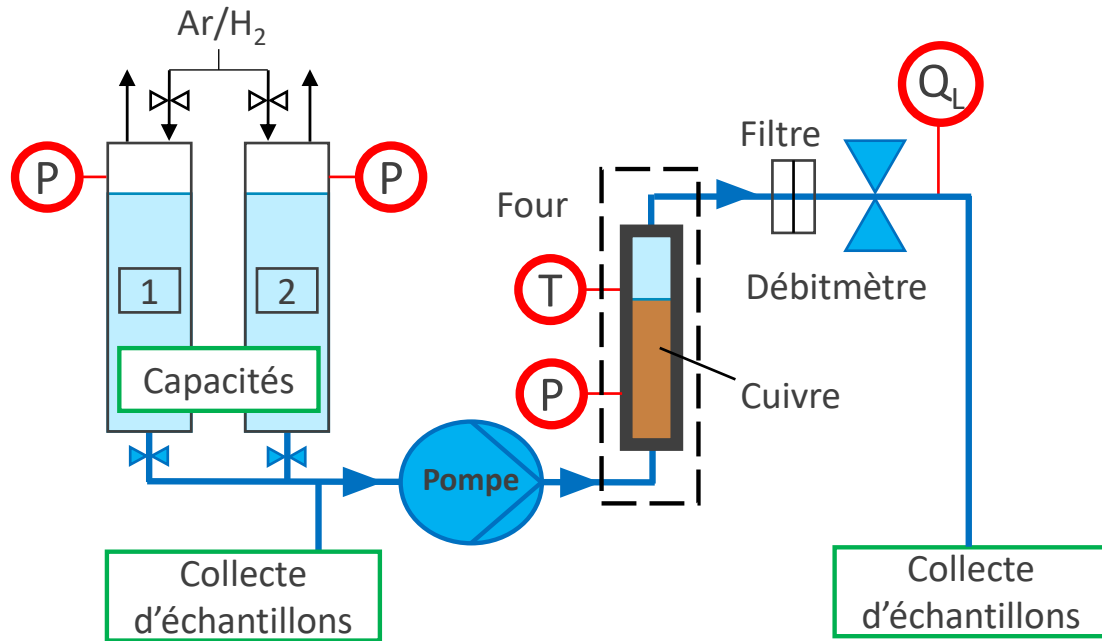


Figure 3.19 – Schéma du montage montrant le positionnement du four, du débitmètre, des stations d'échantillonnage et des capteurs de pression et de température

solutions, et le cuivre métallique introduit dans chaque réacteur, sont répertoriés dans la Table 3.9.

Table 3.9 – Caractéristiques et fournisseurs des produits utilisés pour les expériences de solubilité du cuivre métallique

Espèce	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Molarité (mol.m ⁻³)	Pureté (%at)	Fournisseur	N° batch
Cu _(s)	63.55		99.5	Alfa Aesar	W05E038
H ₃ PO _{4(a)}		1000	99.9	Merck	Z0459539 733
NaOH _(a)		1000	100	VWR	15050002

Les solutions finales sont conservées dans les capacités 1 et 2 sur le schéma sous bullage de 1.8 bar de Ar/H₂ (95 %/5 %) pour imposer un milieu réducteur contrôlé dans le réacteur (concentration en hydrogène déterminée par la loi de Henry, expression (2.60)).

Le débit de solution appliqué est de $5.0 \pm 0.3 \text{ g.h}^{-1}$, soit une durée moyenne de séjour moyenne de 6.5 h à 7.3 h dans le réacteur au contact du cuivre métallique. Ce débit est suffisamment faible pour que l'équilibre entre le cuivre et la solution puisse s'établir, et que les concentrations en sortie ne soient pas biaisées par un entraînement mécanique. En effet, dans son montage Palmer [69] applique un débit de 1.2 g.h^{-1} à 18 g.h^{-1} pour une durée

moyenne de contact de 2 h à 3 h. Cette durée de contact est plus appropriée que celle effectuée par Ziemniak *et al.* [78], qui applique un débit de $420 \pm 60 \text{ g.h}^{-1}$ pour une durée moyenne de contact de 9 min à 11 min. L'ajout d'un filtre à particules ($0.45 \mu\text{m}$ de diamètre) en sortie de chaque réacteur permet d'éliminer le risque de retrouver des particules qui augmenteraient artificiellement les quantités de cuivre récupérées dans les échantillons. Un capteur de pression interne permet à la pompe de réguler la pression dans les réacteurs, de sorte que le fluide soit toujours sous pression pour éviter la formation de bulles de $\text{H}_{2(g)}$ (pression imposée toujours supérieure de 20 bar par rapport à la pression atmosphérique).

Deux stations de prélèvement, une en entrée et une en sortie du montage, permettent de suivre les concentrations en cuivre au cours de l'expérience. Afin de maintenir les éléments dissous en phase aqueuse et d'éviter leur précipitation sur les parois, ce qui fausserait les analyses subséquentes, les prélèvements sont acidifiés à hauteur de 2 %m d'acide nitrique ultra pur. Les prélèvements en sortie du montage sont effectués 1 à 3 fois par semaine pendant la période d'équilibrage, puis lorsque plusieurs semaines ont passé, une phase de criblage permet d'obtenir entre 4 et 8 points en 2 jours pour une meilleure précision sur les concentrations à la stabilité. Chaque prélèvement en sortie dure entre 2 h et 4 h pour obtenir une quantité significative d'échantillon. Les prélèvements en entrée du montage sont effectués 1 fois par semaine. La quantité totale de cuivre est déterminée par ICP-MS.

Avant la mise en réacteur et après ouverture à la fin de l'expérience, le cuivre solide est analysé afin de vérifier si les solubilités mesurées sont bien celles du cuivre métallique. Des observations par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) permet de déterminer la microstructure du solide, d'observer d'éventuelles marques de corrosion ou de dissolution/précipitation, et de constater si des changements structurels peuvent indiquer la formation d'une phase différente du cuivre métallique. Des analyses par Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS) permettent de déterminer si des éléments chimiques autre que le cuivre ont précipité, avec une attention particulière pour la détection de Na ou de P pour vérifier si des polluants pourraient nuire à la mesure. Cette analyse élémentaire prépare l'analyse par Diffractométrie de Rayons X (DRX), qui sert à identifier les phases cristallines lorsque les éléments constitutifs sont connus. Le fonctionnement des analyses par MEB, EDS et DRX est détaillé dans l'annexe C. Les fiches d'indexation DRX des phases identifiées sur l'ensemble de cette étude sont dans la Table C.1.

3.2.2 . Mesures de solubilité et validation de la phase de cuivre solide stable

Les solubilités mesurées sont répertoriées dans la Table 3.10.

Table 3.10 – Solubilités mesurées pour le cuivre métallique à 25 °C.

Nombre d'échantillons	[NaOH] (mg.kg ⁻¹)	[H ₃ PO ₄] (mg.kg ⁻¹)	pH _{25°C} mesuré	[Cu] (10 ⁻⁶ g.kg ⁻¹)
9	-	9.85	4.25	1614 ± 32
11	400	-	12.07	10.5 ± 2.0

Les analyses du solide après l'essai permettent de vérifier la phase solide dont la solubilité a été mesurée. L'observation d'une structure similaire mais plus cristalline après essai dans les images MEB de la poudre de cuivre Figure 3.20 atteste de l'équilibre de dissolution/précipitation qui s'est établi.

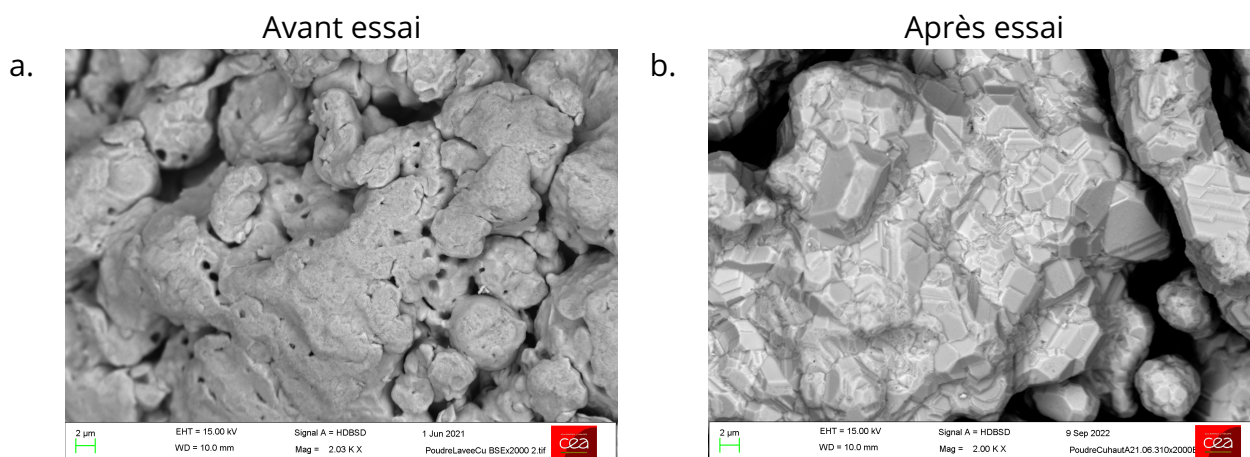


Figure 3.20 – Images MEB en Électrons Rétrodiffusés (BSE) de la poudre de $Cu_{(s)}$ avant (a.) et après (b.) les mesures de solubilité

L'absence de contraste chimique dans la détection en BSE de ces images ainsi que l'analyse EDS de la poudre après les mesures de solubilité (cf. annexe C.2.1) permettent de confirmer que la poudre est uniquement constituée de cuivre. Les proportions d'oxygène sont suffisamment faibles pour être dues à l'oxydation de surface entre l'ouverture du réacteur et l'analyse (plusieurs heures d'exposition).

Le diffractogramme en échelle logarithmique de la poudre de cuivre après l'essai est présenté Figure 3.21.

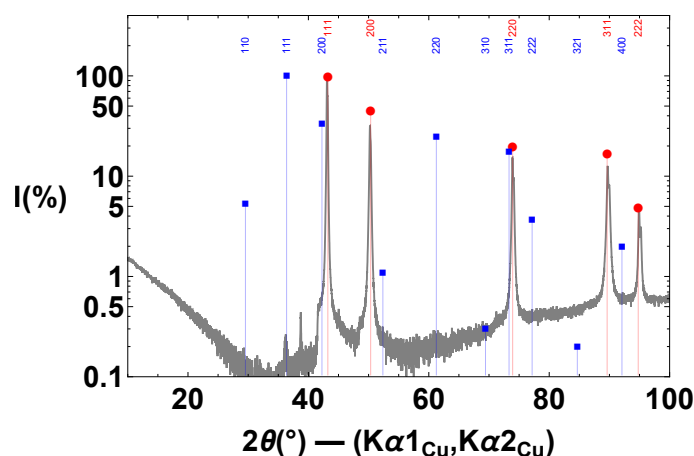


Figure 3.21 – Diffractogramme DRX en échelle logarithmique de la poudre de $Cu_{(s)}$ après les mesures de solubilité. Pics de référence affichés : ● $Cu_{(s)}$, ■ $Cu_2O_{(s)}$

Le diffractogramme obtenu confirme les observations par EDS. La phase majoritaire est toujours $\text{Cu}_{(s)}$, et la très faible proportion de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ observable en échelle logarithmique est due à l'oxydation en surface causée par les quelques heures d'exposition à l'air avant les analyses. Ainsi, l'ensemble des analyses de la poudre de cuivre récupérée après ouverture du réacteur permet de conclure que la phase dont la solubilité a été mesurée est bien $\text{Cu}_{(s)}$.

3.2.3 . Test de la validité du jeu de données thermodynamiques par comparaison aux nouvelles données expérimentales

Les solubilités mesurées sont comparées dans la Figure 3.22 à la solubilité à 25 °C calculée avec les données de la mise en cohérence selon l'expression (3.5).

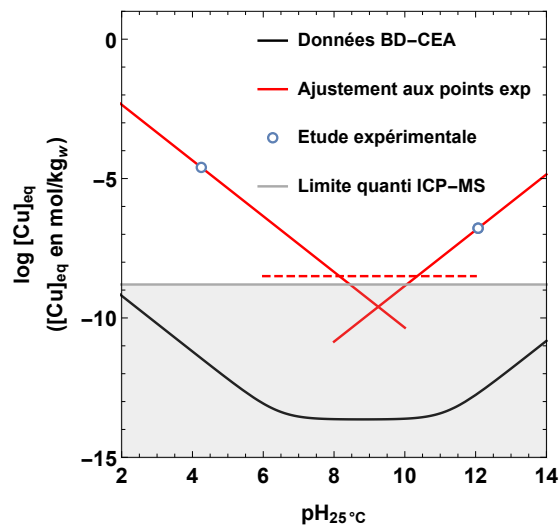


Figure 3.22 – Comparaison de la solubilité calculée à partir des données de BD-CEA (courbe noire) et les solubilités mesurées expérimentalement (points) à 25 °C. Les droites rouges sont indicatives du profil de solubilité théorique sur toute la gamme de pH à partir des données expérimentales. La zone grise correspond aux concentrations de $\text{Cu}_{(a)}$ que l'ICP-MS ne peut pas quantifier

Les points expérimentaux diffèrent de plus de 6 ordres de grandeur, ce qui est absolument considérable (facteur multiplicatif de plus de 1 million entre les valeurs théoriques et les valeurs mesurées). Ce résultat remet seulement en cause les données de la mise en cohérence sur les espèces aqueuses du cuivre au degré d'oxydation (I) car les données thermodynamiques du cuivre métallique sont très fiables. En effet, les espèces aqueuses majoritaires qui participent à la solubilité du cuivre dans ces conditions réductrices sont les espèces $\text{Cu}_{(a)}^+$. Les courbes en rouge sur la figure montrent une extrapolation de la solubilité à partir des données expérimentales (pente de -1 vers les pH acides pour $\text{Cu}_{(a)}^+$ prédominante et pente de +1 vers les pH basiques pour $\text{Cu}(\text{OH})_{2(a)}^-$ prédominante). Le plateau en pointillés est placé arbitrairement car la solubilité n'a pas été mesurée à un pH intermédiaire dans cette étude, et correspond au cas où $\text{CuOH}_{(a)}$ serait l'espèce dominante. En effet, les valeurs sont proches ou en-dessous de la limite de quantification de la technique d'analyse utilisée dans cette étude, donc des points supplémentaires à des pH intermédiaires pourraient ne pas être interprétables. Les résultats expérimentaux à 25 °C ne peuvent pas être directement comparés à ceux de Var'yash [83] car ils ont été obtenus pour des températures différentes.

Les valeurs présentées étant particulièrement éloignées des valeurs attendues, un certain nombre d'hypothèses ont été soulevées pour expliquer ces observations. Elles sont regroupées dans la Table 3.11, ainsi que les arguments pour et contre ces hypothèses. Au vu de ces derniers, les données obtenues dans cette étude sont fiables.

Table 3.11 – *Hypothèses pouvant expliquer que les concentrations mesurées à 25 °C sont plus élevées que les concentrations attendues, arguments et contre-arguments.*

Hypothèse	Argument	Contre-argument
Complexation du cuivre en solution	<ul style="list-style-type: none"> - Solubilités plus élevées que celle obtenue par la mise en cohérence, sachant que cette dernière ne prend pas de complexes aqueux en compte - Ziemniak [78] rapporte l'existence de complexes aqueux Cu – PO₄ 	<ul style="list-style-type: none"> - N'explique pas les hautes concentrations en milieu basique avec NaOH seul
Formation d'une autre phase solide stable	<ul style="list-style-type: none"> - Mesure de solubilité d'un autre solide 	<ul style="list-style-type: none"> - Les analyses du solide en fin d'essai montrent que la phase stable est bien le cuivre métallique
Entraînement mécanique par l'écoulement	<ul style="list-style-type: none"> - Érosion par le débit - Équilibre de concentration non atteint (cinétique) 	<ul style="list-style-type: none"> - Le débit est très faible, en accord avec la littérature - Une cinétique de dissolution lente aurait signifié des concentrations plus faibles
Erreur de mesure lors de l'analyse	<ul style="list-style-type: none"> - Problème éventuel de calibration de l'appareil - Atteinte de limite de quantification ou échantillon hors gamme 	<ul style="list-style-type: none"> - Acquisition sur le même appareil sur plusieurs mois, en parallèle d'analyses sur d'autres expériences sans anomalie relevée - Données d'autres éléments dans les échantillons (Al, Fe, Ti, etc.) qui suivent l'évolution de solubilité attendue d'après la littérature
Conditions T/pH/redox erronées	<ul style="list-style-type: none"> - Paramètres importants pour calculer les solubilités 	<ul style="list-style-type: none"> - Solution contrôlée avant et pendant essai - Température contrôlée régulièrement - Variation du pH faible à cause de la dissolution d'éléments métalliques ou d'alliage

En pratique, les solubilités mesurées signifient que le cuivre métallique est bien plus soluble (donc moins stable) dans les conditions physico-chimiques réductrices par rapport aux données issues de la littérature. Il y a donc un désaccord important entre les données déterminées dans cette étude et les données de la littérature, et par voie de conséquence avec les données ajustées obtenues par la mise en cohérence. La validation définitive du jeu de données du système Cu – O – H ne peut pas être effectuée. En revanche, les mesures de solubilité confirment que le flux de cuivre dissout est très important dans les circuits secondaires des centrales possédant encore des condenseurs en cuivre.

Une perspective de ce travail est la réalisation d'expériences complémentaires afin de déterminer la solubilité de Cu_(s) sur une plus large gamme de températures dans des conditions réductrices. Puisque la solubilité de cette espèce augmente avec la température, il faut utiliser un montage adapté. Par exemple, dans son étude de la solubilité des oxydes du cuivre, Palmer [69] utilise une ligne d'injection d'acide à chaud immédiatement après le réacteur afin d'augmenter la solubilité, ce qui permet en refroidissant de ne pas précipiter le cuivre sur les parois de la ligne de sortie. Un montage statique basé sur celui de Var'yash [83], avec une attention particulière pour le potentiel d'oxydoréduction, pourrait également permettre une

telle série d'expériences. La détermination de nouvelles données expérimentales permettra de finaliser la mise en cohérence des données du système Cu – O – H afin d'obtenir un jeu de données plus fiable et proche de l'ensemble des résultats expérimentaux.

Dans un second temps, une autre perspective de ce travail est la poursuite de la mise en cohérence de l'ensemble des systèmes chimiques présents dans le circuit secondaire. L'objectif final est la mise en cohérence des données du système Fe – Ni – Cr – Cu – N – Na – P – O – H (inclusion de tous les éléments principaux des matériaux en présence dans le circuit, du conditionnement chimique et de certains polluants).

Dans ce chapitre, une mise en cohérence des données thermodynamiques du système Cu – O – H a été effectuée. Les espèces de ce système ont été étudiées dans la littérature dans de nombreuses conditions physico-chimiques, et les espèces stables sont connues même si des données complémentaires doivent être déterminées. Pour savoir quelles espèces prendre en compte dans les systèmes plus complexes comme Fe – Cu – Na – P – O – H, il est nécessaire d'avoir des données expérimentales sur les espèces stables dans l'ensemble des conditions physico-chimiques du circuit secondaire. Des expériences de détermination des espèces stables de ce système ont été effectuées dans des conditions physico-chimiques qui peuvent être retrouvées dans les ZC en présence d'espèces non-volatiles concentrées.

4 - Identification des phases stables dans les zones confinées du générateur de vapeur : étude expérimentale

Dans les GV, les zones d'accès restreintes au fluide caloporteur (eau du circuit) peuvent être le siège de phénomènes de concentration des espèces mineures non-volatiles présentes dans l'eau. Il s'agit de la séquestration, qui a déjà été abordée dans le chapitre 1 section 1.4.2.

L'objectif de l'étude expérimentale présentée dans ce chapitre est d'identifier quelles sont les phases stables à haute température dans les conditions physico-chimiques des ZC, et de déterminer l'influence du cuivre qui peut occuper une part importante des dépôts (cf. chapitre 1 section 1.4.1). Puisque ce phénomène ne concentre que les espèces non-volatiles, le choix a été fait de ne pas inclure les espèces volatiles (amines) qui constituent le conditionnement chimique des REP français. Les espèces choisies pour étudier la concentration d'espèces non-volatiles font partie d'un autre traitement qui a été utilisé par le passé et encore aujourd'hui parfois présent sous forme de pollutions, Na – PO₄. Lorsque ce traitement était appliqué le rapport molaire Na/PO₄ était crucial dans le maintien du pH à la valeur souhaitée (cf. chapitre 1 section 1.2.2). Marcy et Halstead [23] et Baghni et Zwebek [24] recommandent un rapport inférieur à 2.6, Drexler *et al.* [21] indiquent qu'historiquement les rapports étaient compris entre 2.0 et 2.6, et Ziemniak *et al.* [78] utilisent un rapport de 2.4 dans leurs expériences. C'est donc un rapport de 2.4 qui est choisi pour les solutions préparées dans les expériences décrites dans ce chapitre afin de pouvoir mettre en perspective les résultats obtenus avec ceux de la littérature.

Un certain nombre d'études [78, 62, 92, 190, 60] ont exposé les interactions entre le cuivre, la magnétite et l'environnement du générateur de vapeur avec ou sans pollutions. Il y est observé que lorsque du cuivre et Na – PO₄ sont présents dans les conditions de pression et température du GV, parmi les espèces de composition Cu – PO₄ existantes, seules des espèces aqueuses sont identifiées. Or il existe dans la littérature des espèces solides comme Cu₃(PO₄)₂ · xH₂O_(s) (x = 0, 2, 3) ou Cu₂P₂O_{7(s)} [183, 191, 192, 193], observées dans diverses conditions à 25 °C, qui pourraient se former dans les conditions très concentrées des ZC du GV. D'autres études [95, 194, 195] se sont penchées sur les comportements d'espèces dissoutes dans les conditions des zones avec séquestration, et en particulier avec les phosphates. L'étude expérimentale exposée dans la présente thèse permet d'identifier les espèces stables dans des conditions physico-chimiques représentatives des ZC en présence de fer, de cuivre et de polluants non-volatils (ici Na – PO₄), afin de vérifier que la base de données BD-CEA est complète. Pour cela, il est nécessaire d'étudier en amont les systèmes Na – P – O – H, Fe – Na – P – O – H et Cu – Na – P – O – H afin de pouvoir décorrélérer les effets de l'environnement, ceux du fer et ceux du cuivre lors de la formation des dépôts.

4.1 . Méthodologies et dispositifs expérimentaux

Pour réaliser cette étude expérimentale, deux dispositifs sont exploités : une configuration statique, fermée et isolée pendant la durée d'un essai, et une configuration avec écoulement perdu (sans boucle), avec apport continu de solution pendant l'essai. La configuration statique est représentative d'une ZC qui aurait soit été bouchée par une précipitation dans la cheminée de sortie (isolement du fluide à l'intérieur de la ZC), soit d'une zone confinée

dont le fluide serait à l'équilibre avec la vapeur et dont l'évaporation serait donc nulle (pas de renouvellement du fluide car pas de dépression liée à l'évacuation de vapeur). La configuration avec écoulement perdu est représentative d'une ZC non bouchée où l'équilibre entre le fluide et la vapeur n'est pas atteint.

Les conditions physico-chimiques d'une ZC avec séquestration sont complexes à répliquer à l'échelle du laboratoire¹. Il est donc préférable pour atteindre les conditions chimiques finales réelles soit d'appliquer dès le début de l'essai ces conditions chimiques (solution introduite très concentrée dans la configuration statique), soit de passer par le chemin A → B de la Figure 1.10 (progressivité de l'augmentation de la concentration dans la configuration avec écoulement). Il s'agit dans les deux cas de conditions isothermes et isochores où l'équilibre biphasique liquide-vapeur est maintenu et la pression est laissée libre. La température des essais est limitée à 250 °C en raison du phénomène de démixtion² qui a été identifié pour Na – PO₄ à des températures supérieures à 279 °C [196]. Une diminution de 30 °C par rapport à la température de démixtion permet de s'assurer que ce phénomène n'interfère pas avec les expériences.

La configuration statique sert à réaliser trois expériences simultanées en présence de cuivre dans un environnement oxydoréducteur donné. Ces expériences servent à déterminer la phase stable du cuivre dans un environnement biphasique liquide-vapeur fermé comme une ZC dont l'apport de fluide serait très faible par exemple. Pour cela, les trois phases simples de cuivre solide (sous forme de poudre) sont testées à haute température et haute pression (250 °C et $P_{\text{H}_2\text{O}} = 40$ bar) en présence de Na – PO₄ concentré : Cu_(s), Cu₂O_(s) et CuO_(s). Les poudres utilisées dans cette étude expérimentale sont montrées en annexe C.1. L'utilisation de tubes en Cu_(s) pour contenir chaque poudre permet de les isoler les unes des autres mais aussi du réacteur en acier inox. La comparaison des poudres avant et après vieillissement permet de caractériser les changements de phase et les réactions qui se produisent durant les essais. Deux milieux réducteurs et un milieu oxydant sont appliqués pour simuler respectivement le fonctionnement nominal et une anomalie due à une fuite d'oxygène au condenseur par exemple. Le système chimique complet Fe – Cu – Na – P – O – H est étudié avec la présence de magnétite dans un essai en milieu réducteur. Les essais sont numérotés de S₁ à S₃ :

- **essai S₁** : Système Cu – Na – P – O – H, environnement réducteur;
- **essai S₂** : Système Cu – Na – P – O – H, environnement oxydant;
- **essai S₃** : Système Fe – Cu – Na – P – O – H, environnement réducteur.

Quatre essais sont réalisés avec la configuration avec écoulement. Trois d'entre eux sont effectués en milieu biphasique liquide-vapeur et un en milieu monophasique liquide. Le premier essai en milieu biphasique³ ainsi que l'essai en milieu monophasique⁴ ont pour but de déterminer le comportement de Na et PO₄ seuls, à hautes température et pression en milieu concentré. Dans les deux autres essais en milieu biphasique⁵, de la magnétite Fe₃O_{4(s)}

1. Le flux thermique local en conditions isobares est particulièrement difficile à simuler, mais certains montages existent, comme celui de Jeon *et al.* [150].

2. Phénomène de séparation d'une phase aqueuse en deux phases aqueuses immiscibles de compositions chimiques différentes.

3. 240 °C et $P_{\text{H}_2\text{O}} = 35$ bar (pression de vapeur saturante de l'eau à cette température).

4. 250 °C et $P = 50$ bar, soit 10 bar de plus que la pression de vapeur saturante de l'eau à cette température.

5. 250 °C et $P_{\text{H}_2\text{O}} = 40$ bar (pression de vapeur saturante de l'eau à cette température).

poreuse contenant ou non des inclusions de cuivre est ajoutée à Na et PO_4 afin d'étudier les systèmes chimiques Fe–Na–P–O–H et Fe–Cu–Na–P–O–H. Une plaque d'acier au carbone oxydée et une plaque de $\text{Cu}_{(s)}$ polie sont ajoutées respectivement à l'essai en présence de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ seule et à l'essai en présence de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ et de cuivre pour observer plus facilement par MEB les dépôts formés sur ces matériaux. Le réacteur est en nickel et les matériaux testés ne sont pas isolés comme pour les essais de la configuration statique, ainsi une présence de nickel est prise en compte dans l'interprétation des résultats. Les essais sont numérotés de E1 à E4 :

- **essai E1** : Système (Ni–)Na – P – O – H, milieu biphasique liquide-vapeur ;
- **essai E2** : Système (Ni–)Na – P – O – H, milieu monophasique liquide ;
- **essai E3** : Système (Ni–)Fe – Na – P – O – H, milieu biphasique liquide-vapeur ;
- **essai E4** : Système (Ni–)Fe – Cu – Na – P – O – H, milieu biphasique liquide-vapeur.

Afin d'être représentatif des conditions physico-chimiques des ZC avec séquestration, il faut tendre vers une solution dans le réacteur la plus concentrée possible. En revanche, pour mener à bien un essai, il faut impérativement éviter la précipitation de solide dans les lignes d'introduction et de prélèvement liquide pour la configuration statique, et spécifiquement dans la partie basse température de la ligne de prélèvement (bouchage du montage). Le choix de la concentration des solutions est donc estimé à l'aide d'un diagramme de solubilité de Na et PO_4 . Plusieurs de ces diagrammes sont disponibles dans la littérature : Panson *et al.* [197] donne le diagramme binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ sur l'intervalle 0 – 374 °C et Taylor *et al.* [198] le diagramme ternaire $100\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1.5\text{Na}_2\text{O}$ à 300 °C. Puisque ce dernier est appliqué à une unique température, il ne peut pas être exploité pour les expériences de cette étude. C'est donc le diagramme de Panson, Figure 4.1, qui est utilisé.

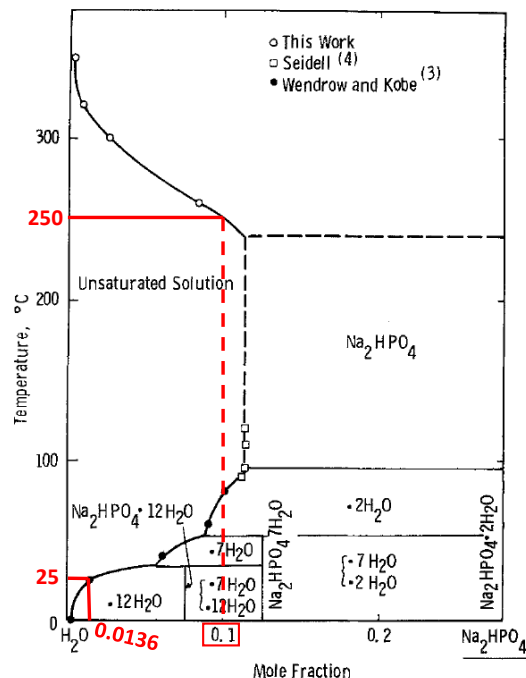


Figure 4.1 – Diagramme de solubilité de Na_2HPO_4 de 0 °C à 350 °C, adapté de Panson *et al.* [197]

Dans ce diagramme, les solubilités à 25 °C et 250 °C sont indiquées en rouge. Elles sont calculées à partir de l'équation (4.1) avec la fraction molaire de Na₂HPO₄, $x_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}}$ lue sur le diagramme et les masses molaires⁶ de l'eau et de PO₄³⁻.

$$[\text{PO}_{4(a)}^{3-}] = \frac{m_{\text{PO}_4^{3-}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{PO}_4^{3-}} M(\text{PO}_4^{3-})}{n_{\text{H}_2\text{O}} M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{x_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} M(\text{PO}_4^{3-})}{(1 - x_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}) M(\text{H}_2\text{O})} \quad (4.1)$$

À 25 °C la fraction molaire est $x_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 0.0136$, ce qui correspond à une solubilité de $[\text{PO}_{4(a)}^{3-}] = 72.8 \text{ g.kg}^{-1}$. De même à 250 °C la fraction molaire est $x_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 0.1$, soit une solubilité de $[\text{PO}_{4(a)}^{3-}] = 586.4 \text{ g.kg}^{-1}$. Ainsi, la limite à ne pas dépasser est la solubilité à 25 °C.

Les produits chimiques employés pour la préparation des solutions avec la chimie Na – PO₄ ainsi que les solides introduits sont répertoriés dans la Table 4.1.

Table 4.1 – *Caractéristiques et fournisseurs des produits utilisés dans les expériences.*

Espèce	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Molarité (mol.m ⁻³)	Pureté (%at)	Fournisseur	N° batch
Cu _(s)	63.55		99	GoodFellow	CU006020/20
Cu ₂ O _(s)	143.09		≤ 99.99	Aldrich	MKBX2245V
CuO _(s)	79.55		≤ 96	Merck	TP1014061
Fe ₃ O _{4(s)}	231.53		97	Alfa Aesar	K01W041
NaH ₂ PO _{4(s)}	119.98		100	VWR	09A280003
Na ₂ HPO _{4(s)}	141.96		≤ 99	VWR	09D220017
Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O _(s)	380.12		100	VWR	09E040043
H ₃ PO _{4(a)}		1000	99.9	Merck	Z0459539 733
NaOH _(a)		1000	100	VWR	15050002

4.1.1 . Configuration statique

Les conditions physico-chimiques du circuit secondaire en fonctionnement nominal, et particulièrement au sein du générateur de vapeur, nécessitent pour leur reproduction expérimentale du matériel capable de résister à de fortes températures et de hautes pressions. C'est pourquoi un équipement sous pression en acier inoxydable capable de supporter des températures et pressions allant jusqu'à 350 °C et 150 bar est choisi. Le dispositif est montré Figure 4.2.

Le réacteur de contenance maximale de 1 L est lavé à l'eau ultra-pure et avec un mélange [acétone : éthanol] = [1 : 1]. Trois tubes en cuivre métallique sont utilisés pour contenir les poudres séparément dans le réacteur. Ces tubes ont une contenance de 50 mL, et sont préalablement rincés à l'eau ultra-pure. Dans les deux expériences en l'absence de magnétite, les phases de Cu_(s), Cu₂O_(s) et CuO_(s) sont introduites séparément dans les tubes sous formes de poudres. Pour l'essai en présence de magnétite, un total de 10 g de poudre est

6. $M(\text{H}_2\text{O}) = 0.018 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M(\text{PO}_4^{3-}) = 0.095 \text{ kg.mol}^{-1}$

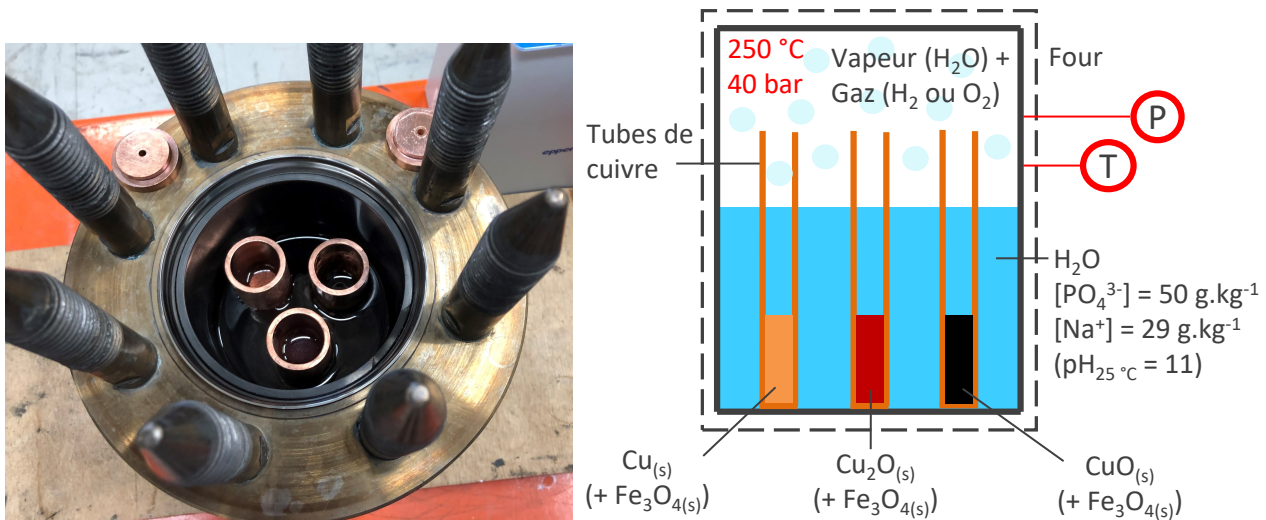


Figure 4.2 – Photographie en vue de dessus du dispositif expérimental statique ouvert contenant les trois phases solides et la solution d'essai (à gauche), et schéma en coupe de la disposition des solides avec les conditions physico-chimiques appliquées lors des essais statiques (à droite)

pesé par tube, avec le ratio molaire [Fe : Cu] = [2.3 : 0.7]⁷. Une solution de Na – PO₄ avec [PO₄³⁻]_(a) = 50 g.kg⁻¹ et un ratio Na/PO₄ égal à 2.4 (pH_{25 °C} = 11) est ajoutée à chaque tube et autour des tubes jusqu'à mi-hauteur du réacteur. Elle est préparée à partir d'eau ultra-pure, dégazée par application simultanée d'un vide et d'ultrasons pendant 3 h à 4 h. Les concentrations voulues en Na⁺_(a) et PO₄³⁻_(a) sont atteintes à l'aide de phosphate monosodique NaH₂PO_{4(s)}, disodique Na₂HPO_{4(s)} et trisodique dodécahydraté Na₃PO₄ · 12 H₂O_(s).

Le réacteur est ensuite fermé, l'étanchéité est vérifiée par injection d'argon à une pression de 20 bar pendant 30 minutes, puis le ciel gazeux de l'expérience est appliqué. Du dihydrogène pur est utilisé pour simuler des conditions réductrices, avec respectivement une concentration de [H_{2(a)}] = 35 cm³.kg⁻¹ (P_{H₂} = 2.1 bar) pour l'expérience sans magnétite, et [H_{2(a)}] = 79 cm³.kg⁻¹ (P_{H₂} = 4.5 bar) pour l'expérience en présence de magnétite. De l'air synthétique à 21 %vol de O_{2(g)} est employé pour la simulation d'un environnement oxydant jusqu'à atteindre une concentration de [O_{2(a)}] = 17 mg.kg⁻¹ (P_{Total} = 2.2 bar, P_{O₂} = 0.46 bar). La température de 250 °C pour un milieu biphasique à 40 bar est une bonne valeur pour se situer dans l'intervalle de fonctionnement nominal du générateur de vapeur sans précipiter fortement, car la solubilité de Na – PO₄ diminue à partir de 200 °C [197]. Elle est imposée à l'aide d'un four selon une rampe de 100 °C.h⁻¹. La pression et la température sont régulièrement contrôlées, et sont mesurées respectivement à 248 ± 3 °C et 38 ± 2 bar sur toute la durée des expériences. La température est maintenue pendant 312 h pour les conditions réductrices sans magnétite, 720 h pour les conditions réductrices en présence de magnétite, et 408 h pour les conditions oxydantes. À l'ouverture, les poudres sont récupérées et séchées à l'étuve à 85 °C pendant une nuit, puis placées en armoire dessiccante en attente des analyses.

Les solides sont analysés par MEB et par EDS afin d'obtenir des informations sur la morphologie et la composition élémentaire, puis par DRX pour déterminer les phases cristallines.

7. Un des ratios communs pour le cuprospinel Cu_xFe_(3-x)O₄ [199].

4.1.2 . Configuration avec écoulement

Le réacteur pour les essais avec écoulement possède un volume interne de 200 mL et peut résister à des pressions jusqu'à 170 bar et des températures jusqu'à 350 °C. Il est constitué de nickel métallique⁸, qui est un des éléments étudiés ici. Le choix de cet alliage se justifie par les conditions chimiques extrêmes reproduites durant l'essai et la nécessité de résister à une corrosion du réacteur lui-même. Un schéma du montage est illustré Figure 4.3.

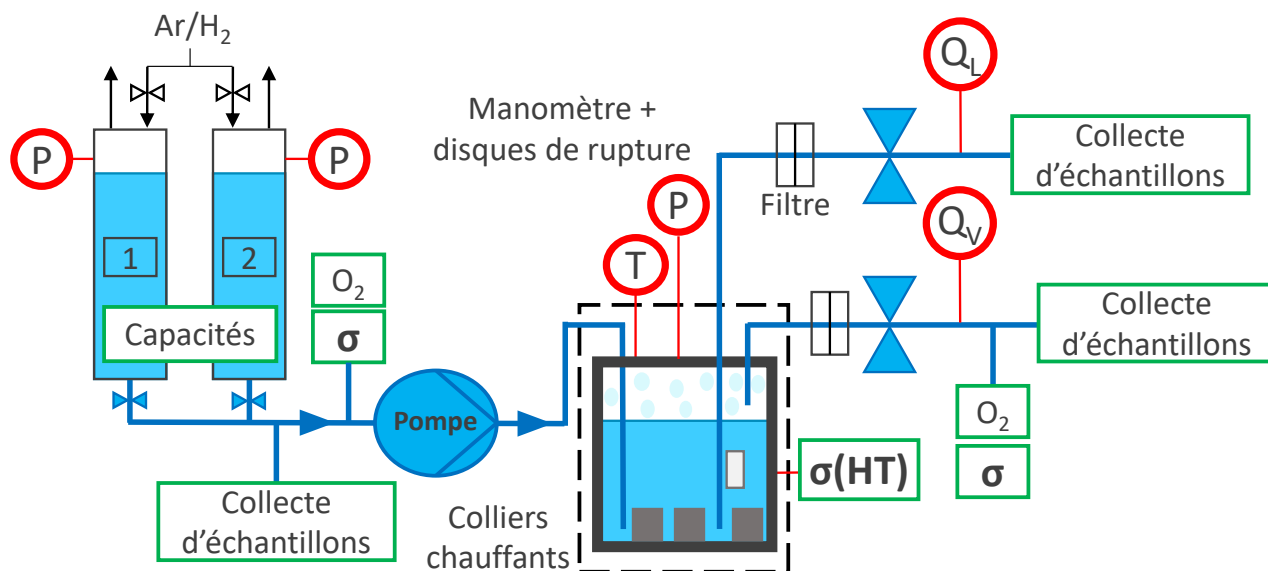


Figure 4.3 – Schéma du dispositif expérimental avec écoulement

La température T , la pression P et la conductivité σ sont suivies au sein du réacteur pendant les essais afin de vérifier leur bon déroulement. Les blocs noir et gris dans le réacteur représentent les solides ajoutés au début d'un essai pour étudier leur comportement.

Les solutions sont préparées à partir d'eau ultra-pure, dégazée par application simultanée d'un vide et d'ultrasons pendant 3 h à 4 h. Dans les essais E1 et E2, les concentrations voulues en Na – PO₄ sont obtenues par dissolution de sels de phosphate de sodium dodécahydraté Na₃PO₄·12H₂O_(s) et d'hydrogénophosphate de sodium Na₂HPO_{4(s)}. Dans les essais E3 et E4, les concentrations voulues sont obtenues par dilution d'une solution d'acide phosphorique H₃PO_{4(a)} à 1 mol.L⁻¹ et d'une solution de soude NaOH_(a) à 1 mol.L⁻¹. La solution finale est conservée dans un réservoir sous bullage de 2 bar de 95Ar/5H₂ ($P_{H_2} = 0.1$ bar) pour appliquer un milieu réducteur dans le réacteur.

8. Nickel[®] 201, composition $\geq 99\%$ Ni, $\leq 0.25\%$ Cu, $\leq 0.40\%$ Fe, $\leq 0.02\%$ C, $\leq 0.35\%$ Si, $\leq 0.35\%$ Mn, $\leq 0.20\%$ Mg, $\leq 0.10\%$ Ti, $\leq 0.01\%$ S, $\leq 2.0\%$ Co. D'après Alloy wire International[®]
<https://www.alloywire.fr/products/nickel-201/>

Le fer est ajouté dans l'essai E3 sous deux formes : des blocs de magnétite frittée et une plaque d'acier au carbone. Le frittage de la magnétite est effectué selon le protocole suivant :

- de la poudre de magnétite est introduite dans un creuset en alumine et légèrement tassée à l'aide d'une spatule. Le creuset est déposé dans un four tubulaire;
- une désoxygénation du four est effectuée par balayage du mélange 95Ar/5H₂ pendant 45 min à 1 h;
- une température de 1100 °C est appliquée pendant 2h30 avec une rampe de chauffage de 10 °C.min⁻¹. Le balayage du gaz est maintenu pendant cette étape;
- le four est laissé à refroidir jusqu'au retour à température ambiante, puis le creuset est retiré du four. Le bloc de magnétite frittée formé est cassé en morceaux de 1 cm × 1 cm × 0.5 cm;
- les morceaux sont passés au bac à ultrasons pendant 15 min pour rincer les grains de la poudre non-agglomérée. Ils sont ensuite séchés et conservés dans une armoire dessiccante jusqu'à utilisation.

Le cuivre et le fer sont ajoutés dans l'essai E4 sous deux formes : des blocs de magnétite frittée mélangée à du cuivre et une plaque de cuivre métallique. Le frittage de la magnétite avec le cuivre est effectué selon un protocole très proche du précédent. Le changement principal intervient dans la composition. Pour ces blocs, de la poudre de magnétite et de la poudre de CuO_(s) sont mélangés à hauteur de 15 %*m* d'élément cuivre par rapport à la magnétite. En effet, un mélange de poudre de cuivre métallique et de magnétite est difficile à rendre homogène car leurs masses volumiques sont très différentes⁹ : le cuivre se dépose au fond. Ainsi, l'oxyde de cuivre CuO_(s) est sélectionné dans ce frittage car il possède une densité plus proche et le mélange avec la magnétite est plus homogène. Ce frittage est alors réalisé à une température légèrement plus faible, 1050 °C au lieu de 1100 °C car même si la température de fusion de l'oxyde de cuivre est de 1326 °C, celle du cuivre métallique est de 1085 °C. Ainsi, il n'est pas possible d'aller au-delà au risque de faire fondre du cuivre métallique qui se formerait pendant le frittage. Seule une partie du CuO_(s) introduit est réduite en Cu_(s) pendant le frittage, car le temps d'exposition au gaz n'est pas suffisant pour une réduction totale, surtout à l'intérieur des blocs. Une observation par MEB permet de confirmer la présence d'une petite quantité de cuivre métallique en surface des blocs.

Le Facteur de Renouvellement (FR) est défini comme grandeur de suivi sans unité de ces essais. Il permet d'adimensionner le temps des essais en tenant compte des caractéristiques géométriques du système : le volume ne varie pas pendant un essai, mais peut varier d'un essai à l'autre avec l'ajout de solides, d'instruments de mesure, *etc.* Le FR mesure le nombre de fois que la masse du fluide dans le réacteur m_{reacteur} est renouvelée au cours du temps t à partir des conditions à l'instant initial t_0 . La formule (4.2) donne l'expression mathématique de cette grandeur lorsque le débit Q_m est constant.

$$FR(t) = \frac{m_{\text{totale intro}}}{m_{\text{reacteur}}} = \frac{\int_{t_0}^t Q_m(\tau) d\tau}{m_{\text{reacteur}}} = Q_m \frac{t - t_0}{m_{\text{reacteur}}} \quad (4.2)$$

9. La magnétite a une masse volumique de 5.17 g.cm⁻³, le cuivre métallique de 8.96 g.cm⁻³ et l'oxyde de cuivre CuO_(s) de 6.31 g.cm⁻³.

L'ensemble des conditions physico-chimiques appliquées dans les essais avec écoulement sont rassemblés dans la Table 4.2.

Table 4.2 – Conditions physico-chimiques appliquées durant les essais de la configuration avec écoulement. *Dans l'essai monophasique liquide, Q correspond au débit total de liquide prélevé simultanément dans la partie haute et la partie basse du réacteur.

Essai	T (°C)	P (bar)	V_{utile} (cm ³)	Q (g.h ⁻¹)	FR _{total}	Durée d'un FR (h)	[PO _{4(a)} ³⁻] (mg.kg ⁻¹)	
							Entrée	Visée
E1	240	35	59.4	20	100	2.42	30	3000
E2	250	50	200	56*	8 à 25	2.88	Variable	-
E3	250	40	53.5	20	233	2.17	300	70000
E4	250	40	47.3	20	233	1.88	300	70000

4.1.2.1. Écoulement en milieu biphasique (essais E1, E3 et E4)

Ces essais consistent à introduire à débit constant la solution dans le réacteur et à prélever à débit constant la vapeur. La solution introduite contient la chimie Na – PO₄. Deux détecteurs de niveau sont positionnés respectivement en bas (1 cm par rapport au fond) et en haut (4 cm par rapport au fond) du réacteur. Dans les expériences avec introduction de solides (essais E3 et E4), les blocs de magnétite sont disposés dans le fond du réacteur et la plaque de métal est accrochée à mi-hauteur dans la partie liquide. La température imposée pour l'essai E1 est de 240 °C (pression de vapeur saturante de 35 bar). La température imposée pour les essais E3 et E4 est de 250 °C (pression de vapeur saturante de 40 bar). Les étapes des essais en milieu biphasique sont illustrées par la Figure 4.4 :

- la stabilisation (prélèvement en sortie liquide) permet que la concentration de la solution dans le réacteur atteigne la même concentration que la solution introduite, et que l'équilibre entre le liquide et la vapeur soit établi;
- la séquestration (prélèvement en sortie vapeur) est l'étape de concentration progressive des polluants non-volatils dans le liquide lorsque la vapeur est extraite en continu;
- la purge de la solution contenue dans le réacteur (prélèvement en sortie liquide) permet de prélever la solution confinée sans la modifier par dilution, et donc de connaître la composition à haute température. Si une étape de désséquestration a lieu après cette étape, la purge de la solution est partielle et se fait jusqu'au niveau bas. Sinon la totalité de la solution est prélevée;
- la désséquestration (prélèvement en sortie liquide) permet d'étudier la réversibilité de la séquestration (introduction d'eau ultra-pure et dégazée pour rincer le réacteur). Elle s'effectue sur le niveau bas afin de finir d'extraire ce qui reste dans le réacteur en phase aqueuse et dans les éventuelles boues. Cette étape n'est réalisée que pour l'essai E1 car les essais E3 et E4 comportent des solides dont l'objectif est d'étudier leur composition à l'équilibre avec une solution très concentrée.

Lors des différentes étapes, les solutions prélevées en sortie et entrée de montage sont analysées par chromatographie ionique et/ou par ICP-MS afin de connaître respectivement leur concentration en ions Na_(a)⁺ et PO_{4(a)}³⁻ et en métaux (Ni_(a), Fe_(a), Cu_(a)...) dissous dans la phase aqueuse.

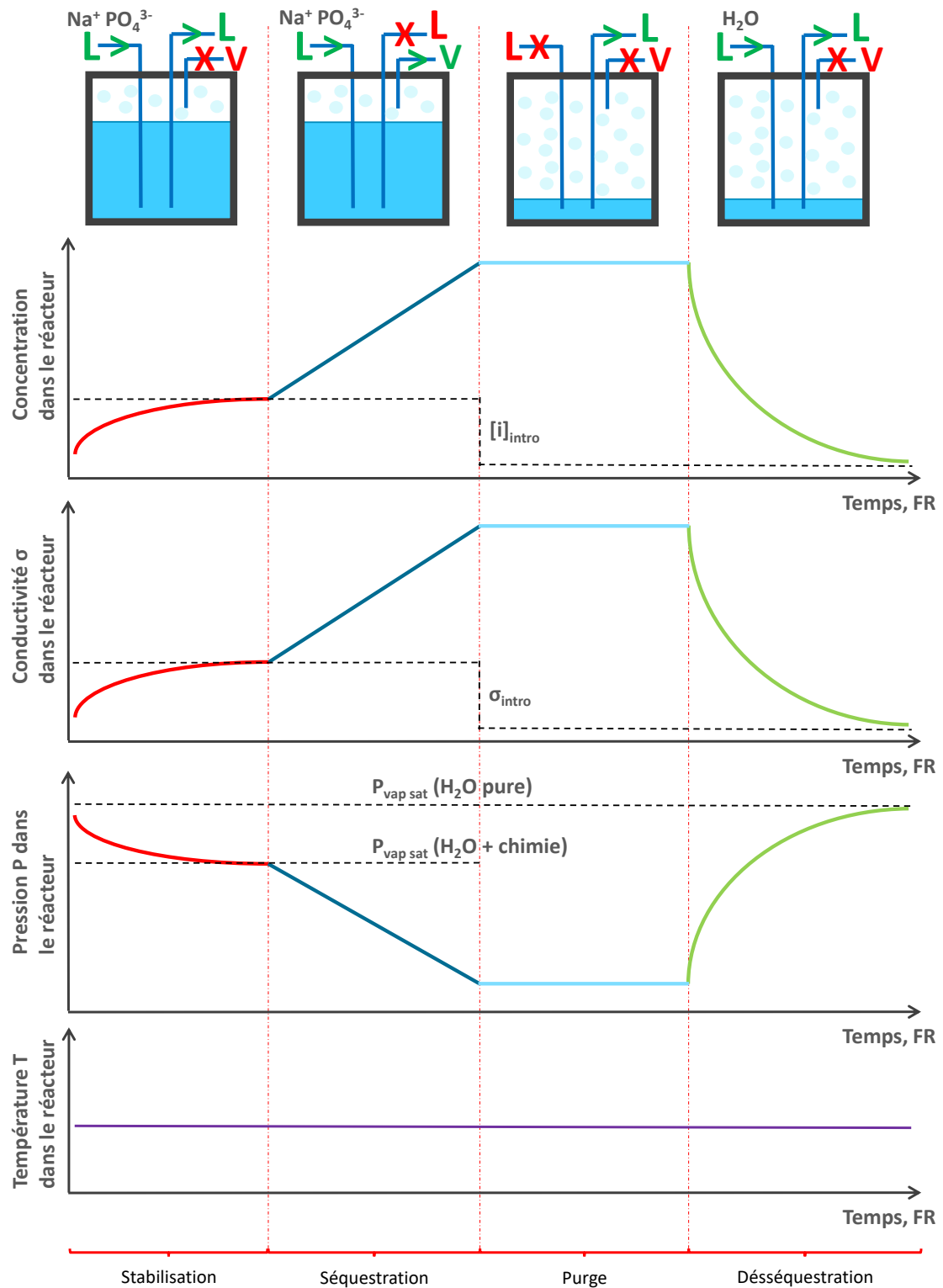


Figure 4.4 – Étapes des essais EPHESE en milieu biphasique, et évolutions théoriques de la concentration, conductivité, pression et température dans le réacteur (hypothèse d'absence de précipitation et d'entraînement en phase vapeur, et avec une désséquestration totale)

Ces essais sont achevés par une étape de séchage à l'argon à la température de l'essai afin de les préserver du contact avec la solution aqueuse lors de la descente en température¹⁰. Les solides sont analysés par MEB et par EDS afin d'obtenir des informations sur la morphologie et la composition élémentaire, puis par DRX pour déterminer les phases cristallines présentes.

Les évolutions théoriques des grandeurs mesurables, la concentration, la conductivité et la pression, sont montrées Figure 4.4. Comme mentionné chapitre 1 section 1.4.2, l'augmentation de la concentration en espèces dissoutes à température constante diminue la pression de vapeur saturante. En effet, l'augmentation de la concentration des solutés diminue l'activité de l'eau, et donc la pression de vapeur saturante. Par ailleurs, la conductivité σ augmente avec la concentration en espèces ioniques i ($\sigma = f([i])$). Dans les solutions diluées cette dépendance est linéaire¹¹ [200, 201], et s'écrit selon l'expression (4.3) (loi de Kohlrausch) où $[i]$ est la molalité de i et $\zeta_i(T)$ et $\rho_{liq}(T)$ sont respectivement la conductivité ionique molaire de l'ion i et la masse volumique de l'eau à la température T . L'observation d'une rupture dans les variations régulières et monotones à température constante de la conductivité, montrées Figure 4.4, pourrait être due à une précipitation ou une démixtion par exemple.

$$\sigma([i], T) = \sum_i \zeta_i(T) \rho_{liq}(T) [i] \quad (4.3)$$

La concentration de la solution pour une espèce non-volatile et en l'absence de précipitation dans le réacteur au cours du temps peut être exprimée en fonction du facteur de renouvellement. Lors de l'étape de séquestration, la concentration évolue linéairement en fonction du facteur de renouvellement selon l'équation (4.4). En effet, l'intégrale est simplifiée car la concentration introduite $[i]_{intro}(\tau)$ est constante.

$$[i](t) = [i]_{initiale} + \frac{\int_{t_0}^t Q_m(\tau) [i]_{intro}(\tau) d\tau}{m_{reacteur}} = (1 + FR(t)) [i]_{intro} \quad (4.4)$$

Pour les étapes de rinçage et désséquestration, la variation de la concentration au cours du temps s'écrit selon l'Équation Différentielle Ordinaire (EDO) linéaire d'ordre 1 (4.5) en faisant l'hypothèse que le réacteur est un mélangeur idéal. Les conditions aux limites sont la concentration initiale $[i]_{initiale}$ et la concentration de la solution introduite $[i]_{intro}$. Ainsi, la solution de cette équation différentielle est l'expression (4.6). La concentration dans le réacteur évolue selon une croissance/décroissance exponentielle en fonction de la concentration de la solution introduite.

$$\frac{d[i]}{dt} = -[i] \times FR(t) \quad (4.5)$$

$$[i](t) = ([i]_{initiale} - [i]_{intro}) e^{-FR(t)} + [i]_{intro} \quad (4.6)$$

10. Les espèces stables à haute et basse températures peuvent être différentes, donc le séchage sert à s'assurer que les espèces récupérées à l'ouverture sont bien celles qui sont stables dans les conditions de l'essai.

11. La conductivité est linéaire dans les solutions diluées car les ions peuvent être considérés comme isolés et indépendants. À plus haute concentration, une perte de linéarité est due à l'appariement des ions et à l'influence significative qu'ils exercent les uns sur les autres.

4.1.2.2 . Écoulement en milieu monophasique liquide (essai E2)

L'expérience en environnement monophasique liquide utilise un protocole similaire à l'expérience en milieu biphasique, mais l'étape de séquestration n'existe pas puisqu'il n'y a pas de concentration par vaporisation. De plus, au lieu d'opérer à la pression de vapeur saturante de l'eau, une pression supérieure est imposée par la pompe afin d'empêcher l'évaporation du liquide. Des mesures de conductivité et d'impédance sont effectuées en haut et en bas du réacteur. Les prélèvements se font simultanément par les lignes de prélèvement "vapeur" (haute) et "liquide" (basse) à des débits égaux à 28 g.h^{-1} . Cette configuration de montage permet de travailler avec un écoulement de liquide à des conditions de température élevées tout en maintenant un contrôle sur la concentration dans le réacteur. Elle permet d'identifier une éventuelle démixtion de phases par différence de conductivité induite par une différence de concentrations en position haute/basse dans le réacteur. La température de l'essai réalisé est de 250 °C . La pression est imposée à 50 bar pour être très supérieure à la pression de vapeur saturante de l'eau (40 bar à cette température). Cette expérience ne met en jeu aucun solide introduit préalablement à la fermeture du réacteur. Les concentrations des solutions introduites au cours de l'essai E2 sont répertoriées dans la Table 4.3.

Table 4.3 – Solutions de Na – PO_4 introduites dans le réacteur pendant l'essai E2, avec le rapport molaire $\text{Na}/\text{PO}_4 = 2.4$.

Étape	$[\text{PO}_4^{3-}]$ (mg.kg^{-1})	Remarques
Rinçage 0		H_2O ultra-pure
1	5	
2	20	
3	50	
4	300	
5	5000	
6	20000	$\approx 3.5\times$ moins concentré que la limite de solubilité théorique de Na_2HPO_4 à 25 °C
Rinçage 1		H_2O ultra-pure
-	5	
Rinçage 2		H_2O ultra-pure
1'	5	
2'	70	
3'	700	
4'	7000	$\approx 2\times$ plus concentré que la concentration maximale atteinte à l'essai E1
5'	70000	Proche de la limite de solubilité théorique de Na_2HPO_4 à 25 °C
Rinçage 3		H_2O ultra-pure

Lors de chaque changement de concentration, la solution dans le réacteur est équilibrée pendant 1 à 3 jours, soit un FR de 8 à 25. Cela signifie que la solution dans le réacteur est théoriquement composée à plus de 99.96 % de la solution introduite¹².

12. L'équation (4.6) avec $\text{FR} = 8$ donne $e^{-\text{FR}} = 3.4 \times 10^{-4}$, soit un renouvellement de 99.96 % de la solution.

Les différentes étapes réalisées dans cet essai sont les suivantes :

- augmentation de la concentration dans le réacteur. La vérification de la stabilisation en sortie haute et en sortie basse permet d'identifier les démixtions et précipitations éventuelles;
- rinçage avec de l'eau ultra-pure. Cette étape sert à étudier la réversibilité des phénomènes qui se sont produits lors de la concentration par injection continue d'eau.

Cet essai est achevé par une étape de séchage à l'argon à la température de l'essai, suivi d'une descente en température. Les éventuels solides formés sont analysés par MEB et par EDS afin d'obtenir des informations sur la morphologie et la composition élémentaire, puis par DRX pour déterminer les phases présentes.

4.2 . Détermination des espèces solides stables

Les résultats des essais sont présentés et analysés par ordre de complexité croissante afin de tirer des conclusions sur l'influence des éléments ou espèces ajoutées.

4.2.1 . Système (Ni–)Na – P – O – H

Les essais E1 et E2 de la configuration avec écoulement permettent de déterminer les espèces stables du système (Ni–)Na – P – O – H.

Lors du déroulement de la phase de séquestration de l'essai E1, la vapeur est prélevée, condensée et analysée en chromatographie ionique (cf. Figure 4.5).

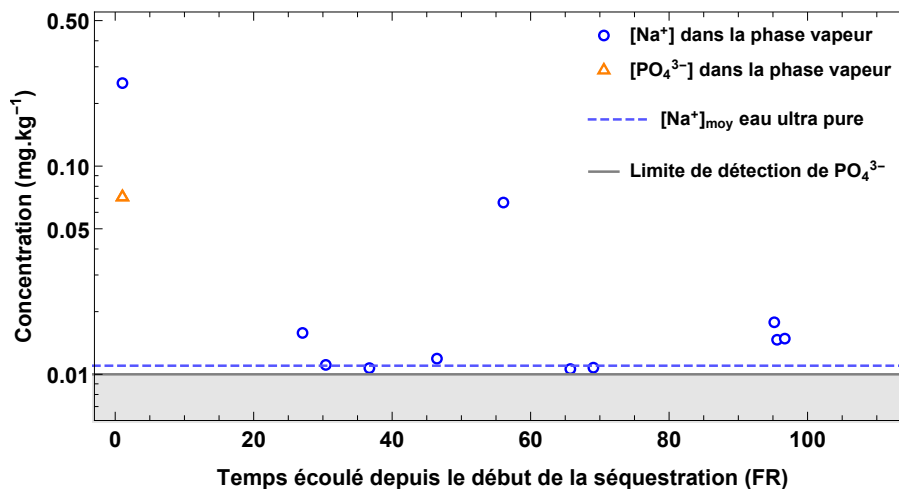


Figure 4.5 – Concentrations en $PO_{4(a)}^{3-}$ et $Na_{(a)}^{+}$ mesurées dans la vapeur recondensée pendant l'étape de séquestration

Les points à haute concentration quelques heures après le début de la séquestration (≤ 1 FR) sont dus au rinçage de la ligne de prélèvement, et ne sont donc pas pris en compte. Après quelques dizaines de FR, les concentrations mesurées sont inférieures à la limite de détection de l'appareil pour $PO_{4(a)}^{3-}$ ($< 10^{-2}$ mg.kg⁻¹), et de l'ordre de 10^{-2} mg.kg⁻¹ pour $Na_{(a)}^{+}$ (égal à la concentration dans l'eau ultra-pure). Les espèces non-volatiles sont donc bien piégées dans le réacteur pendant l'étape de séquestration, et par la suite les calculs considèrent un piégeage total.

À l'étape de purge du liquide séquestré, la concentration de la solution prélevée est bien inférieure à la concentration qui devait être atteinte théoriquement : 6 fois moins pour PO_4^{3-} et 5 fois moins pour Na^+ , c'est-à-dire une dérive vers des rapports molaires Na/PO_4 plus élevés et donc un milieu aqueux plus basique. Un bilan de matière au cours des étapes de séquestration, purge et désséquestration permet de déterminer que seule 29 %m de la masse de $\text{Na} - \text{PO}_4$ introduite lors de la séquestration a été sortie du réacteur lors de la purge et de la désséquestration, et ce malgré plus de 230 renouvellements lors de la désséquestration. L'irréversibilité de la séquestration montre qu'un simple rinçage de la partie liquide n'a pas suffi à revenir à l'état initial. Seule une précipitation dans le réacteur peut expliquer ce constat.

Dans l'essai E2 en environnement monophasique liquide, le graphe de comparaison des concentrations des solutions introduites selon la Table 4.3 avec les concentrations mesurées dans les deux sorties est présenté Figure 4.6.

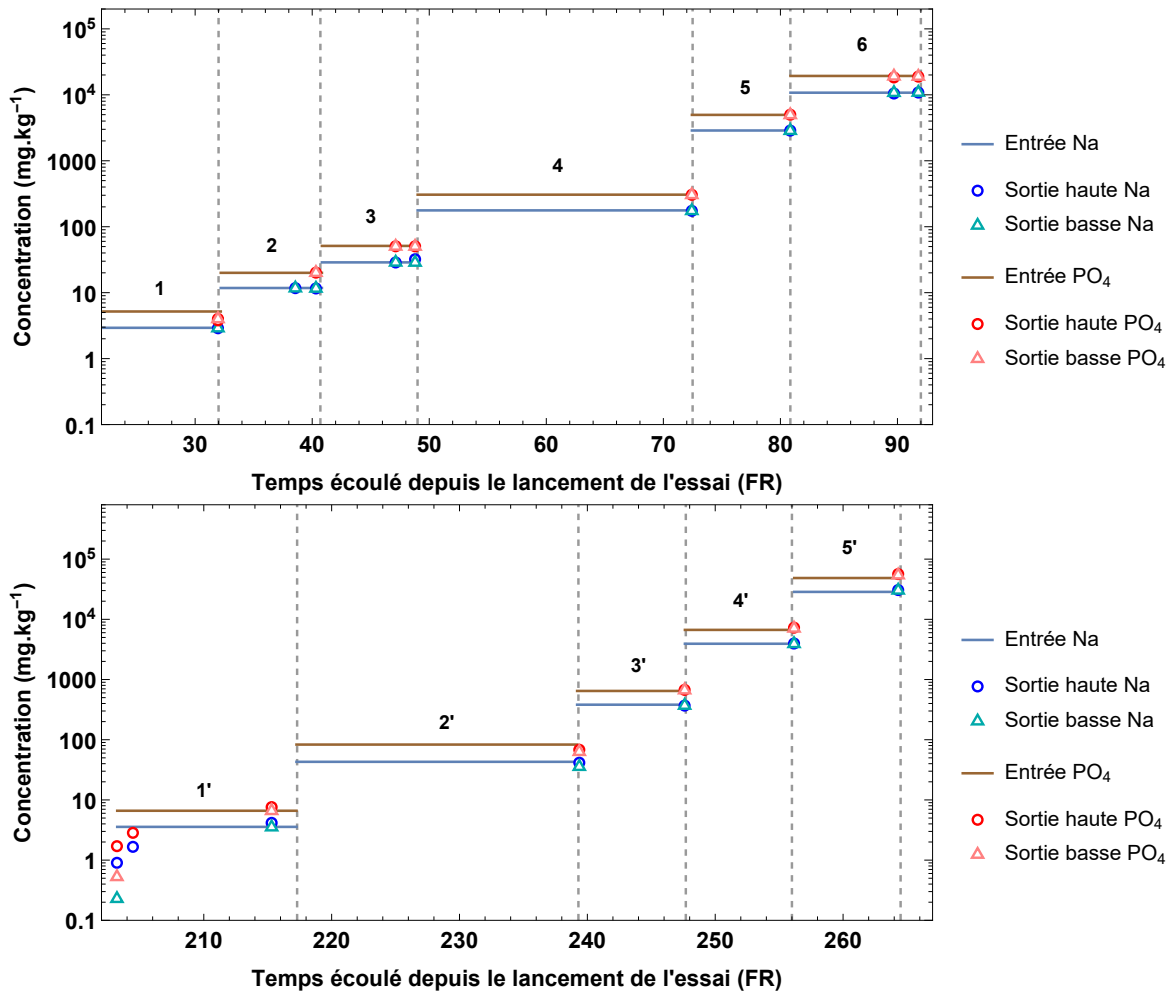


Figure 4.6 – Paliers de concentration appliqués (traits pleins) et mesures effectuées pendant les paliers (points), de l'étape 1 à l'étape 6 (en haut) et de l'étape 1' à l'étape 5' (en bas). Les points décalés au début de l'étape 1' montrent que la concentration n'est pas encore stabilisée

Il est observé que les concentrations en sortie et en entrée sont égales pour les prélèvements en haut et en bas du réacteur après quelques facteurs de renouvellements. Ainsi, ces mesures attestent qu'aucune précipitation n'a lieu dans la phase liquide car un palier de concentration inférieur à la concentration introduite aurait été observé dans le cas contraire. La précipitation conjecturée des résultats de l'essai E1 a donc eu lieu uniquement côté vapeur.

À la fin de chacun de ces essais le réacteur est ouvert, et les photos montrées Figure 4.7 sont prises.



Figure 4.7 – Photos du réacteur à la fin des essais E1 (biphasique) (à gauche) et E2 (monophasique) (à droite) après ouverture

Le seul précipité observé est le précipité vert côté vapeur pour l'essai biphasique E1. Une analyse à l'ICP-MS¹³ de poudre dissoute montre qu'il s'agit de nickel mêlé à du sodium et du phosphore. Ainsi, puisque $\text{Na}_{(a)}^+$ et $\text{PO}_{4(a)}^{3-}$ sont non-volatils, leur présence côté vapeur du réacteur montre que lors de la séquestration, il y a eu projection sur les parois de solution, puis séchage de l'eau ruisselante chargée en $\text{Na}_{(a)}^+$ et $\text{PO}_{4(a)}^{3-}$. Ces composés ont donc réagi avec le nickel en séchant pour former une espèce du système (Ni–)Na – P – O – H.

Comme attendu, aucun précipité n'est observé dans la partie liquide du réacteur des essais E1 et E2. Cela signifie en outre que le précipité formé côté vapeur est soluble à chaud dans l'eau. Il est apparu parce que le liquide s'est beaucoup concentré en séchant sur les parois, jusqu'à corroder et réagir avec le nickel en surface.

Dans le contexte d'un circuit de REP réel, ces conclusions signifient que la phase solide de (Ni–)Na – P – O – H peut se former dans les ZC, puisque le liquide qui y circule est extrêmement concentré. En revanche, sa solubilité dans l'eau veut dire qu'elle peut être dissoute à nouveau si du liquide pénètre dans la partie 100 % vapeur de la ZC, lors d'un phénomène de désséquestration dû à une variation de puissance du réacteur par exemple.

4.2.2 . Système (Ni–)Fe – Na – P – O – H

L'essai E3 de la configuration avec écoulement permet de déterminer les espèces stables du système (Ni–)Fe – Na – P – O – H.

Les concentrations mesurées en phase vapeur recondensée pendant la séquestration (cf. Figure 4.8) indiquent des concentrations de l'ordre de la centaine de $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

13. La quantité de poudre recueillie n'était pas suffisante pour une analyse en DRX.

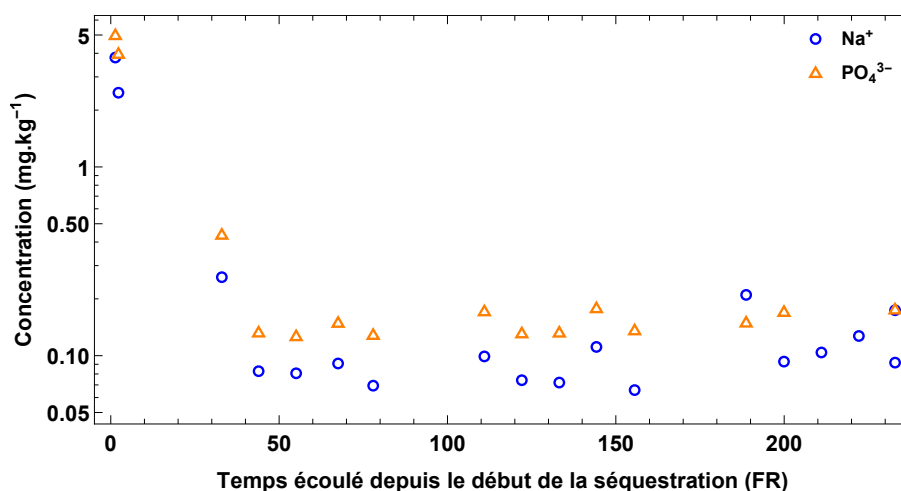


Figure 4.8 – Concentrations en $PO_{4(a)}^{3-}$ et $Na_{(a)}^{+}$ mesurées dans la vapeur recondensée pendant la séquestration

Ces valeurs sont 10 fois plus élevées que celles mesurées pendant l'essai E1. L'entraînement mécanique des espèces non-volatiles permet d'expliquer cette différence car la solution d'entrée de l'essai E1 est 10 fois moins concentrée que celle de l'essai E3, et le débit de prélèvement est le même. De même que pour l'essai E1, les valeurs mesurées sont faibles comparées à la concentration de la solution dans le réacteur (plusieurs centaines de $mg.kg^{-1}$ au début de la séquestration à plusieurs dizaines de $g.kg^{-1}$ en fin de séquestration). Pendant la purge, la concentration de la solution est à une valeur bien inférieure à la concentration théorique, environ 4 fois moins pour $PO_{4(a)}^{3-}$ et $Na_{(a)}^{+}$. Ainsi, de même que dans l'essai E1, une précipitation importante a eu lieu. Le bilan de matière effectué sur les phases de séquestration et de purge montre que seul 30 % du Na – PO₄ introduit est récupéré par la purge. Ce pourcentage est similaire à celui obtenu lors de l'essai E1, malgré la concentration bien plus élevée atteinte à la fin de l'essai. Au vu des résultats précédents, c'est l'entraînement mécanique par la vapeur et la précipitation sur les parois côté vapeur qui provoquent la séquestration d'une large partie des polluants non-volatils.

À l'ouverture du réacteur, la partie émergée (côté vapeur) est recouverte de précipités jaunes et verts (cf. Figure 4.9).

Les blocs de magnétite et la plaque d'acier au carbone immergés en phase liquide n'ont pas subi de changement de morphologie observable. Les traces vertes sur les blocs sont des flocons de poudre verte tombés sur les blocs. Sous la couche de précipités, la partie métallique du réacteur est endommagée (aspect pailleté qui indique un métal altéré). Cette dégradation de la surface du réacteur est représentative de l'environnement corrosif qui peut avoir lieu lorsque des concentrations importantes sont atteintes dans le GV.

Les précipités, la plaque d'acier au carbone et les blocs de magnétite sont recueillis et analysés par MEB, EDS et par DRX. Les images MEB Figure 4.10 permettent d'observer une précipitation ponctuelle sur la plaque provoquée par les hautes concentrations de Na et PO₄. Les tâches noires sont des précipités de Na et PO₄ (cf. Annexe C.2.2.1) qui s'est formé lors du séchage du liquide, attestant des fortes concentrations atteintes localement.



Figure 4.9 – Photos du réacteur à l'ouverture avec présence de précipités verts et jaunes côté vapeur (à gauche), des blocs de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ au fond du réacteur (au milieu) et de l'aspect dégradé de la couche métallique de surface du réacteur (à droite) après l'essai E3

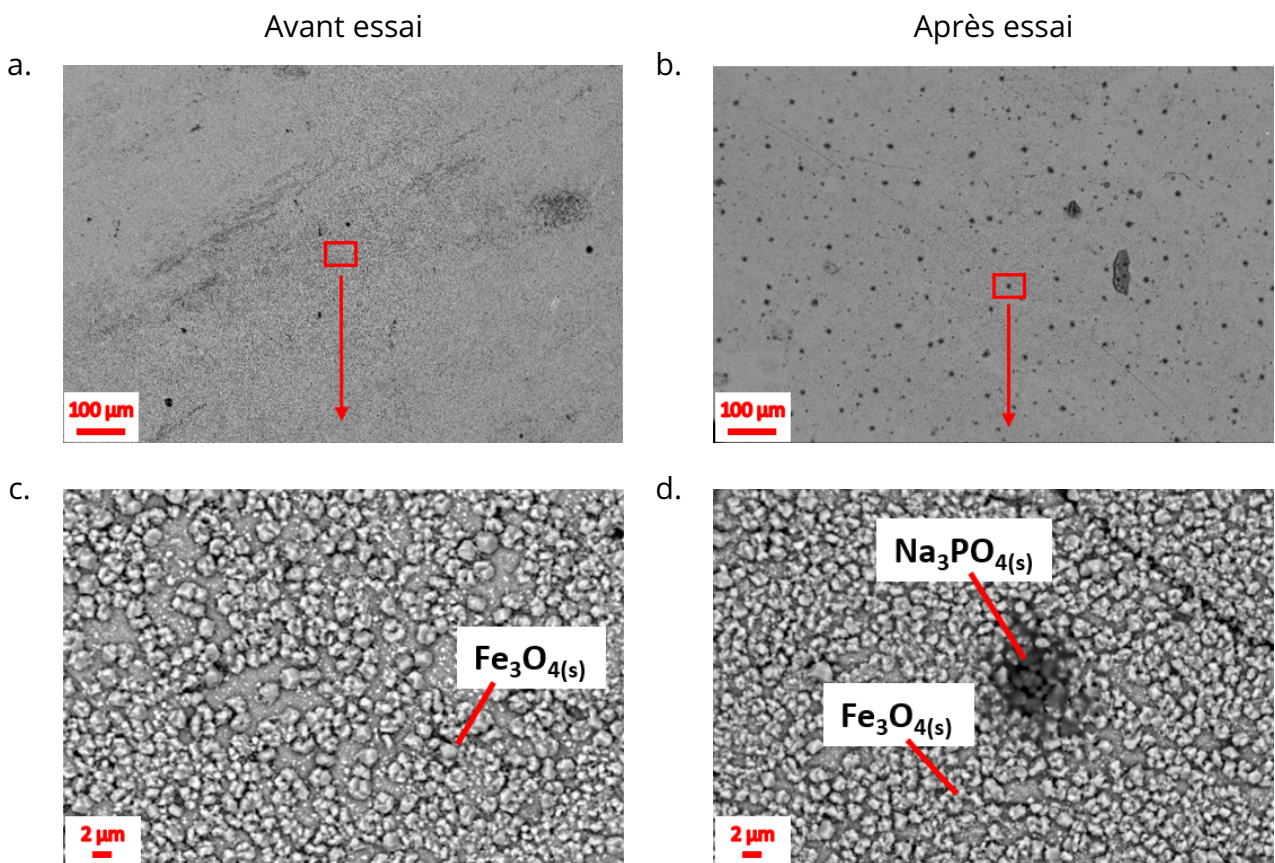


Figure 4.10 – Images MEB en BSE de la plaque d'acier avant (a. et c.) et après (b. et d.) l'essai E3. Les points noirs sont des piqûres provoquées par la corrosion

Les images Figure 4.11 montrent la structure du précipité vert et celle du précipité jaune. La composition du précipité vert, déterminée par EDS (cf. Annexe C.2.2.2) est la même que pour celui apparu dans l'essai E1 : nickel, phosphore, oxygène et sodium. Le précipité jaune

(cf. Annexe C.2.2.3) est majoritairement constitué de sodium, de phosphore et d'oxygène.

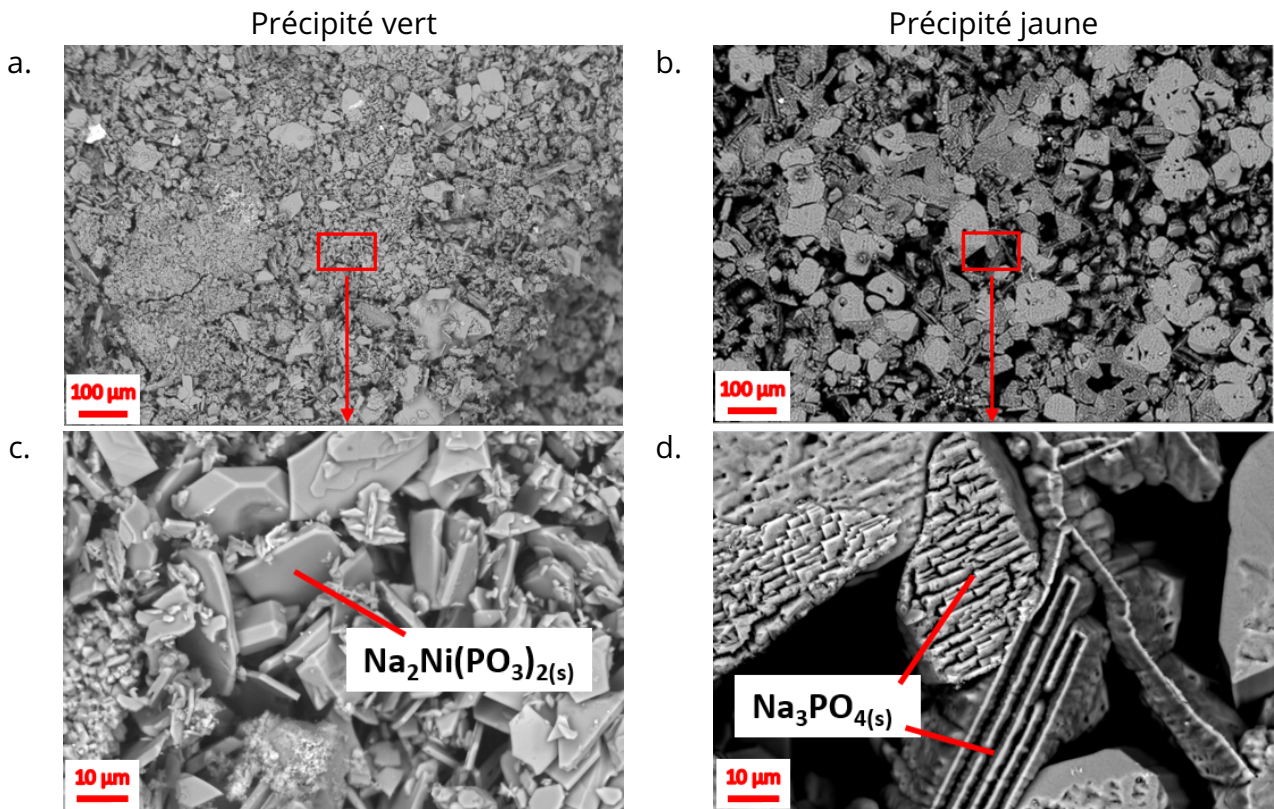


Figure 4.11 – Images MEB en BSE du précipité vert (a. et c.) et du précipité jaune (b. et d.) à l'ouverture de l'essai E_3

Enfin les blocs de magnétite dont les images MEB sont données Figure 4.12 ont une structure macroscopique similaire à celle avant l'essai, avec plus d'agglomérats de particules. La composition de ces blocs déterminée par EDS (cf. Annexe C.2.2.4) est le fer et l'oxygène avec des précipités de $\text{Na} - \text{PO}_4$.

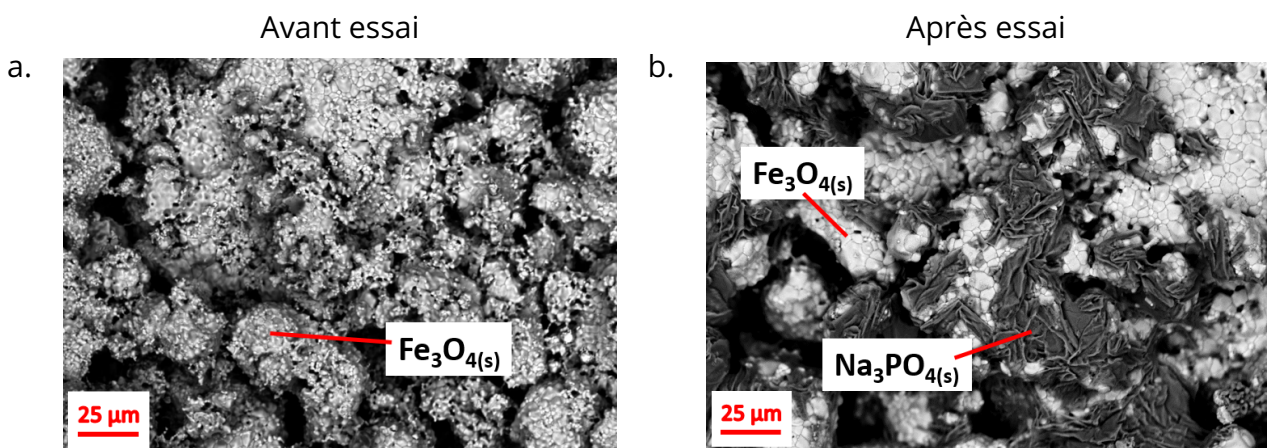


Figure 4.12 – Images MEB en BSE d'un bloc de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ avant (a.) et après (b.) l'essai E_3

L'analyse DRX permet de déterminer les phases cristallines des précipités vert et jaune, et des blocs de magnétite. Les diffractogrammes présentés Figure 4.13 montrent les différents pics et phases attribuées à chaque échantillon.

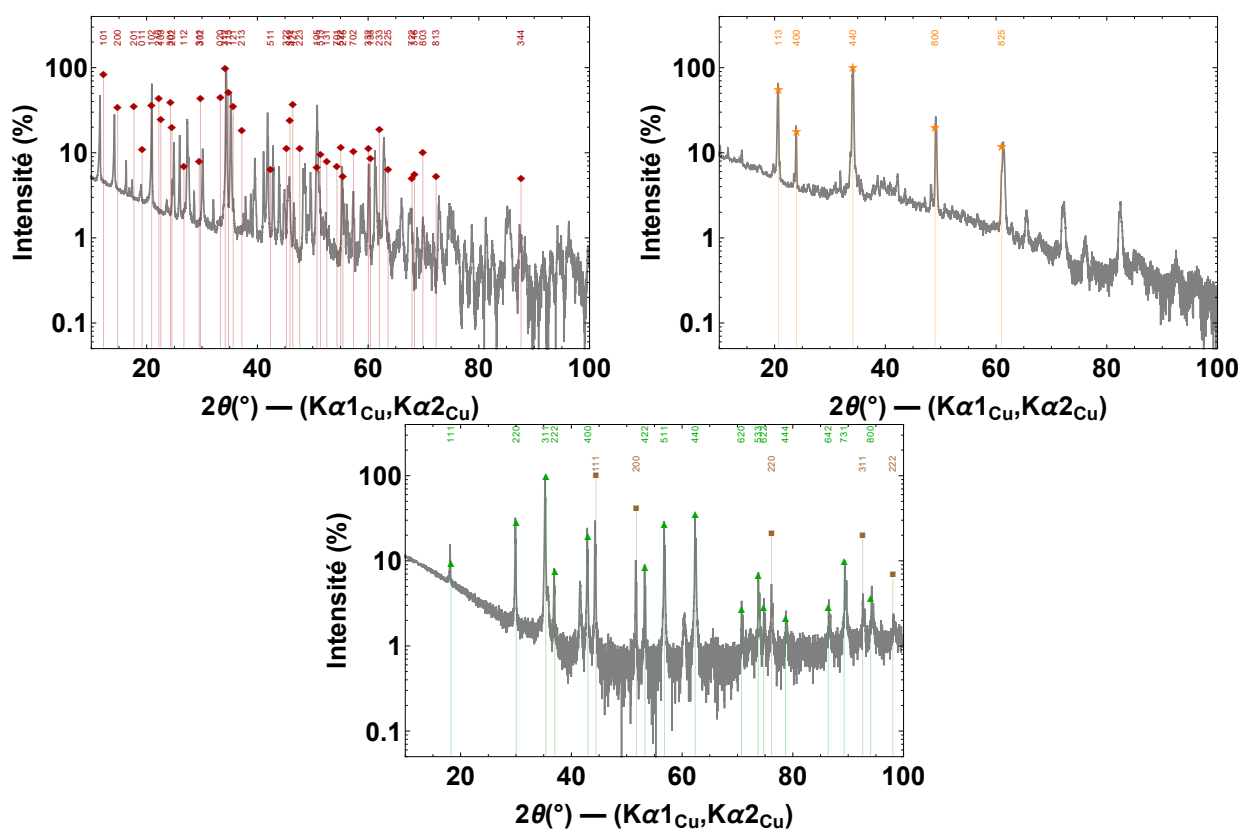


Figure 4.13 – Diffractogrammes DRX des précipités verts (en haut à gauche) et jaunes (en haut à droite), et des blocs de magnétite (en bas) récupérés après l'essai E3. Pics de référence affichés : \blacklozenge $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{PO}_3)_2(s)$, \star $\beta\text{-Na}_3\text{PO}_4(s)$, \blacktriangle $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$, \blacksquare $\text{Ni}(s)$

Les pics du précipité vert sont ceux de la phase $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{HPO}_3)_2(s)$, mais avec des décalages notables par rapport à la phase de référence : décalage de pics vers 0 pour les bas 2θ , et inversement pour les hauts 2θ . Ces décalages sont dûs à une distorsion de la maille cristalline, probablement causée par des substitutions d'atomes. La composition de ce précipité a un ratio molaire Na/P = 1, ce qui déséquilibre le ratio en solution vers les milieux plus basiques.

Le précipité jaune est majoritairement constitué de phosphate de sodium, et les pics principaux du précipité vert peuvent être distingués proche de la ligne de base¹⁴, notamment vers les bas 2θ . Les pics affichés proviennent d'une base de données DRX où seule la stœchiométrie $\text{Na}_3\text{PO}_4(s)$ existe. Or, la stœchiométrie de Na et PO_4 dans ce précipité n'est pas exactement égale à 3. En effet, les analyses EDS sur le précipité indiquent un rapport molaire Na/ PO_4 compris entre 2 et 2.6, sachant que le rapport introduit est égal à 2.4. La structure cristallographique du précipité formé n'est donc pas exactement similaire à celle proposée dans la fiche utilisée, ce qui peut expliquer d'éventuels décalages avec les diffrac-

14. Cela est dû à une petite quantité qui s'est mélangée lors du prélèvement des échantillons.

togrammes mesurés. En l'occurrence, la structure est visiblement assez similaire pour que le diffractogramme corresponde à la fiche de $\text{Na}_3\text{PO}_{4(s)}$.

L'analyse par DRX des blocs de magnétite a été faite avec ajout de poudre de nickel métallique afin de pouvoir recalibrer le diffractogramme. Cette méthode consiste à mélanger les poudres à analyser avec 10 %m d'un élément non présent dans l'échantillon initial, et dont les pics sont distincts des phases à caractériser, ici le nickel métallique $\text{Ni}_{(s)}$. Ce procédé permet de caler les deux premières indexations (pics les plus intenses) et d'obtenir une précision supérieure sur l'indexation. Les deux raies principales de Ni ($2\theta = 43.4^\circ$ et $2\theta = 50.1^\circ$) sont positionnées pour chaque diffractogramme avant toute analyse de phase. Ainsi, il est observé que la magnétite a gardé sa structure cristalline.

En conclusion de cet essai, les solides contenant du fer n'ont pas changé de composition, ce qui était attendu puisque les conditions redox imposées par la solution d'entrée indiquent que la magnétite est l'espèce la plus stable, et ce malgré les concentrations importantes en polluants à la fin de l'essai.

4.2.3 . Système Cu – Na – P – O – H

Les essais S1 et S2 de la configuration statique permettent de déterminer les espèces stables du système Cu – Na – P – O – H en présence de concentrations élevées de polluants et dans un environnement réducteur ou oxydant.

4.2.3.1 . Environnement réducteur (essai S1)

Lors de l'ouverture à la fin de l'essai, il est constaté que les poudres récupérées et séchées n'ont pas changé d'aspect par rapport aux poudres introduites. Les tubes en cuivre métallique qui contenaient les poudres ont gardé leur éclat métallique. Les poudres sont alors analysées par MEB-EDS et par DRX.

La Figure 4.14 illustre les profils microscopiques de chacune des poudres après essai en conditions réductrices. Aucun changement significatif de morphologie n'est observé sur la poudre de cuivre métallique et la poudre de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$. Les dendrites du cuivre métallique se sont agglomérées mais aucune croissance anormale n'est notée, et pour $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ les arêtes des cristaux sont plus aiguisées. En revanche, l'observation de la poudre de $\text{CuO}_{(s)}$ montre l'apparition de cristaux cubiques aux arêtes et faces nettes de l'ordre de quelques micromètres, similaires aux cristaux observés dans les poudres de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$.

L'analyse EDS montre que les poudres de $\text{Cu}_{(s)}$ et de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ ont gardé leur composition initiale, mais que la poudre de $\text{CuO}_{(s)}$ présente une composition différente localement. Les résultats de l'analyse élémentaire de la poudre de $\text{CuO}_{(s)}$ sont présentés dans l'annexe C.2.3. En effet, certains cristaux observés ont une proportion en oxygène plus faible que le reste de l'échantillon, tel que le rapport atomique Cu/O qui passe de 1 à 2.

L'apparition de cristaux dans la poudre de $\text{CuO}_{(s)}$ ainsi que des rapports molaires Cu/O compatibles avec du $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ indiquent qu'il est probable qu'au moins quelques pourcents volumiques d'une phase de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ se soient formés.

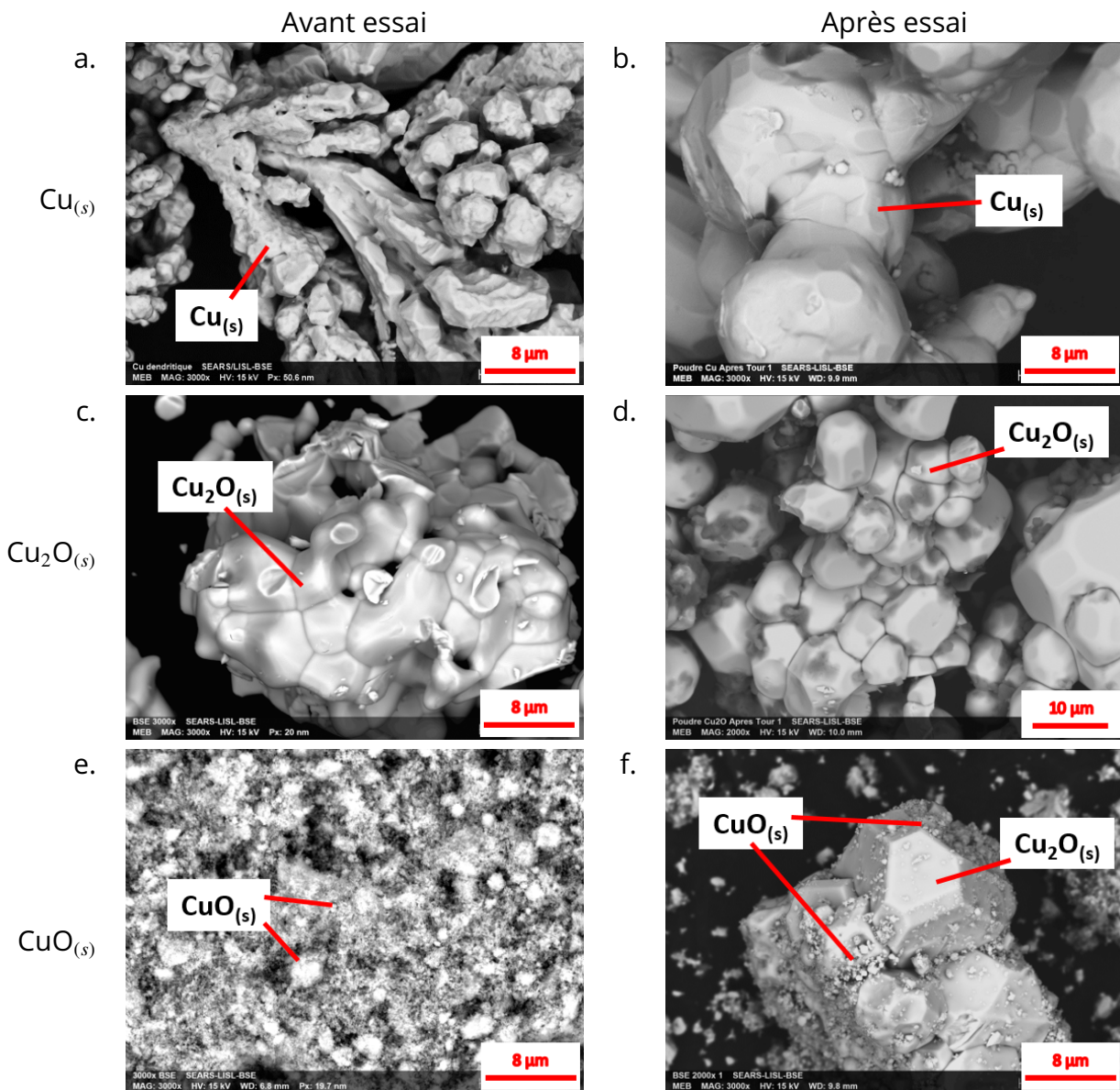


Figure 4.14 – Morphologies observées par MEB en BSE des poudres après l'essai S1. Les images correspondent aux poudres de $\text{Cu}_{(s)}$ (a. et b.), $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ (c. et d.) et $\text{CuO}_{(s)}$ (e. et f.) avant (a., c. et e.) et après (b., d. et f.) l'essai

Les diffractogrammes des poudres récupérées à la fin de l'essai sont montrés Figure 4.15.

La comparaison de ces diffractogrammes avec ceux des poudres initiales (cf. Figure C.1) montre que la poudre de $\text{Cu}_{(s)}$ après l'expérience ne présente pas d'impuretés cristallines. Cependant, il est également observable sur la Figure 4.15 que les poudres de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{CuO}_{(s)}$ contiennent de nouvelles phases. La poudre de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ possède des traces de cuivre métallique ($< 1\%$ pour la plus grande intensité de pic), et le diffractogramme de la poudre de $\text{CuO}_{(s)}$ présente des pics d'intensité maximale pour $\text{CuO}_{(s)}$ et $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$.

Dans le diffractogramme de la poudre de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, la majorité des pics observables correspond au $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$. Puisque les pics du cuivre métallique peuvent être détectés, au moins

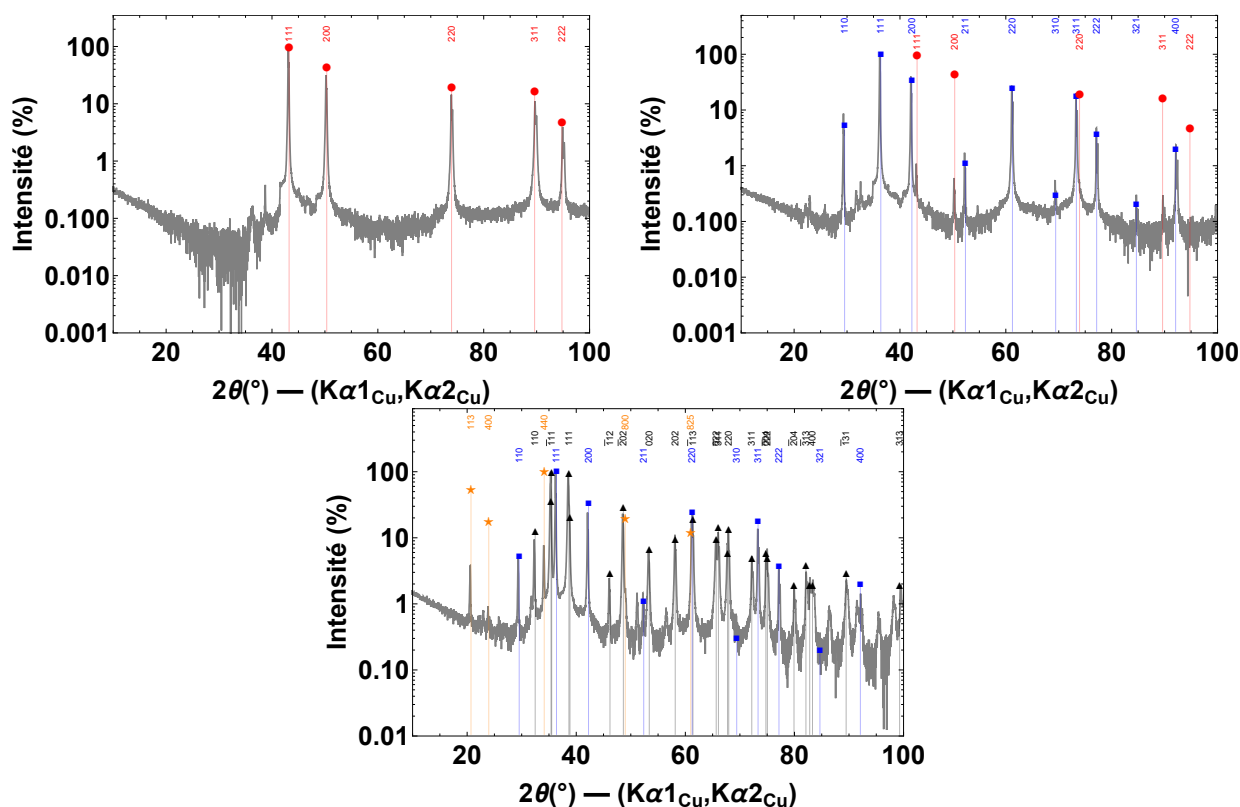
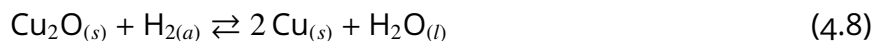
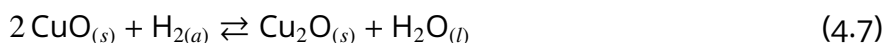


Figure 4.15 – Diffractogrammes DRX en échelle logarithmique des poudres de $\text{Cu}_{(s)}$ (en haut à gauche), $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ (en haut à droite), et $\text{CuO}_{(s)}$ (en bas) après l'essai S1. Pics de référence affichés : ● $\text{Cu}_{(s)}$, ■ $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, ▲ $\text{CuO}_{(s)}$, ★ $\beta - \text{Na}_3\text{PO}_{4(s)}$

1 %vol de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ est réduit en $\text{Cu}_{(s)}$. Il s'agit d'une très petite quantité, ce qui signifie que la réaction de réduction n'est pas totale. Cette limitation peut être due à la diffusion lente de H_2 à travers $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, à la lente cinétique de réaction pour la réduction de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ en $\text{Cu}_{(s)}$ [202] ou à l'épuisement de $\text{H}_{2(g)}$ puisque la quantité initiale introduite ($35 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) n'est pas renouvelée au cours de l'expérience, qui dure 312 h.

L'analyse par DRX de la poudre de $\text{CuO}_{(s)}$ n'a pas montré la formation de cuivre métallique. Ce constat est cohérent avec les lois de stabilité thermodynamique, car Cu^0 et Cu^{II} ne peuvent pas coexister dans un état stable. En effet, les diagrammes d'Ellingham [203] et de Pourbaix [54, 178] (cf. diagrammes de Pourbaix Figure 1.5 du chapitre 1) pour le cuivre possèdent systématiquement une bande d'une ou plusieurs espèces de Cu^{I} qui séparent Cu^0 et Cu^{II} . De plus, ce résultat est confirmé par Kim *et al.* [202], qui montrent que la réduction de $\text{CuO}_{(s)}$ en $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ est totale (l'équilibre (4.7) maintient la concentration en $\text{H}_{2(a)}$ à une valeur fixe) avant que $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ ne soit réduit en cuivre métallique (l'équilibre (4.8) maintient la concentration en $\text{H}_{2(a)}$ à une autre valeur fixe).



Dans les conditions testées, il est donc observé que $\text{CuO}_{(s)}$ se réduit en $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ se réduit en $\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Cu}_{(s)}$ est stable. D'un point de vue thermodynamique, cela implique que le cuivre métallique est la phase stable dans ces conditions. Cette conclusion est cohérente avec l'environnement réducteur appliqué au début de cette expérience.

Le fait qu'aucun solide de chimie $\text{Cu} - \text{PO}_4$ ne soit apparu indique que cette complexation n'est pas stable en phase solide pour ces conditions physico-chimiques.

4.2.3.2 . Environnement oxydant (essai S2)

À l'ouverture du réacteur, les tubes métalliques ont subi une oxydation visible grâce à l'apparition de cristaux rouge sombre caractéristiques de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ (cf. Figure 4.16).



Figure 4.16 – Photo des tubes de cuivre après l'essai S2 en environnement aéré. Les cristaux rouge sombre sont majoritairement localisés sur la partie haute des tubes

En apparence, les poudres ont un aspect très différent des poudres initiales. La présence de cristaux blancs, supposés comme composés de $\text{Na} - \text{PO}_4$, est notée. L'observation par MEB des poudres, présentée Figure 4.17, permet de vérifier leur morphologie.

Les résultats de l'analyse élémentaire par EDS de la poudre de $\text{Cu}_{(s)}$ sont présentés dans l'annexe C.2.4. Aucun changement significatif de morphologie n'est observé dans la poudre de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$. Dans les poudres de $\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{CuO}_{(s)}$, de petits cristaux cubiques de forme similaire à ceux trouvés dans la poudre de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ sont apparus. Les cristaux sombres observés par BSE ont une composition élémentaire de Na, P et O. Une analyse plus poussée montre que les poudres de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{CuO}_{(s)}$ conservent leur composition élémentaire initiale, mais que la poudre de $\text{Cu}_{(s)}$ a localement des compositions différentes. En effet, certains petits cristaux ont un rapport atomique Cu/O de 2. L'aspect des cristaux observés dans la poudre de $\text{Cu}_{(s)}$ et leur composition sont compatibles avec une phase $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$.

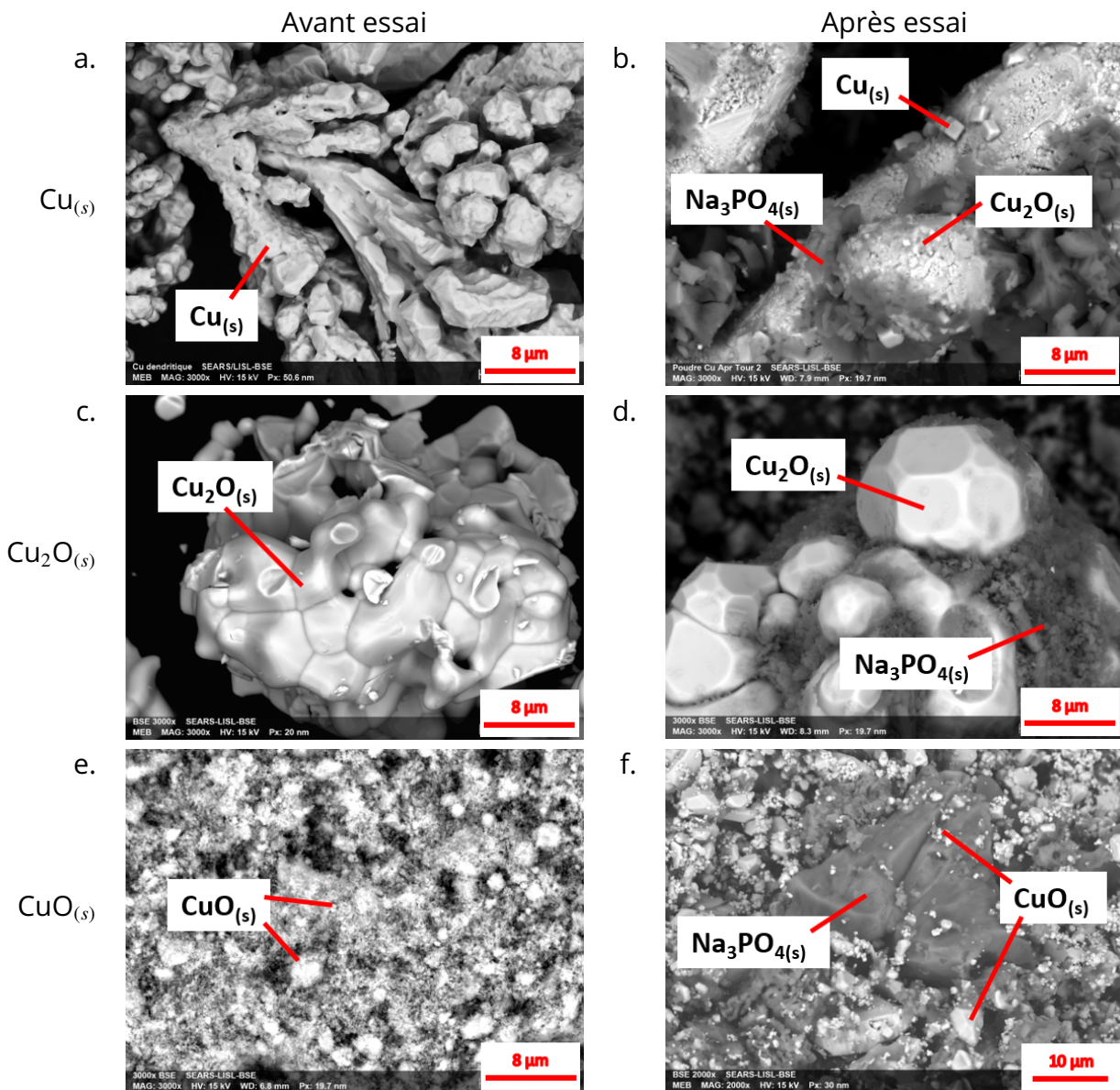


Figure 4.17 – Morphologies observées par MEB en BSE des poudres avant et après l'essai S2. Les images correspondent aux poudres de $\text{Cu}_{(s)}$ (a. et b.), $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ (c. et d.) et $\text{CuO}_{(s)}$ (e. et f.) avant (a., c. et e.) et après (b., d. et f.) l'essai

Les diffractogrammes des poudres de $\text{Cu}_{(s)}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{CuO}_{(s)}$ présentés Figure 4.18 sont obtenus par analyse DRX. Les pics non-attribués correspondent à des phases de $\text{Na}-\text{PO}_4$ qui ne sont pas affichés par soucis de lisibilité afin de ne pas encombrer les diffractogrammes.

Le diffractogramme de $\text{Cu}_{(s)}$ présenté Figure 4.18 permet d'observer les pics du cuivre métallique, et de distinguer faiblement les pics les plus intenses de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$. Une oxydation seulement partielle de $\text{Cu}_{(s)}$ a donc eu lieu. Un phénomène a limité la réaction d'oxydation du cuivre métallique en oxyde de cuivre, soit une diffusion lente de l'espèce dans le solide, soit la consommation totale de l'oxygène initialement introduit (cette dernière étant bien plus probable au vu des surfaces importantes du cuivre au contact de la solution dans l'essai).

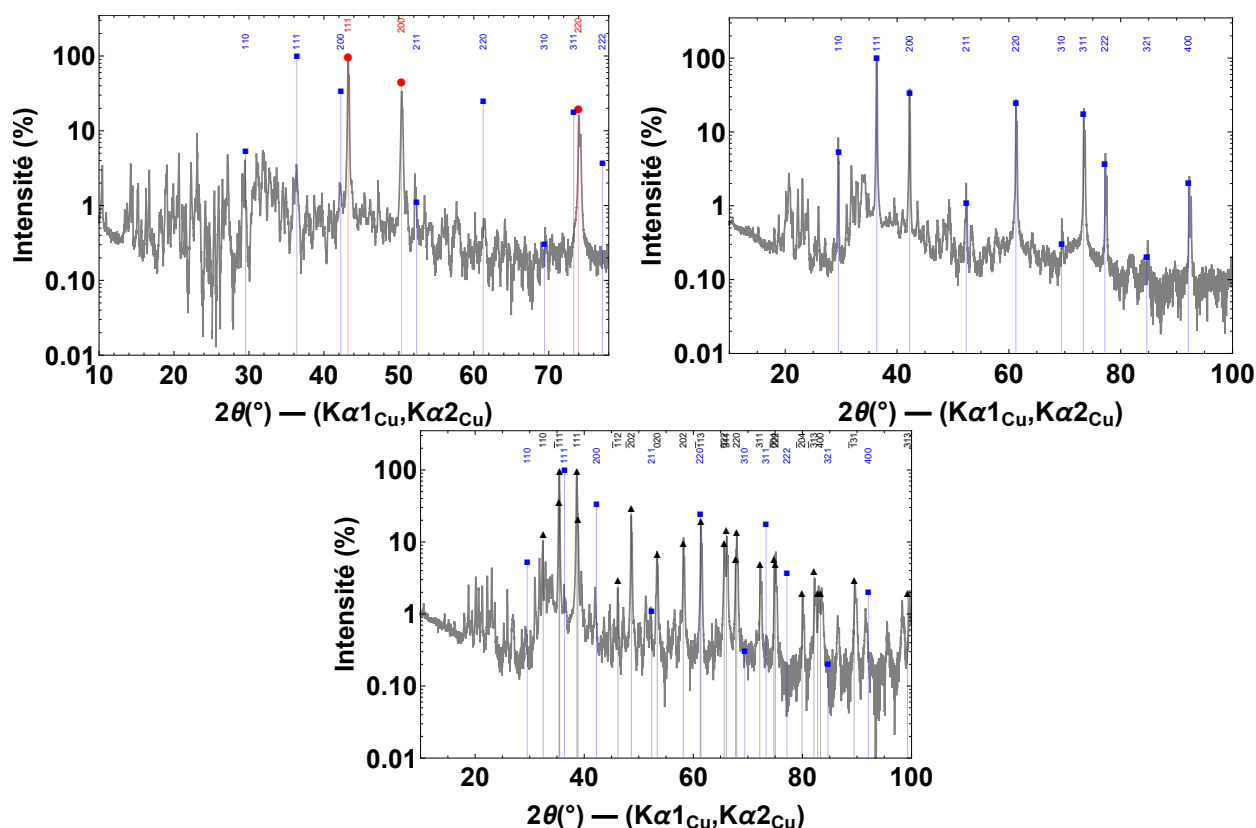


Figure 4.18 – Diffractogrammes DRX en échelle logarithmique des poudres de Cu_(s) (en haut à gauche), Cu₂O_(s) (en haut à droite), et CuO_(s) (en bas) après l'essai S2. Pics de référence affichés : ● Cu_(s), ■ Cu₂O_(s), ▲ CuO_(s)

Dans le diffractogramme de la poudre de Cu₂O_(s), la majorité des pics observés correspond à Cu₂O_(s). Ce dernier n'a donc pas réagi dans ces conditions. Cependant, selon la fiche de données de sécurité donnée par le fournisseur, Cu₂O_(s) a tendance à s'oxyder rapidement dans l'air en CuO_(s). La consommation de l'oxygène introduit en début d'essai est donc très probable. En effet, la quantité d'oxygène introduite (environ 10⁻² mol), était très inférieure à celle du cuivre métallique (environ 13.3 mol avec les tubes contenant les poudres). Ainsi, l'appauvrissement en oxygène a considérablement réduit le potentiel global et a fait basculer l'essai dans la zone de stabilité de Cu₂O_(s) (cf. diagrammes de Pourbaix Figure 1.5 du chapitre 1). De plus, comme mentionné dans les sections précédentes, le diagramme d'Ellingham pour le cuivre [203] indique que l'existence simultanée de Cu_(s) et CuO_(s) en interaction dans un état stable est impossible. La première réaction qui aurait eu lieu serait donc l'oxydation totale de Cu_(s) en Cu₂O_(s) avant toute oxydation supplémentaire. Cette explication est corroborée par l'apparition de cristaux rougeâtres caractéristiques de Cu₂O_(s) sur les tubes de cuivre à la fin de l'essai, mais pas de cristaux noirs caractéristiques de CuO_(s) (cf. photos des poudres en annexe C.1 Figure C.2).

Pour conclure sur le comportement du cuivre dans des conditions oxydantes ponctuelles, un état de stabilité thermodynamique de Cu₂O_(s) a été atteint lorsque le cuivre a été exposé à un milieu partiellement oxydant dans les conditions thermochimiques d'une ZC du GV.

4.2.4 . Système (Ni–)Fe – Cu – Na – P – O – H

L'essai S3 de la configuration statique et l'essai E4 de la configuration avec écoulement permettent de déterminer les espèces stables du système le plus complexe étudié (Ni–)Fe – Cu–Na–P–O–H en présence de concentrations élevées de polluants dans un environnement réducteur.

4.2.4.1 . Configuration statique (essai S3)

Dans les proportions introduites pour cet essai, les volumes d'espèces cuivreuses utilisés sont largement minoritaires par rapport à ceux de magnétite ([Fe : Cu] = [2.3 : 0.7]). Ainsi, l'apparence des poudres introduites lors de cette expérience correspond à la magnétite, qui est un solide noir. À l'ouverture, les poudres récupérées ont conservé leur couleur noire. Les observations par MEB des poudres sont présentées Figure 4.19.

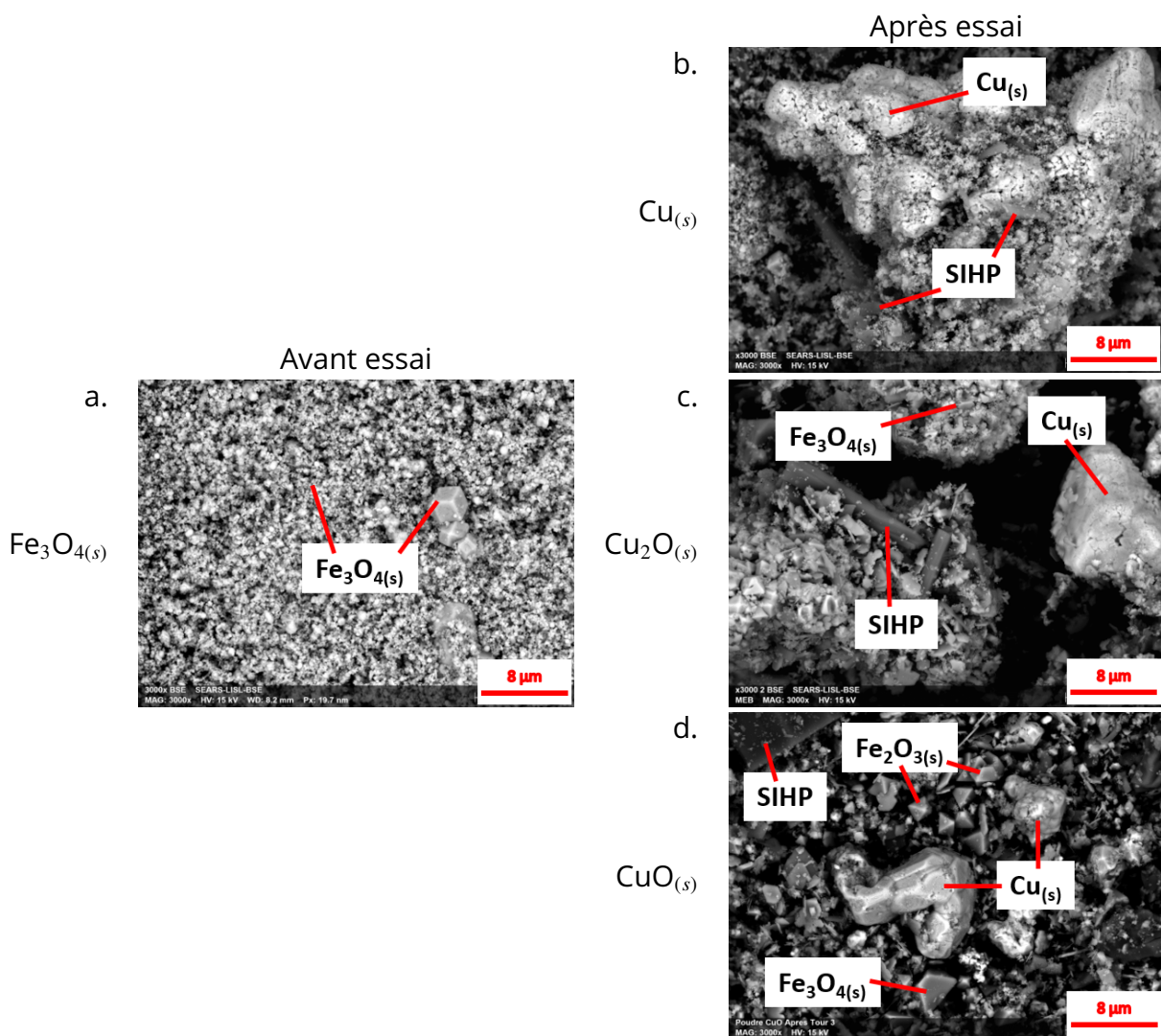
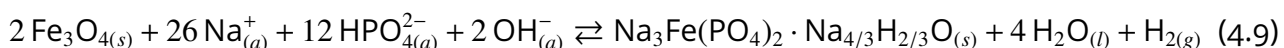


Figure 4.19 – Morphologies observées par MEB en BSE des poudres avant et après l'essai S3. Les images correspondent aux poudres de $Fe_3O_{4(s)}$ avant l'essai (a.), et aux poudres $Fe_3O_{4(s)} + Cu_{(s)}$ (b.), $Fe_3O_{4(s)} + Cu_2O_{(s)}$ (c.) et $Fe_3O_{4(s)} + CuO_{(s)}$ (d.) après l'essai

Les échantillons possèdent tous une morphologie et une composition similaires (cf. analyses EDS en annexe C.2.5). Des structures claires et arrondies de l'ordre de la dizaine de micromètres sont observées, composées majoritairement de cuivre métallique. De petits cristaux cubiques sensiblement plus foncés de l'ordre du micromètre ou moins sont visibles. L'analyse EDS permet de déduire qu'ils sont principalement composés de fer et d'oxygène avec une stœchiométrie proche de celle de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ (ratio molaire $[\text{Fe} : \text{O}] = [2.8 : 4]$) ou $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ (ratio molaire $[\text{Fe} : \text{O}] = [1.7 : 3]$). Les longs cristaux sombres observés contiennent du Na, Fe, P et O, et correspondent à une phase constituée de fer, phosphate et sodium. L'imagerie MEB et les analyses EDS montrent que les oxydes de cuivre $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{CuO}_{(s)}$ ont été réduits car les rapports atomiques Cu/O mesurés sont globalement supérieurs à 2. Le plus bas mesuré est de 2.57, avec la plupart compris entre 3 et 5.

Les phases spinelles, qui possèdent une structure cristalline commune de type Cubique Face Centrée (CFC), ont des diffractogrammes DRX similaires. Seuls un léger décalage vers les 2θ élevés et quelques pics supplémentaires avec une intensité de l'ordre du pourcent (pour une intensité normalisée) permettent une distinction. Dans le cas du cuprospinel $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4(s)}$ ($0 < x < 1$) et de la magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$, la seule différence est la substitution de cations Fe^{II} par des cations Cu^{II} . Cette substitution entraîne des distorsions faibles de la maille cristalline CFC (différences de rayons d'environ 5 pm), mais surtout modifie le facteur de structure. Ainsi, les pics des diffractogrammes de $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4(s)}$ et de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ sont décalés de quelques dixièmes de degré au plus, ce qui rend la phase en présence plus difficile à caractériser. Afin de réduire cette incertitude, la méthode d'étalonnage avec étalon interne est appliquée (nickel métallique ajouté dans les poudres analysées). Les diffractogrammes en échelle logarithmique de chaque poudre sont présentés Figure 4.20.

La première phase identifiable commune à chacune des poudres est le cuivre métallique, ce qui est cohérent avec le milieu réducteur imposé et les résultats des analyses EDS. La phase SIHP décrite dans le chapitre 1 section 1.3.1 est également observée dans toutes les poudres. Ce solide est donné avec la stœchiométrie $\text{Na}_{4.55}\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\text{H}_{0.45}\text{O}_{(s)}$ dans la base de données DRX utilisée dans cette étude. La réaction de formation de ce composé à partir de magnétite et de phosphate de sodium est donnée par Quinlan *et al.* [46] suivant une stœchiométrie sensiblement différente (cf. réaction (4.9)).



La présence d'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ est remarquée dans les deux poudres qui contenaient initialement $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{CuO}_{(s)}$, mais pas dans celle qui contenait $\text{Cu}_{(s)}$. La disparition des oxydes de cuivre et la formation d'hématite indiquent qu'une réaction entre la magnétite et les oxydes de cuivre a eu lieu pour former du cuivre métallique et de l'hématite, et ce malgré l'environnement réducteur. Les réactions d'oxydoréduction (1.4) et (1.5) respectivement en présence de $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{CuO}_{(s)}$ sont données dans le chapitre 1 section 1.3.1.

Ces observations sur l'interaction entre oxydes de cuivre et de fer confirment les résultats de McGarvey et Owen [62] obtenus à plus basse température et pour une chimie différente¹⁵. Il ne semble pas que Na – PO₄ ait une influence sur la phase de cuivre retrouvée.

15. La température maximale atteinte pendant ces essais est 225 °C, et la chimie employée est un traitement AVT sensiblement plus concentré que dans les vrais réacteurs.

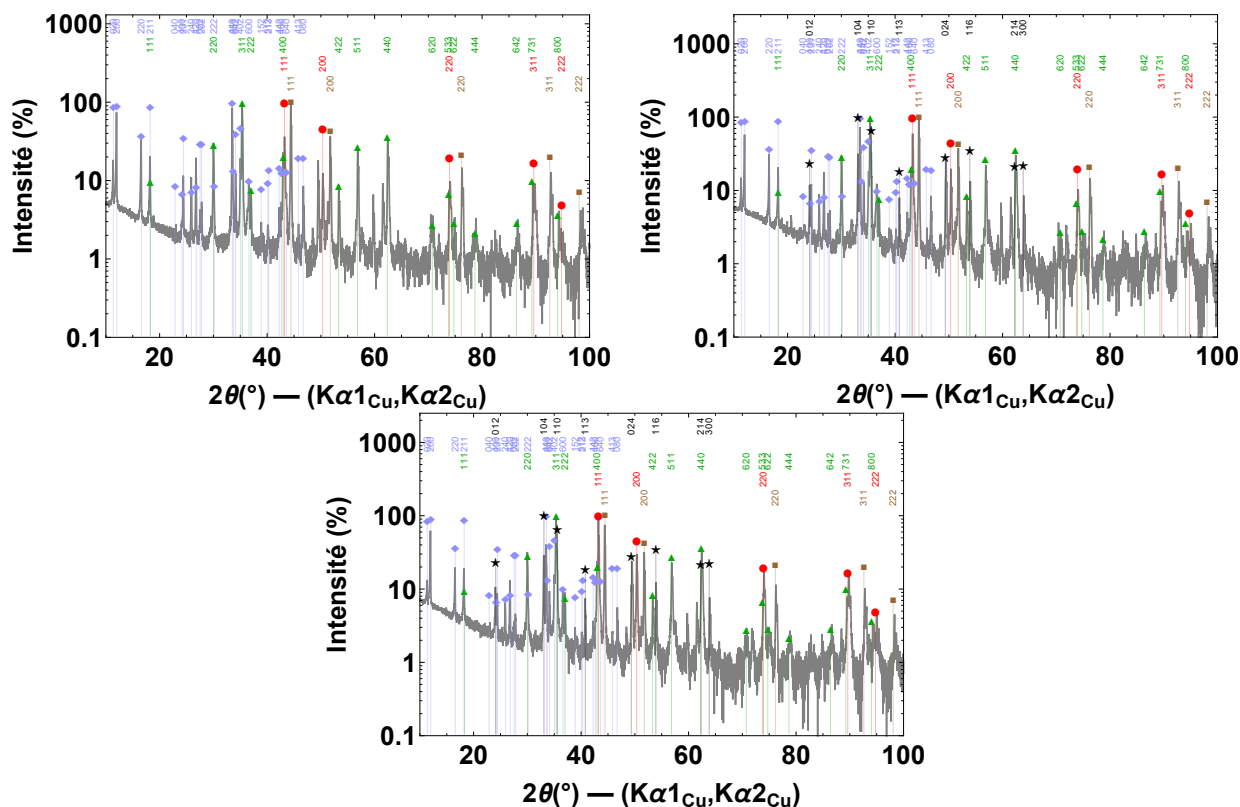


Figure 4.20 – Diffractogrammes DRX en échelle logarithmique des poudres de $Fe_3O_{4(s)} + Cu_{(s)}$ (en haut à gauche), $Fe_3O_{4(s)} + Cu_2O_{(s)}$ (en haut à droite), et $Fe_3O_{4(s)} + CuO_{(s)}$ (en bas) après l'essai S3. Pics de référence affichés : ● $Cu_{(s)}$, ▲ $Fe_3O_{4(s)}$, ★ Fe_2O_3 (hématite), ◆ $Na_{4.55}Fe(PO_4)_2H_{0.45}O_{(s)}$, ■ $Ni_{(s)}$

Enfin, une phase spinelle est distinguée dans les diffractogrammes. Quatre solides différents sont testés : $Cu_{0.67}Fe_{2.33}O_{4(s)}$, $Cu_{0.75}Fe_{2.25}O_{4(s)}$, $CuFe_2O_{4(s)}$ et $Fe_3O_{4(s)}$. La stœchiométrie exacte $Cu_{0.7}Fe_{2.3}O_{4(s)}$ (ratio [Fe : Cu] = 2.3 : 0.7 introduit) n'est pas référencée dans la base de donnée exploitée, mais $Cu_{0.67}Fe_{2.33}O_{4(s)}$ et $Cu_{0.75}Fe_{2.25}O_{4(s)}$ sont très proches. La détermination de cette phase s'effectue par agrandissement du diffractogramme sur les raies les plus intenses, ici les plans cristallins 220 et 311 du spinelle (cf. Figure 4.21).

Les raies 222 et 402 du SIHP sont proches respectivement de la raie 220 et de la raie 311 de la phase spinelle. Cela ne gêne pas cette analyse car il est vu dans les diffractogrammes agrandis que ces raies peuvent être distinguées de la raie de la phase spinelle (légère protubérance à 30.1° pour la raie 220, et pic à 35.05° pour la raie 311). De même, la raie 110 de l'hématite est proche de la raie 311 de la phase spinelle. Cependant elle peut également être distinguée dans les diffractogrammes agrandis de $Cu_2O_{(s)}$ et $CuO_{(s)}$ (pic à 35.55° absent du diffractogramme agrandi de $Cu_{(s)}$).

La phase introduite, $Fe_3O_{4(s)}$, ainsi que $Cu_{0.67}Fe_{2.33}O_{4(s)}$ et $Cu_{0.75}Fe_{2.25}O_{4(s)}$ semblent correspondre. En effet, les pics de référence pour ces espèces sont séparés par un maximum de 0.02° , ce qui est dans la marge d'erreur de l'appareil DRX et à peine supérieur au pas de mesure (0.01671°). En accord avec ces observations, il est possible que le spinelle observé soit uniquement de la magnétite, un cuprospinelle ou un mélange des deux.

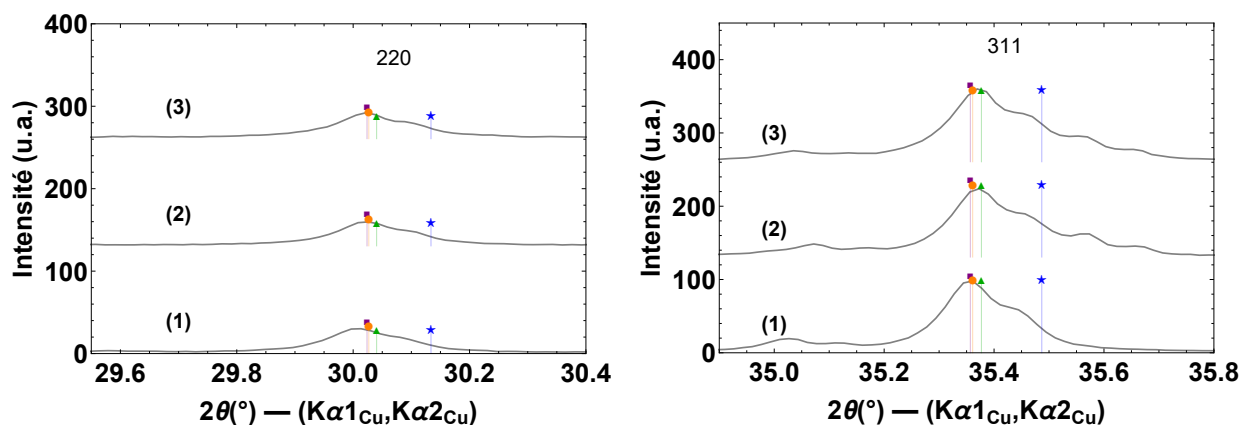


Figure 4.21 – Diffractogrammes en échelle linéaire des poudres de $Fe_3O_{4(s)} + Cu_{(s)}$ (1), $Fe_3O_{4(s)} + Cu_2O_{(s)}$ (2) et $Fe_3O_{4(s)} + CuO_{(s)}$ (3) après l'essai S3, pour 2θ compris entre 29.55° (à gauche) et 30.4° , et 2θ compris entre 34.9° et 35.8° (à droite). Les intensités mesurées de chaque diffractogramme sont normalisées sur une échelle de 0 à 100. Pour la lisibilité, seuls les pics de référence des phases spinelles sont affichés : \blacktriangle $Fe_3O_{4(s)}$, \blacksquare $Cu_{0.67}Fe_{2.33}O_{4(s)}$, \bullet $Cu_{0.75}Fe_{2.25}O_{4(s)}$, \star $CuFe_2O_{4(s)}$

Les analyses EDS de l'annexe C.2.5 ainsi que des cartographies supplémentaires réalisées par EDS sur de plus grandes portions d'échantillons confirment que le spinelle est composé de fer et d'oxygène. Ces résultats associés aux résultats DRX excluent définitivement la possibilité qu'un cuprospinelle se soit formé comme Hermansson [33] l'affirme. En outre, ils confirment les observations de Turner *et al.* [92], et la théorie de Shishin [65] qui indique que $CuFe_2O_{4(s)}$ est une espèce métastable pour des températures inférieures à $544^\circ C$.

Globalement, les observations de l'essai S3 sont en accord avec les résultats de Turner *et al.* [92], qui observent en présence de $Na-PO_4$ et de Fe à haute température ($265^\circ C$ ou $300^\circ C$) la réduction de $Cu_2O_{(s)}$ et $CuO_{(s)}$ et la formation de SIHP. Dans les expériences de cette étude réalisées avec du fer métallique, la présence simultanée de cuivre métallique et de magnétite en fin d'essai est constatée, sans formation d'hématite. La disparité avec l'essai présenté dans cette section peut s'expliquer d'une part par le fait que les oxydes de cuivre soient au contact de fer métallique, qui selon le diagramme d'Ellingham du fer [204] doit s'oxyder d'abord en magnétite avant de s'oxyder en hématite. D'autre part, certains échantillons de Turner *et al.* semblent ne pas avoir atteint un état d'équilibre thermodynamique car de l'oxyde de cuivre est toujours présent en fin d'expérience malgré l'environnement réducteur pour le cuivre.

4.2.4.2 . Configuration avec écoulement (essai E4)

Les concentrations mesurées pendant la séquestration (cf. Figure 4.22) sont de l'ordre du dixième de $mg.kg^{-1}$ pour $Na_{(a)}^+$ et $PO_{4(a)}^{3-}$. Cela représente le même entraînement par la vapeur que pour l'essai E3, sachant que le débit et la concentration de la solution en entrée sont les mêmes pour ces deux essais.

Les concentrations en $PO_{4(a)}^{3-}$ et $Na_{(a)}^+$ mesurées pendant la purge sont 4.2 fois moins élevées que les concentrations théoriques visées. Ainsi une précipitation importante a eu lieu, comme dans les essais E1 et E3. Le bilan de matière effectué sur les phases de séquestration et de purge montre que seul 24 % du $Na-PO_4$ introduit est récupéré par la purge. Ce pour-

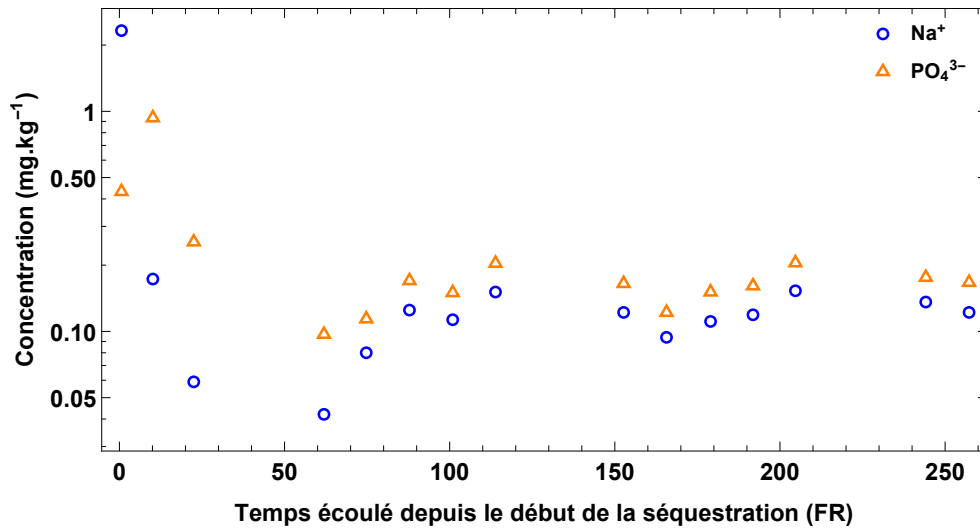


Figure 4.22 – Concentrations en $PO_{4(a)}^{3-}$ et $Na_{(a)}^{+}$ mesurées dans la vapeur condensée pendant l'étape de séquestration

centage est très proche de ceux mesurés dans les autres essais E1 et E3. Au vu des résultats précédents, c'est toujours l'entraînement par la vapeur et la précipitation côté vapeur qui provoquent la séquestration mécanique d'une partie des polluants.

À l'ouverture, la partie émergée du réacteur (côté vapeur) est recouverte de précipités jaunes, blancs et verts (cf. Figure 4.23), ce qui est très similaire à l'essai E3.



Figure 4.23 – Photos du réacteur à l'ouverture avec présence de précipités verts, jaunes et blancs côté vapeur (à gauche), des blocs de $Fe_3O_{4(s)} + CuO_{(s)}$ au fond du réacteur (au milieu) et de la plaque de cuivre avant et après essai (à droite)

Les blocs de magnétite ont une teinte légèrement rougeâtre et du cuivre métallique est apparu entre plusieurs blocs accolés. Ils sont également beaucoup plus friables qu'avant l'essai. La plaque de cuivre métallique a perdu l'éclat métallique du poli miroir et est couverte d'une fine couche de précipité cuivré/marron, de même que la plupart des éléments qui étaient en zone immergée pendant l'essai.

Les images MEB (cf. Figure 4.24) permettent d'observer la forte précipitation sur la plaque de cuivre métallique. Au vu des analyses EDS (cf. Annexe C.2.6.1), ce précipité est constitué de $\text{Cu}_{(s)}$. Ainsi, il y a eu une dissolution puis reprécipitation de $\text{Cu}_{(s)}$ au niveau la plaque de cuivre.

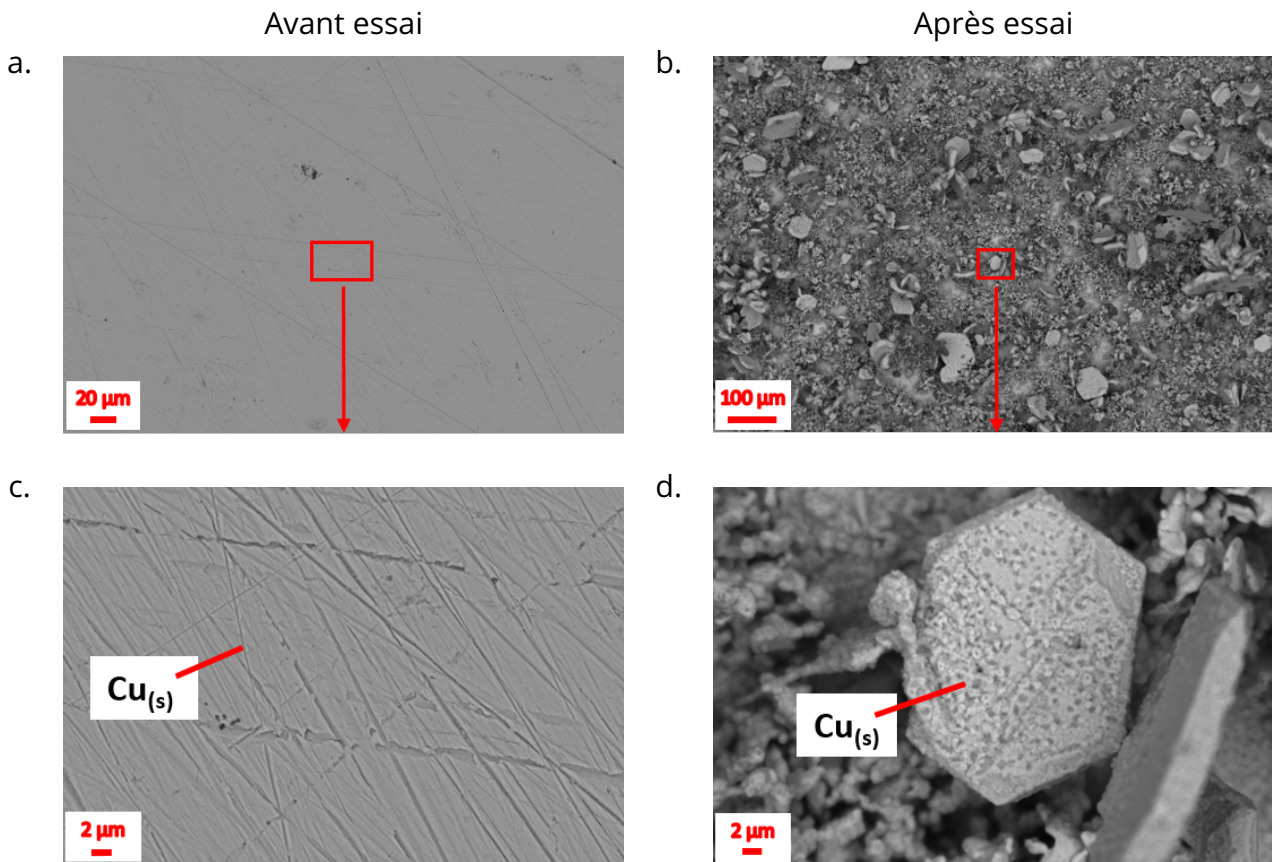


Figure 4.24 – Images MEB en BSE de la plaque de cuivre avant (a. et c.) et après (b. et d.) l'essai E4

Les morphologies des précipités verts, jaunes et blancs sont données dans la Figure 4.25. Les compositions du précipité vert et du précipité jaune (cf. Annexes C.2.6.2 et C.2.6.3), déterminées par EDS sont les mêmes que pour ceux apparus dans les essais en écoulement biphasiques précédents : nickel, phosphore, oxygène et sodium pour le vert, et sodium, phosphore et oxygène pour le jaune. La composition du précipité blanc est similaire à celle du précipité jaune (cf. Annexe C.2.6.4), c'est-à-dire sodium, phosphore et oxygène. La présence de quelques grains de nickel métallique est due à la récupération des précipités au contact de la partie métallique du réacteur.

Enfin les blocs de magnétite sont observés par MEB dans la Figure 4.26. La morphologie est similaire avant et après essai, et le cuivre métallique s'est aggloméré. La composition déterminée par EDS (cf. Annexe C.2.6.5) après l'essai montre que les blocs sont constitués de fer, d'oxygène et de cuivre.

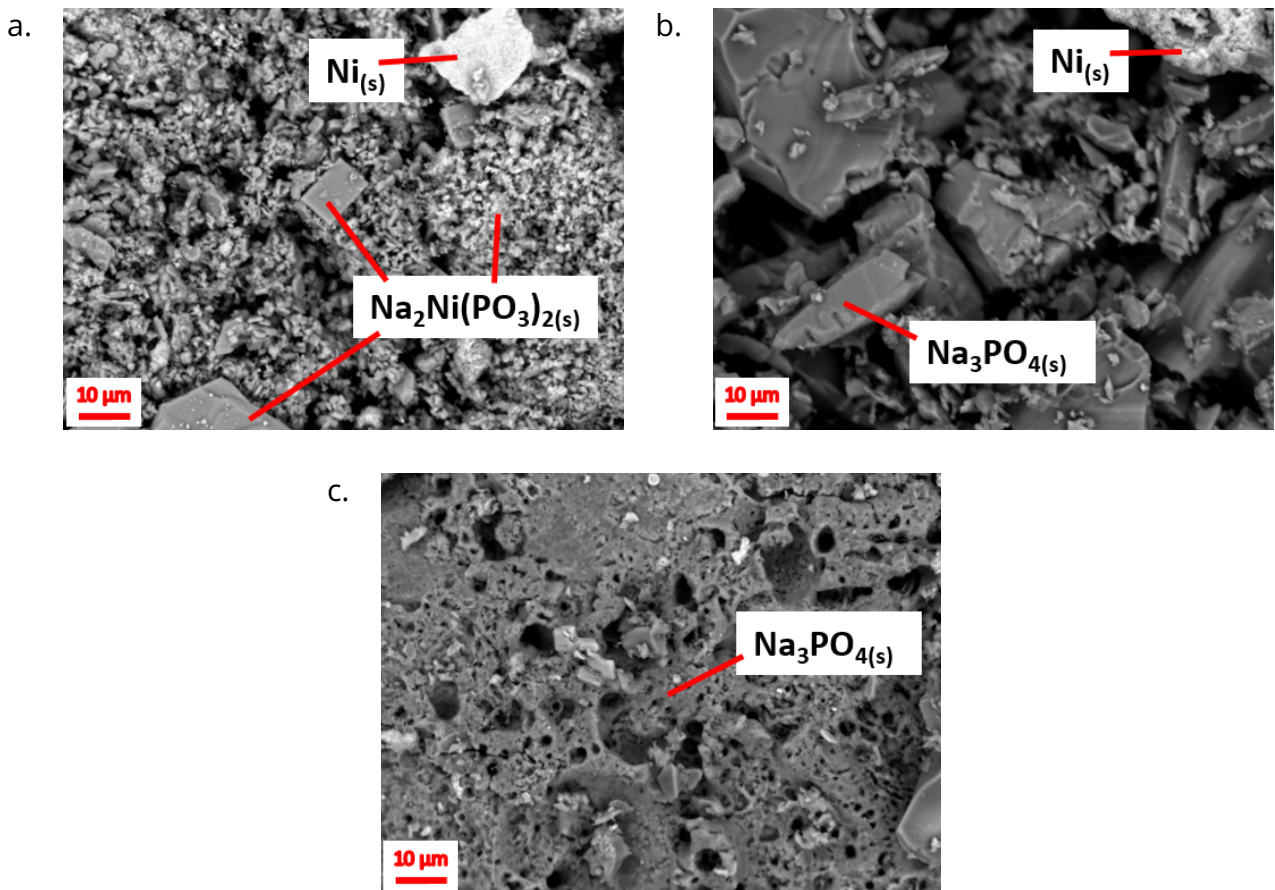


Figure 4.25 – Images MEB en BSE des précipités vert (a.), jaune (b.) et blanc (c.)

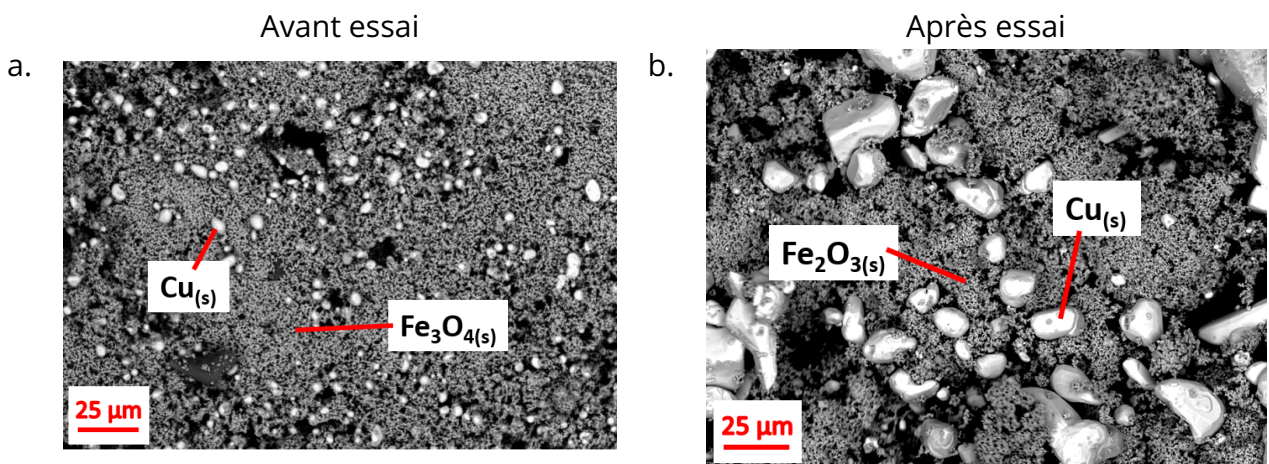


Figure 4.26 – Images MEB en BSE d'un bloc de $\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + \text{CuO}_{(s)}$ avant (a.) et après (b.) l'essai E4

L'analyse DRX permet de déterminer les phases des précipités verts, jaunes et blancs et des blocs de magnétite. Les diffractogrammes présentés Figure 4.27 montrent les différents pics et phases attribués à chaque échantillon.

Les pics du précipité vert sont ceux de la phase $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{HPO}_3)_2(s)$, avec les mêmes décalages

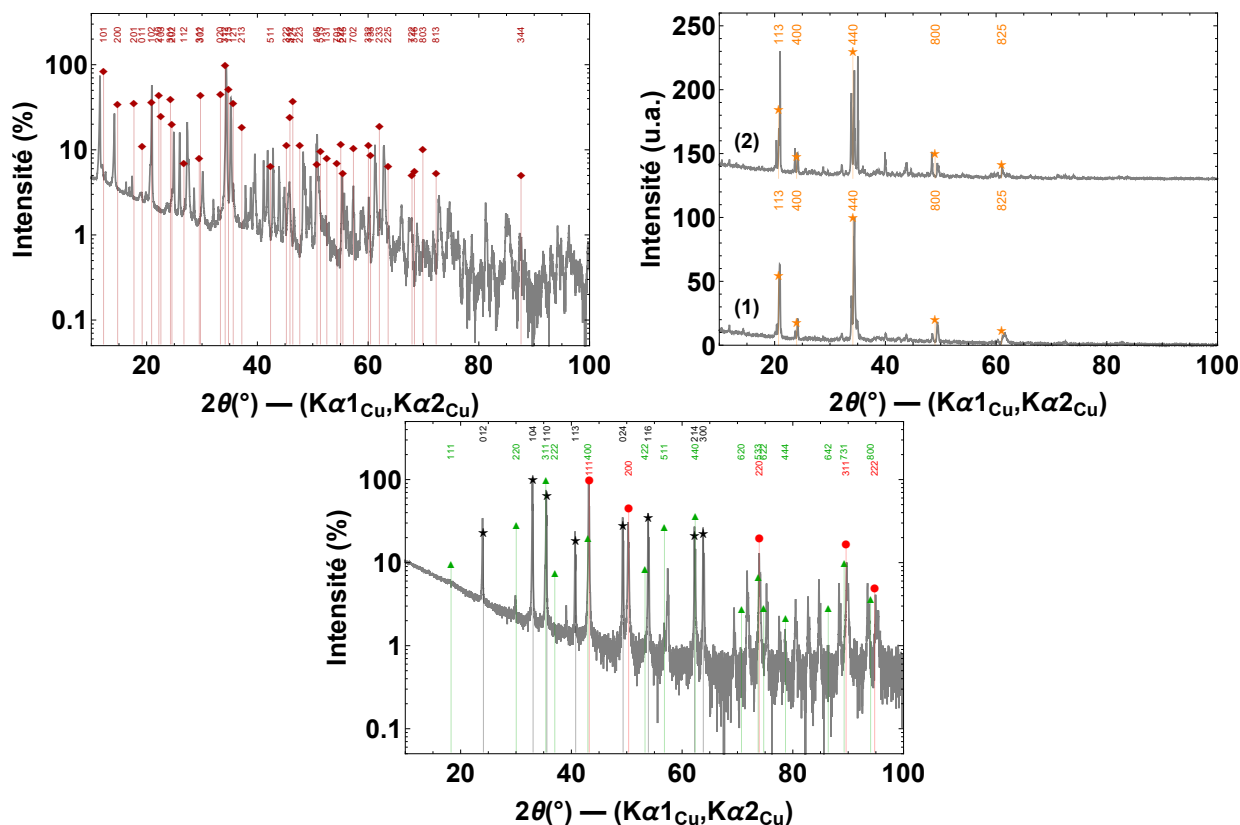


Figure 4.27 – Diffractogrammes DRX du précipité vert (en haut à gauche), du précipité jaune et du blanc (en haut à droite), et des blocs de magnétite avec le cuivre (en bas) récupérés après l'essai E4. Pics de référence affichés : \blacklozenge $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{PO}_3)_2(s)$, \star $\beta\text{-Na}_3\text{PO}_4(s)$, \bullet $\text{Cu}(s)$, \blacktriangle $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$, \star $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ hématite

notables par rapport à la phase de référence que dans le précipité vert de l'essai S3 : décalage de pics vers 0 pour les bas 2θ , et inversement pour les hauts 2θ .

Le précipité jaune et le précipité blanc semblent majoritairement constitués de phosphate de sodium, notamment vers les bas 2θ . Certains pics sont sensiblement plus intenses d'un précipité à l'autre, et peuvent laisser penser à des différences structurales mineures comme des inclusions d'impuretés très minoritaires. Les pics de plus grandes intensités du précipité vert peuvent être distingués dans les diffractogrammes de ces deux précipités. Ceci est dû à une petite quantité de précipité vert qui s'est mélangée au précipité blanc et au précipité jaune lors du prélèvement des échantillons.

Sur les diffractogrammes DRX des blocs de magnétite, les pics de l'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ sont largement majoritaires, et les pics de la magnétite sont à peine visibles. Les pics du cuivre métallique sont les seuls visibles d'une phase contenant du cuivre. Ainsi, les blocs de magnétite ont été oxydés de façon importante en hématite par réaction avec l'oxyde de cuivre suivant la même réaction que dans l'essai statique S3 (cf. réaction (1.5)).

Ceci corrobore l'observation de la teinte rougeâtre des blocs à l'ouverture, puisque la magnétite est noire et que l'hématite est rouge/marron, mais aussi la friabilité des blocs car l'hématite possède une structure cristalline et une densité différentes de celles de la

magnétite, ce qui a fragilisé la cohésion des blocs. Ce dernier résultat appliqué au générateur de vapeur réel confirme les observations dans la littérature [63, 205, 206] que l'hématite formée dans une structure de magnétite cohésive provoque une déstabilisation de cette cohésion, et donc potentiellement une reprise de la corrosion par exposition de la surface métallique auparavant protégée par la magnétite.

4.3 . Conclusions des essais et conséquences sur le circuit secondaire

La Table 4.4 résume les espèces solides stables observées dans l'étude expérimentale présentée dans ce chapitre.

Table 4.4 – Récapitulatif des espèces solides stables observées dans chaque essai.

Systeme chimique	Essai	Phases solides stables
(Ni-)Na – P – O – H	E1, E2	Na ₂ Ni(PO ₃) _{2(s)} (vap)
Cu – Na – P – O – H	S1, S2	Cu _(s) (réducteur), Cu ₂ O _(s) (partiellement oxydant)
(Ni-)Fe – Na – P – O – H	E3	Fe ₃ O _{4(s)} , Na ₂ Ni(PO ₃) _{2(s)} (vap), Na _{3-x} H _x PO _{4(s)} (vap)
Fe – Cu – Na – P – O – H	S3	Cu _(s) , SIHP, Fe ₂ O _{3(s)} , Fe ₃ O _{4(s)}
(Ni-)Fe – Cu – Na – P – O – H	E4	Cu _(s) , Fe ₂ O _{3(s)} , Fe ₃ O _{4(s)} , Na ₂ Ni(PO ₃) _{2(s)} (vap), Na _{3-x} H _x PO _{4(s)} (vap)

Dans les essais biphasiques de la configuration avec écoulement (essais E1, E3 et E4), les observations de précipités riches en Na et PO₄ côté vapeur à l'ouverture montrent que les polluants introduits au cours du temps sont entraînés mécaniquement par la vapeur et précipitent côté vapeur :

- en complexe Ni – Na – PO₄ lorsque des concentrations de l'ordre du g.kg⁻¹ sont atteintes;
- en complexe Ni – Na – PO₄ et en Na – PO₄ pour des concentrations de l'ordre de plusieurs dizaines de g.kg⁻¹.

L'implication de ces conclusions sur les GV réels est que les polluants même non-volatils peuvent précipiter dans la partie vapeur du composant. L'Inconel 690TT dont sont constitués les tubes des GV des circuits de REP est constitué majoritairement de nickel (≥ 58 %). Le fait que cet élément soit présent significativement peut provoquer la formation d'un complexe solide Ni – Na – PO₄ côté vapeur dans les GV réels pollués par le phosphate de sodium.

L'endommagement des deux matériaux métalliques présents lors de l'essai E3 (la plaque d'acier au carbone côté liquide et le nickel métallique côté vapeur du réacteur) montre le potentiel corrosif de l'environnement physico-chimique des ZC. La majorité des dommages côté vapeur sont observés au contact direct des cristaux de Na_{3-x}H_xPO_{4(s)}. Les matériaux retrouvés dans les GV des REP sont sensiblement différents de ceux impliqués dans ces essais. Cependant cette corrosion est indicative de l'attention particulière à porter sur les surfaces

qui subissent un mouillage et un séchage de projections d'espèces non-volatiles et des zones où la concentration en polluants peut être très élevée, notamment les ZC où la séquestration peut avoir lieu.

Dans cet essai, la magnétite immergée n'a pas subi de réaction ou changé de morphologie, ce qui confirme bien sa tenue aux conditions physico-chimiques imposées.

La phase SIHP apparue dans l'essai S3 de la configuration statique capture en phase solide les polluants dissous en quantités importantes, et de ce fait peut déplacer le rapport Na/PO₄ hors du rapport apporté par la solution. Ce précipité peut donc expliquer une partie des dérives constatées localement dans les REP mentionnées par Drexler *et al.* [21]. Le SIHP n'est en revanche pas apparu dans les essais E3 ou E4 de la configuration avec écoulement, malgré la présence de magnétite et de Na – PO₄. Cette observation est probablement due à un ou plusieurs des trois facteurs suivants. Le premier est la solubilité élevée du SIHP, car les concentrations en Na_(a)⁺ et PO_{4(a)}³⁻ réellement atteintes dans la configuration avec écoulement sont inférieures d'un facteur supérieur à 2 par rapport à celles imposées dans la solution introduite dans la configuration statique. Le deuxième est le faible temps d'exposition aux hautes concentrations de Na_(a)⁺ et PO_{4(a)}³⁻ car l'augmentation de concentration est progressive dans ces essais, contrairement à l'essai statique où la magnétite est exposée aux fortes concentrations pendant la totalité de son séjour à haute température. Le troisième est la décomposition du SIHP en Fe₃O_{4(s)} ou Fe₂O_{3(s)} et Na_(a)⁺ – PO_{4(a)}³⁻ dans la phase aqueuse résiduelle lors de la descente en température à la fin de l'essai car ce composé n'est pas stable à température ambiante [46].

Les expériences de la configuration statique S1 et S3 confirment que le cuivre métallique est la phase solide stable contenant du cuivre dans des conditions réductrices nominales aqueuses, malgré la forte concentration en Na – PO₄ et la présence ou non de magnétite, ce qui est en accord avec les résultats de terrain des REP [8, 11].

L'expérience S2 montre qu'une entrée ponctuelle d'oxygène a une influence sur la composition des espèces solides de cuivre, Cu₂O_(s) étant déterminé comme l'espèce stable.

Dans les essais en présence simultanée de cuivre et de magnétite (S3 et E4), plusieurs phénomènes sont notés :

- des dépôts de cuivre métallique sont observés dans l'ensemble de la partie liquide du réacteur dans l'essai en écoulement. Cette observation est partagée par les générateurs de vapeur réels, où le cuivre métallique peut précipiter directement dans le dépôt d'oxyde [8, 34];
- une réduction totale des oxydes de cuivre en cuivre métallique et une oxydation partielle ou totale de la magnétite en hématite est observée. Ce phénomène corrobore des résultats de la littérature comme ceux de McGarvey et Owen [62] et de Turner *et al.* [92];
- les blocs de magnétite sont devenus friables, ce qui confirme que le changement de structure entre magnétite et hématite déstabilise le dépôt [63]. Ces résultats sont différents de ceux de Turner *et al.* [92], où dans des conditions en présence de Na – PO₄ un durcissement des boues contenant Fe – Cu – Ni est observé. Il est probable que cette différence soit majoritairement due à la structure du dépôt initial. Dans nos essais, les blocs de magnétite sont frittés sous forme de dépôts poreux semi-compacts

et le nickel n'est disponible que par dissolution depuis les parois. Or, dans les essais de Turner *et al.*, les boues sont constituées de poudres d'oxydes et/ou de métaux mélangées à de l'eau sans compactage ou frittage préalable.

Ces résultats confirment que dans le circuit secondaire, le cuivre sous forme aqueuse réagit au contact de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ dans les conditions physico-chimiques des ZC du GV. Il s'y dépose sous forme de cuivre métallique en impliquant la formation de $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ (ou de SIHP en fonction de la chimie et des concentrations impliquées) dans son environnement, et ce malgré des conditions réductrices. Ce constat est d'autant plus vrai si une entrée d'oxygène atteint une zone à débit restreint, car les dépôts de magnétite à proximité de dépôts de cuivre déjà formés réagiraient en hématite.

La formation d'hématite est néfaste au générateur de vapeur [63, 205, 206]. Lorsqu'elle se forme au sein d'une couche passivante de magnétite, elle déstabilise la structure de la couche, ce qui peut de nouveau laisser passer le fluide et donc provoque une reprise de la corrosion sous la couche. Dans les essais S3 et E4, les solides introduits ont une proportion minoritaire de cuivre, le reste étant de la magnétite, sachant que dans le contexte des REP la proportion de cuivre peut atteindre 0.3 %m pour les REP sans cuivre [34, 59, 60], ou 10 %m à 50 %m pour les REP possédant un condenseur en cuivre [25, 59, 60]. Cependant, presque toute la magnétite est oxydée pendant l'essai E4, et ce malgré l'introduction d'un fluide avec $P_{\text{H}_2} = 0.1$ bar et un apport continu de $\text{H}_{2(a)}$ par bullage. Ainsi, dans les ZC où le phénomène de séquestration a lieu, en présence de fer, de cuivre et de concentrations importantes de polluants non-volatils, de l'hématite peut se former et donc accélérer la corrosion sous les couches de dépôt.

Les espèces stables mises en évidence dans cette étude expérimentale sont comparées aux résultats de simulations numériques de la chimie par PhreeqCEA avec la base de données BD-CEA constituée au chapitre 3.

4.4 . Vérification de l'accord entre les données expérimentales et les données simulées par PhreeqCEA

4.4.1 . Simulation des conditions physico-chimiques des essais à partir des données thermodynamiques de la base BD-CEA

La simulation des phases stables par PhreeqCEA dans les conditions expérimentales de chaque essai permet de vérifier une cohérence globale des résultats obtenus expérimentalement et numériquement. Le fichier *IN* générique utilisé pour les simulations est donné dans l'Encadré 4.1.

Les "XXX" dans ce fichier sont à remplacer par les conditions physico-chimiques adéquates pour la simulation d'un essai : quantité initiale de chaque espèce solide, température ("temp"), masse d'eau au contact des solides ("-water"), chimie aqueuse ("Na" et "P") et concentration en gaz dissout ("O(0)" ou "H(0)"). L'ensemble des espèces solides du système chimique Fe – Cu – Na – P – O – H dans la base BD-CEA sont prises en compte et doivent être déclarées dans le bloc **EQUILIBRIUM_PHASES**. Les espèces qui n'ont pas été introduites dans un essai sont indiquées avec une quantité de 0.0. Le nickel n'est pas inclus aux simulations car il est considéré comme espèce mineure dans la phase aqueuse (uniquement présent

Encadré 4.1 - Fichier *IN* pour les simulations des essais

```

#--- Parametres pour la convergence des calculs ---#
  KNOBS
  -iterations      1000
  -step_size       5.

#--- Fichier de sortie Tableau_Resultats ---#
  SELECTED_OUTPUT
  -file            Tableau_Resultats
  -high_precision  true
  -simulation      false
  -state           false
  -solution        false
  -distance        false
  -time            false
  -step            false
  -pe              false
  -totals          Cu      Fe      Na      P
  -equilibrium_phases Cu(s)  Cu2O(s) CuO(s)  CuFe2O4(s)
                    Fe(s)  FeFe2O4(s)  Fe2O3(s)
                    Fe(OH)2(s)  Fe(OH)3(s)
                    CuHP04(s)  CuHP04:H2O(s)  FeP04(s)
                    FeP04:2H2O(s)  FeP04:4H2O(s)  H3P04(s)
                    Na2Fe2O4(s)  Na2HP04(s)
                    Na2HP04:12H2O(s)  Na2HP04:7H2O(s)
                    Na2O(s) Na3P04(s)  NaH2P04(s)
                    NaOH(s)

#--- Phases solides introduites dans un essai ---#
  EQUILIBRIUM_PHASES
  Cu(s)          0.0  XXX
  Cu2O(s)        0.0  XXX
  CuO(s)         0.0  XXX
  Fe(s)          0.0  XXX
  FeFe2O4(s)    0.0  XXX
  CuFe2O4(s)    0.0  0.0
  Fe2O3(s)      0.0  0.0
  Fe(OH)2(s)    0.0  0.0
  Fe(OH)3(s)    0.0  0.0
  CuHP04(s)     0.0  0.0
  CuHP04:H2O(s) 0.0  0.0
  FeP04(s)      0.0  0.0
  FeP04:2H2O(s) 0.0  0.0
  FeP04:4H2O(s) 0.0  0.0
  H3P04(s)      0.0  0.0
  Na2Fe2O4(s)   0.0  0.0
  Na2HP04(s)    0.0  0.0
  Na2HP04:12H2O(s) 0.0  0.0
  Na2HP04:7H2O(s) 0.0  0.0
  Na2O(s) Na3P04(s) 0.0  0.0
  NaH2P04(s)    0.0  0.0
  NaOH(s)       0.0  0.0

```

```

#--- Conditions physico-chimiques de la solution dans un essai ---#
SOLUTION                               Experimental
temp      XXX
pH         7          charge
pe         -5
-water    XXX
units     mol/kgw
Cu         0.0
Fe         0.0
Na         XXX
P          XXX
O(0)      XXX
H(0)      XXX

END

```

aux parois du réacteur donc faible surface de contact avec la phase aqueuse et peu de réactivité, ce que PhreeqCEA ne peut pas prendre en compte). Les conditions appliquées dans le fichier *IN* pour chaque simulation sont regroupées dans la Table 4.5. La plaque d'acier 316L de l'essai E3 est représentée par du fer métallique, qui est bien plus facilement corrodé que l'acier. Les tubes en cuivre métallique des expériences en configuration statique (essais S1, S2 et S3) sont représentés par 4 mol de Cu_(s), soit une réserve bien supérieure à ce qui peut réagir dans les conditions physico-chimiques appliquées.

Table 4.5 – Conditions appliquées au fichier *IN* pour les simulations de chaque essai.

Essai	Conditions physico-chimiques (concentrations en mol.kg ⁻¹)						Solides initiaux (mol)				
	T (°C)	m _{H₂O} (kg)	[H]	[O]	[Na]	[P]	Cu _(s)	Cu ₂ O _(s)	CuO _(s)	Fe _(s)	Fe ₃ O _{4(s)}
E1	240	0.0483	2.8E-5		0.013	5.26E-3					
E2	250	0.1598	2.8E-5		1.769	0.7371					
E3	250	0.0427	2.8E-5		0.505	0.2106				0.054	0.058
S1	Cu _(s)	250	0.05	2.8E-5		1.20	0.50	4.16			
	Cu ₂ O _(s)	250	0.05	2.8E-5		1.20	0.50	4	0.035		
	CuO _(s)	250	0.05	2.8E-5		1.20	0.50	4		0.043	
S2	Cu _(s)	250	0.05		5E-4	1.20	0.50	4.14			
	Cu ₂ O _(s)	250	0.05		5E-4	1.20	0.50	4	0.036		
	CuO _(s)	250	0.05		5E-4	1.20	0.50	4		0.056	
S3	Cu _(s)	250	0.05	6.1E-5		1.20	0.50	4.032			0.034
	Cu ₂ O _(s)	250	0.05	6.1E-5		1.20	0.50	4	0.016		0.033
	CuO _(s)	250	0.05	6.1E-5		1.20	0.50	4		0.03	0.034
E4	250	0.0378	2.8E-5		0.4043	0.1685	0.044		0.016		0.031

Les quantités d'espèces solides formées d'après les résultats des simulations sont données dans la Table 4.6, et pour exemple le fichier *OUT* obtenu pour la simulation de l'essai E4 est montré en annexe D. Les quantités très faibles soustraites du cuivre métallique et de la magnétite dans les essais S1 et S3 avec Cu_(s) correspondent à la dissolution de ces solides, qui est la seule réaction dans ces essais. Dans les autres essais, cette dissolution est masquée par la précision à laquelle les quantités formées sont données.

Table 4.6 – Différences entre les quantités de solides formées selon les résultats des simulations de chaque essai et les quantités de solides initiales.

Essai	Différences de quantités de solide (mol)							
	Cu _(s)	Cu ₂ O _(s)	CuO _(s)	Fe _(s)	Fe ₃ O _{4(s)}	Fe ₂ O _{3(s)}	Na ₂ HPO _{4(s)}	Na ₃ PO _{4(s)}
E1								
E2							+5.18E-3	+0.050
E3				-0.054	+0.018			
S1	Cu _(s)	-1.7E-13						+8.51E-3
	Cu ₂ O _(s)	+1.4E-6	-7.0E-7					+8.51E-3
	CuO _(s)	-0.043	+0.043	-0.043				+8.51E-3
S2	Cu _(s)	-5.0E-5	+2.5E-5					+8.51E-3
	Cu ₂ O _(s)	-5.0E-5	+2.5E-5					+8.51E-3
	CuO _(s)	-0.056	+0.056	-0.056				+8.51E-3
S3	Cu _(s)	-1.2E-13				-6.2E-9		+8.51E-3
	Cu ₂ O _(s)	+0.032	-0.016			-0.032	+0.048	+8.51E-3
	CuO _(s)	+4.0E-3	+1.3E-2	-0.03		-0.034	+0.051	+8.51E-3
E4	+0.015	+4.0E-4	-0.016		-0.031	+0.046		

Les simulations des essais E1, S1 (pour les poudres de Cu_(s) et Cu₂O_(s)), S2 (pour les poudres de Cu_(s) et Cu₂O_(s)) et E4 sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de ce chapitre.

En revanche, la précipitation significative de Na₂HPO_{4(s)} et Na₃PO_{4(s)} observée dans la simulation des conditions de l'essai E2 diverge des observations expérimentales. En effet les courbes de concentration de cet essai (cf. section 4.2.1) ne montrent pas de précipitation. Il est possible que les données du système Na – P – O – H soient sensiblement éloignées de la réalité pour ces conditions car la solubilité de Na₂HPO_{4(s)} à 250 °C d'après Panson *et al.* est 5.75 mol.kg⁻¹, soit près de 8 fois plus élevée que la concentration maximale atteinte pendant l'essai E2.

Dans la simulation de l'essai E3, la réaction d'oxydation totale du fer métallique en magnétite était attendue pour deux raisons. La première est que le fer métallique et l'acier n'ont pas une réactivité différente : l'acier a une bien meilleure tenue à la corrosion que le fer métallique. Ensuite, le code PhreeqCEA ne considère pas la plaque comme une entité solide compacte et difficilement pénétrée par le fluide, donc la magnétite formée en surface qui en réalité protège le métal en-dessous ne peut pas faire son action dans les simulations. En revanche, le fait que ce soit bien la magnétite qui est ici l'espèce solide stable corrobore les conclusions expérimentales de l'essai E3.

Les simulations des essais en configuration statique en présence de CuO_(s) montrent systématiquement la réduction totale de cet oxyde, causée par une médiamutation avec le cuivre métallique en excès pour former du Cu₂O_(s). Ce résultat est thermodynamiquement juste car il a été mentionné dans la section 4.2.3.1 que les espèces solides de Cu⁰ et Cu^{II} ne peuvent pas coexister. En pratique, il aurait fallu une surface de contact plus grande pour que le CuO_(s) réagisse entièrement avec le Cu_(s) des tubes.

L'oxydation de la magnétite en hématite et la réduction des oxydes de cuivre constatées dans les simulations de l'essai S3 sont des résultats observés expérimentalement. Cependant l'absence du SIHP dans les espèces du système chimique Fe – Cu – Na – P – O – H de la base de données BD-CEA est notable.

4.4.2 . Identification des espèces manquantes dans la base BD-CEA

L'ensemble des espèces stables du cuivre observées dans les essais S1, S2, S3 et E4 ont été mises en cohérence dans le système Cu – O – H et leurs données introduites dans BD-CEA dans le chapitre 3. Les espèces de composition Cu – PO₄ ne font pas partie des espèces stables dans l'ensemble des conditions physico-chimiques explorées, et ne sont donc pas nécessaires dans un premier temps pour les simulations de la chimie dans le circuit secondaire. Les espèces Fe₃O_{4(s)} et Fe₂O_{3(s)} observées dans les essais S3, E3 et E4 ont été mises en cohérence préalablement à la thèse par D. You dans le système Fe – O – H, de même pour les espèces du système Na – P – O – H.

En revanche, le SIHP et Na₂Ni(PO₃)_{2(s)} ne font pas partie des espèces mises en cohérences dans BD-CEA. L'espèce Na₂Ni(PO₃)_{2(s)} ne se forme que dans un environnement vapeur par projection sur les parois ou entraînement mécanique des espèces non-volatiles. Or, les espèces formées en phase vapeur ne sont pas l'objet de cette étude. Ainsi, seul le SIHP, formé dans les conditions de pression, température et concentrations qui peuvent être retrouvées dans la partie liquide dans les ZC du GV doit être ajouté aux données mises en cohérence. Les données thermodynamiques du SIHP trouvées dans la littérature sont regroupées dans la Table 4.7.

Table 4.7 – Données thermodynamiques du SIHP trouvées dans la littérature. *Donnée calculée par Quinlan et al. [46] à partir des données de Tremaine et Xiao [45].

Espèce	$\Delta_f H^\bullet$ (J.mol ⁻¹)	S^\bullet (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	C_p^\bullet (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	T_{min} (K)	T_{max} (K)	Référence
SIHP	-3743100	729.2		298.15	298.15	Ziemniak et Opalka [36]
	-3830830	338.07*	$171 + 0.3272 T + \frac{1538000}{T^2}$	320	700	Tremaine et Xiao [45]
	-3680410	766.51		298.15	298.15	Quinlan et al. [46]

Malgré la disparité des stœchiométries proposées pour ce composé (cf. chapitre 1 section 1.3.1), les données thermodynamiques mesurées et calculées sont similaires pour l'enthalpie molaire de formation, et du même ordre de grandeur pour l'entropie molaire. Un travail de mise en cohérence du système Fe – Na – P – O – H ultérieur à celui exposé dans la présente thèse peut s'appuyer sur les données de la Table 4.7 ci-dessus pour les cibles des espèces, et les données de la Table 4.8 pour les cibles des réactions.

Table 4.8 – Enthalpies libres de réaction pour deux réactions de formation du SIHP trouvées dans la littérature.

Réaction	$\Delta_r G^\bullet$ (J.mol ⁻¹)	T_{min} (K)	T_{max} (K)	Référence
$\frac{1}{3} \text{Fe}_3\text{O}_4(s) + \frac{13}{3} \text{Na}_{(a)}^+ + 2 \text{HPO}_4^{2-}(a)$ $\rightleftharpoons \text{Na}_4\text{Fe}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{3} \text{NaOH}(s) + \frac{1}{3} \text{H}_{(a)}^+ + \frac{1}{6} \text{H}_2(g)$	$281190 - 599.77 T$	450	590	Ziemniak et Opalka [36]
$3 \text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 26 \text{Na}_{(a)}^+ + 12 \text{HPO}_4^{2-}(a) + 2 \text{OH}_{(a)}^-$ $\rightleftharpoons 6 \text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{Na}_{4/3}\text{H}_{2/3}\text{O})(s) + 5 \text{H}_2\text{O}(l)$	$-3044140 - \frac{2.85 \times 10^7}{T} - 1040 T$	473	607	Quinlan et al. [46]

À ce stade, la modélisation du transport dans le circuit est mise en place et le code de chimie PhreeqCEA est validé même si la base de données BD-CEA nécessite encore quelques ajustements. Les équations du transport dans le circuit sont trop complexes pour être résolues de façon exacte. Il faut avoir recours à des approximations numériques et à une discrétisation des équations pour pouvoir le coupler au code de chimie. C'est ce qui est réalisé dans le chapitre suivant.

5 - Simulation du transport et de la chimie

Le passage de la modélisation présentée dans le chapitre 2 à une simulation numérique capable de retourner des données calculées implique de discrétiser les équations du modèle pour qu'elles soient exploitables numériquement. La séparation du transport et de la chimie permet de traiter le transport à part à l'aide d'un code indépendant, et de traiter les équations chimiques non-linéaires avec PhreeqCEA.

Dans ce chapitre, des méthodes de discrétisation des équations du transport d'espèces quelconques sont étudiées. Les avantages et les limites de ces méthodes sont discutées et permettent d'en choisir une pour les simulations du circuit secondaire dans le contexte de la thèse. Les matrices finales du transport pour la convection et la diffusion sont exposées. Les fichiers permettant le couplage de la chimie et du transport sont décrits, et des exemples de résultats sur un cas simple sont donnés pour validation du couplage.

5.1 . Discrétisation des équations du transport et maillage du circuit

Comme précisé dans le chapitre 2, l'équation du transport (2.5) peut être décomposée en plusieurs termes distincts :

- le transport convectif;
- le transport diffusif;
- la production/consommation de matière.

Numériquement, ces trois phénomènes peuvent être traités séparément ou simultanément.

Le traitement simultané nécessite le couplage de la chimie et du transport. Cette méthode consiste à résoudre simultanément le transport et la chimie, sous condition de respecter quelques hypothèses simplificatrices. Le couplage de la chimie et du transport implique la création d'un système non-linéaire, constitué des EDP du transport et pour la chimie d'équations algébriques non-linéaires pour les équilibres chimiques si une hypothèse d'équilibre local instantané est émise, et d'EDO si les réactions ont une cinétique plus lente. La méthode de couplage la plus directe est l'Approche Directe par Substitution (DSA), qui admet de substituer les équations chimiques dans l'opérateur de transport, ce qui amène à un système où la chimie et le transport sont simultanés [207]. Il est également possible de ne substituer dans l'opérateur de transport qu'une partie de la chimie, par exemple un opérateur représentant la chimie sous forme de terme source tandis qu'un module différent la résout [126, 208, 209].

Quelle que soit l'approche, la résolution de ce type de système non-linéaire se fait en général par une méthode itérative, typiquement une méthode de Newton qui nécessite de stocker le Jacobien (matrice des dérivées partielles) du système à résoudre à chaque pas de temps. Dans le cas où le nombre de mailles est très élevé¹ (quelques centaines de mil-

1. Le nombre de mailles influe directement sur le nombre d'inconnues total, qui est le paramètre décisif, ainsi que le nombre de termes non-nuls sur les lignes de la matrice (*i.e.* comment les inconnues sont reliées entre elles).

liers voire millions de mailles), cette matrice est extrêmement lourde à stocker, ce qui peut poser problème en terme de ressources informatiques. Pour palier à cet inconvénient, certains auteurs utilisent une méthode dite de Krylov-Newton [207, 126]. Dans cette méthode, à chaque itération de la méthode de Newton la résolution du système linéaire se fait par une méthode itérative de type Krylov, et celle-ci ne nécessite que des produits matrice-vecteur. Ainsi, il n'y a pas besoin de connaître la matrice en entier, mais seulement son action dans la direction portée par le vecteur (produit matrice-vecteur), c'est-à-dire la dérivée directionnelle dans la direction du vecteur. Cette dérivée peut être approchée par des différences finies par exemple, mais la convergence de la méthode de Newton peut s'en trouver dégradée (vitesse et rayon de convergence plus faibles).

Le traitement séparé constitue une méthode appelée "splitting" [126, 93, 210, 211, 212, 213]. Cette méthode consiste à traiter les phénomènes du transport et de la chimie séparément et successivement, ce qui facilite grandement la résolution et introduit de la modularité² dans le code lui-même. Il s'agit ici de la méthode la plus adaptée car le code de chimie PhreeqCEA est capable de prendre en compte la chimie indépendamment du transport. Ainsi, l'étape de production/consommation de matière est différenciée des étapes du transport, et son inclusion dans les simulations est traitée dans la section 5.3.

La numérisation des équations nécessite une discrétisation selon les variables d'espace et de temps. Le choix d'un pas de temps et d'un pas d'espace influence de nombreuses caractéristiques de la simulation, et notamment sa stabilité, sa précision et le temps total de calcul. Les indices de discrétisation sont respectivement en indice et en exposant pour l'espace et le temps (A_k^n désigne la grandeur A à la maille d'espace numéro k et au pas de temps numéro n). Le temps et l'espace sont discrétisés de la même manière, c'est à dire que sont définis des points de calcul d'abscisse x_k sur la longueur \mathcal{L} du circuit, et des dates de calcul t^n sur la durée \mathcal{T} de la simulation. La longueur d'une maille est notée Δx_k . La solution numérique au point x_k et à l'instant t^n est notée $C_{i,k}^n$ (molarité de i en mol.m^{-3} , ce qui veut dire qu'elle dépend de la masse volumique et donc de la température). La discrétisation dans l'espace est communément appelée maillage. Fréquemment, la discrétisation en espace est effectuée en premier et la discrétisation en temps est faite ensuite car cette dernière peut être contrainte par la stabilité.

La discrétisation des équations du transport est effectuée par un bilan de matière. La temporalité du bilan est ensuite traitée selon les schémas d'Euler explicites et implicites. La stabilité des différents schémas est décrite et discutée. La résolution des équations est déterminée par les conditions initiales et aux limites fixées, qui sont également précisées.

2. Chaque phénomène pris en compte est plus ou moins distinct des autres (fonctions, variables ou ordres de grandeur différents). Ce procédé permet une plus grande facilité de mise à jour, de maintenance et de réutilisation éventuelle dans d'autres outils de calculs.

5.1.1 . Choix des équations de discrétisation en espace

Dans le cadre de la thèse, des maillages constants dans le temps sont utilisés et le pas d'espace dépend de paramètres étudiés dans la section 5.1.4. En effet, le nombre de mailles influe grandement sur la précision de la solution numérique, sur la stabilité du schéma et sur le temps de calcul de la solution. Le circuit secondaire est donc divisé en $N_{\mathcal{L}}$ mailles dont les tailles varient selon les composants (au moins une maille par composant, sachant qu'une maille ne peut pas être dans deux composants à la fois), mais sont homogènes au sein d'un même composant. Le schéma d'une maille et des paramètres qui y sont associés est donné Figure 5.1, avec $k \in \llbracket 0; N_{\mathcal{L}} - 1 \rrbracket$.

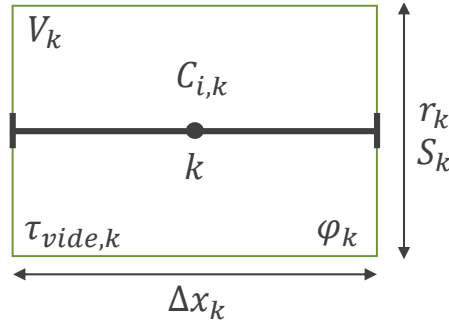


Figure 5.1 – Schéma d'une maille quelconque k dans le circuit secondaire

Selon les paramètres définis dans le chapitre 2, le volume de liquide $V_{k,liq}$ dans la maille k est égal au volume de la maille V_k pondéré par $(1 - \tau_{vide,k})$ et φ_k . Le taux de vide, la porosité et le volume V_k sont constants au cours du temps. Ainsi, la quantité de matière de l'espèce i en phase aqueuse dans la maille k à l'instant n s'écrit $C_{i,k}^n V_{k,liq}$, avec $V_{k,liq} = V_k \varphi_k (1 - \tau_{vide,k})$. L'expression de la variation de la quantité de matière entre deux instants n et $n + 1$ constitue un bilan de matière. Dans le bilan de matière montré expression (5.1), $\tilde{n}_{e,k}$ et $\tilde{n}_{s,k}$ sont respectivement la quantité de matière entrante et sortante de la maille k entre les instants n et $n + 1$.

$$C_{i,k}^{n+1} V_{k,liq} - C_{i,k}^n V_{k,liq} = \tilde{n}_{e,k} - \tilde{n}_{s,k} \quad (5.1)$$

Pour la convection et la diffusion, plusieurs méthodes permettent de faire une approximation du flux de matière, notamment la méthode des différences finies et la méthode des volumes finis [126, 93, 210, 214]. Le principe de la méthode des différences finies est d'approcher les dérivées partielles comme des différences finies, sans prendre en compte ni le volume des mailles V_k , ni la surface d'échange entre les mailles S_k qui sont supposés constants sur l'ensemble du système. Au contraire, le principe de la méthode des volumes finis est d'effectuer un bilan de matière sur l'ensemble du volume de la maille, ce qui permet de prendre en compte directement les éventuelles différences de volume des mailles du système. Dans la mesure où dans cette étude les volumes des mailles ne sont pas homogènes dans l'ensemble du circuit, la méthode des volumes finis est privilégiée.

Un schéma de deux mailles avec les paramètres nécessaires pour la compréhension des bilans de matière de la convection est donné Figure 5.2.

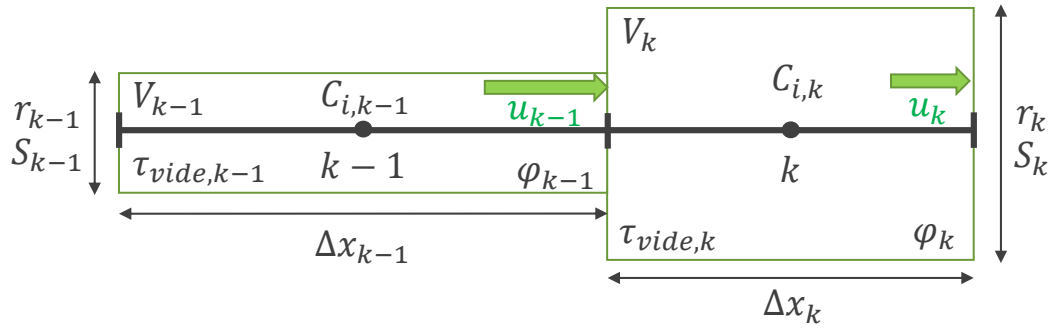


Figure 5.2 – Schéma du transport convectif entre deux mailles quelconques adjacentes $k - 1$ et k

Selon un schéma décentré amont, les débits convectifs de matière entrant et sortant sont régis par les vitesses u_k propres aux mailles k et les surfaces liquides $S_{k,liq}$. C'est-à-dire qu'à l'interface $k - 1, k$ c'est la vitesse u_{k-1} qui est prise en compte pour savoir ce qui entre dans la maille k , et à l'interface $k, k + 1$ c'est la vitesse u_k qui est utilisée pour savoir ce qui sort de la maille k . En effet, comme illustré par le schéma Figure 5.3, la surface³ perpendiculaire à l'écoulement dans la maille k est pondérée par $(1 - \tau_{vide,k})$ et φ_k , de sorte que la surface de liquide s'écrit $S_{k,liq} = S_k \varphi_k (1 - \tau_{vide,k})$.

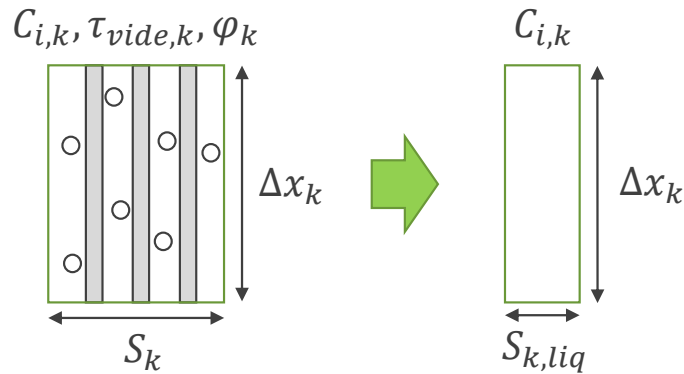


Figure 5.3 – Schéma de la simplification effectuée en posant une surface équivalente de liquide $S_{k,liq}$ à l'interface entre la maille k et une maille adjacente. Les parties grisées et les bulles sont respectivement les tubes du GV et la vapeur qui participent au terme de porosité effective et au taux de vide

L'expression du débit de matière convectif $Q_{i,c,k}$ d'une espèce i dans un fluide se déplaçant à la vitesse u_k dans une maille k quelconque est donnée équation (5.2).

$$Q_{i,c,k} = u_k S_{k,liq} C_{i,k} \quad (5.2)$$

Pour la diffusion, le flux de matière d'une espèce i s'écrit selon la loi de Fick unidimensionnelle dont l'expression est donnée équation (5.3), avec D le coefficient de diffusion qui

3. Dans l'approximation cylindrique décrite dans le chapitre 2, $S_k = \pi r_k^2$, avec r_k le rayon du composant à la position k .

pondère le flux diffusif à la surface de contact entre deux mailles.

$$j_i = -D_i \text{grad}(C_i) = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (5.3)$$

Avec l'approximation des différences finies à l'ordre 1, le flux peut s'écrire $j_i = -D_i \frac{\Delta C_i}{\Delta x}$. Afin de simplifier les équations, seule l'interaction entre deux mailles $k - 1$ et k est ici discrétisée, comme montré dans la Figure 5.4, mais le raisonnement est le même avec une troisième maille (k en interaction avec $k - 1$ et $k + 1$). Dans ce schéma le flux est noté dans le sens de $k - 1$ vers k , sachant que si $C_{i,k-1} < C_{i,k}$ alors $j_{i,k-1 \rightarrow k} < 0$ ce qui signifie que le flux réel de matière est orienté de la maille k vers la maille $k - 1$.

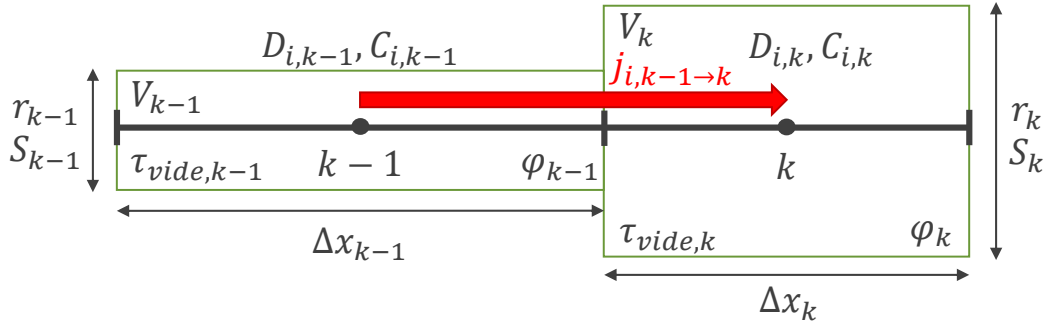


Figure 5.4 – Schéma du transport diffusif entre deux mailles quelconques adjacentes $k - 1$ et k

Le coefficient de diffusion D_k est propre à chaque maille k puisqu'il dépend des paramètres de l'écoulement. De plus les mailles n'ont pas toutes la même taille, en particulier à l'interface entre deux composants du circuit. Il faut donc pouvoir définir un coefficient de diffusion $D_{k-1,k}$ à l'interface de deux mailles qui ont des coefficients de diffusion D_{k-1} et D_k différents et des longueurs Δx_{k-1} et Δx_k différentes. Il s'agit du coefficient de diffusion harmonique pondéré [126, 214], montré formule (5.4), dont la démonstration est donnée dans l'Encadré 5.1.

$$D_{k-1,k} = \frac{\Delta x_{k-1} + \Delta x_k}{\frac{\Delta x_{k-1}}{D_{k-1}} + \frac{\Delta x_k}{D_k}} \quad (5.4)$$

La surface d'interaction pour la diffusion entre les deux mailles est la surface minimale de contact. Sur l'exemple donné Figure 5.4, il s'agit de la surface $S_{k-1}\varphi_{k-1}(1 - \tau_{vide,k-1})$ (les bulles de vapeur ne comptent pas comme une surface d'interaction avec une autre maille, il n'y a diffusion que dans le liquide). L'expression du débit de matière diffusif $Q_{i,d,k}$ d'une espèce i dont le coefficient de diffusion à l'interface $\{k - 1, k\}$ est $D_{k-1,k}$ dans une maille k quelconque est donnée équation (5.9).

$$Q_{i,d,k} = -D_{k-1,k} \min(S_{k-1,liq}, S_{k,liq}) \frac{C_{i,k} - C_{i,k-1}}{\frac{\Delta x_{k-1} + \Delta x_k}{2}} \quad (5.9)$$

Encadré 5.1 - Démonstration du coefficient de diffusion harmonique

Le flux de matière diffusif unidimensionnel $j_{i,k-1 \rightarrow k}$ d'une maille $k - 1$ vers une maille k adjacente est représenté dans la Figure suivante.

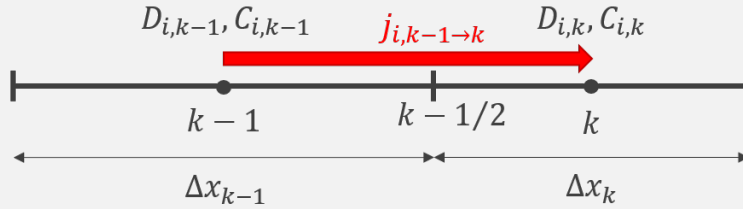


Figure : Schéma du flux de diffusion $j_{i,k-1 \rightarrow k}$ entre deux mailles quelconques adjacentes $k - 1$ et k

Le flux s'écrit du centre de la première maille (concentration $C_{i,k-1}$) vers le centre de la deuxième maille (concentration $C_{i,k}$). Le coefficient de diffusion D_k est considéré comme homogène dans l'ensemble d'une maille k . Le flux à l'interface $k - 1/2$ est continu, ce qui signifie une égalité entre le flux de $k - 1$ vers k , le flux de $k - 1$ vers $k - 1/2$ et le flux de $k - 1/2$ vers k (cf. équation (5.5)).

$$j_{i,k-1 \rightarrow k} = j_{i,k-1 \rightarrow k-1/2} = j_{i,k-1/2 \rightarrow k} \quad (5.5)$$

À l'interface, la concentration est appelée $C_{i,k-1/2}$. Ainsi, l'égalité des flux écrite avec la loi de Fick devient l'équation (5.6).

$$-D_{k-1} \frac{C_{i,k-1/2} - C_{i,k-1}}{\frac{\Delta x_{k-1}}{2}} = -D_k \frac{C_{i,k} - C_{i,k-1/2}}{\frac{\Delta x_k}{2}} \quad (5.6)$$

La concentration à l'interface $C_{i,k-1/2}$ est isolée (cf. équation (5.7)), ce qui permet de l'écrire en fonction des concentrations, des coefficients de diffusion et des pas d'espace des mailles k et $k - 1$.

$$C_{i,k-1/2} = \frac{\frac{D_{k-1}}{\Delta x_{k-1}} C_{i,k-1} + \frac{D_k}{\Delta x_k} C_{i,k}}{\frac{D_{k-1}}{\Delta x_{k-1}} + \frac{D_k}{\Delta x_k}} \quad (5.7)$$

Cette concentration est réinjectée dans l'équation du flux $j_{i,k-1 \rightarrow k-1/2}$ (sachant l'égalité des flux $j_{i,k-1 \rightarrow k-1/2} = j_{i,k-1 \rightarrow k}$), ce qui après simplification permet d'écrire l'équation (5.8).

$$j_{i,k-1 \rightarrow k} = -\frac{\Delta x_{k-1} + \Delta x_k}{\frac{\Delta x_{k-1}}{D_{k-1}} + \frac{\Delta x_k}{D_k}} \frac{C_{i,k} - C_{i,k-1}}{\frac{\Delta x_{k-1} + \Delta x_k}{2}} = -D_{k-1,k} \frac{C_{i,k} - C_{i,k-1}}{\frac{\Delta x_{k-1} + \Delta x_k}{2}} \quad (5.8)$$

Le coefficient devant la différence finie des concentrations est homogène à un coefficient de diffusion et est appelé coefficient de diffusion harmonique pondéré à l'interface $D_{k-1,k}$.

5.1.2 . Choix des équations de discrétisation en temps

Dans cette section, le bilan sur la diffusion dans la maille k n'est montré qu'avec la maille $k - 1$ afin d'améliorer la lisibilité des équations. Le bilan diffusif réel sur la maille k suit le même raisonnement que celui présenté, mais avec les contributions des mailles $k - 1$ et $k + 1$ simultanément.

La variation de la quantité de matière d'une espèce i sur un pas de temps Δt dans une maille k est fonction du débit de matière entrant $Q_{i,k,e}^E$ et sortant $Q_{i,k,s}^E$ selon l'équation (5.10).

$$(C_{i,k}^{n+1} - C_{i,k}^n) V_{k,liq} = (Q_{i,k,e}^E - Q_{i,k,s}^E) \Delta t \quad (5.10)$$

Dans cette équation, E peut varier en fonction du schéma appliqué pour la discrétisation en temps. À l'instar de la discrétisation en espace, plusieurs schémas existent pour la discrétisation en temps. Les deux principaux sont le schéma d'Euler explicite et le schéma d'Euler implicite. Le premier calcule l'état à l'instant $n + 1$ en fonction de l'état à l'instant n . Le deuxième calcule l'état à l'instant $n + 1$ en fonction des états aux instants n et $n + 1$, ce qui introduit un degré de complexité supplémentaire à la résolution. La Figure 5.5 illustre la discrétisation selon les schémas d'Euler explicite et implicite.

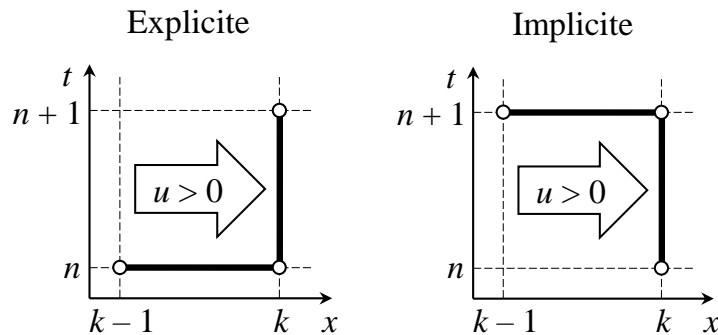


Figure 5.5 – Graphique d'illustration de la discrétisation des équations du transport selon un schéma d'Euler décentré amont explicite (à gauche) ou implicite (à droite) [210]

La stabilité de cette deuxième méthode est meilleure que celle de la méthode explicite car inconditionnellement stable pour l'équation de convection-diffusion discrétisée pour un schéma décentré amont ou un schéma centré, au détriment du temps de calcul et de la simplicité de la résolution.

Dans le cadre de cette étude, les échelles de temps de la convection et la diffusion peuvent être suffisamment différentes pour que les pas de temps attribués à ces deux phénomènes soient distincts. La possibilité d'effectuer plusieurs étapes de convection avant d'appliquer une étape de diffusion significative peut être utile. Pour ce faire, il faut séparer les pas de temps de ces phénomènes. Ainsi, la durée totale de la simulation \mathcal{T} est divisée en N_{diff} pas de temps de diffusion de durée égale $\Delta t_{diff} = \frac{\mathcal{T}}{N_{diff}}$, et en N_{conv} pas de temps de convection de durée égale $\Delta t_{conv} = \frac{\Delta t_{diff}}{N_{conv}}$, sachant que N_{conv} doit être un multiple de N_{diff} .

Avec le schéma d'Euler explicite, la discrétisation des équations de convection et de diffusion s'écrit selon une méthode dont la résolution est simple : il suffit de connaître l'état précédent pour déduire l'état suivant. L'écriture explicite de l'équation (5.10) pour la convection et la diffusion consiste à considérer les débits de matière à l'instant $E = n$ (avec E l'ex-

posant dans la formule (5.10)), respectivement compris dans l'intervalle $[[0; N_{t_{conv}} - 1]]$ et dans l'intervalle $[[0; N_{t_{diff}} - 1]]$. Les équations discrétisées pour la convection et la diffusion correspondent aux expressions (5.11) et (5.12) respectivement obtenues par combinaison des formules (5.10) et (5.2) pour la première, et (5.10) et (5.9) pour la deuxième.

$$(C_{i,k}^{n+1} - C_{i,k}^n) V_{k,liq} = (u_{k-1} S_{k-1,liq} C_{i,k-1}^n - u_k S_{k,liq} C_{i,k}^n) \Delta t_{conv} \quad (5.11)$$

$$(C_{i,k}^{n+1} - C_{i,k}^n) V_{k,liq} = -D_{k-1,k} \min(S_{k-1,liq}, S_{k,liq}) \frac{C_{i,k}^n - C_{i,k-1}^n}{\frac{\Delta x_{k-1} + \Delta x_k}{2}} \Delta t_{diff} \quad (5.12)$$

Il est remarqué que si $\tau_{vide,k-1} = \tau_{vide,k}$, alors il y a également égalité des produits $u_{k-1} S_{k-1,liq}$ et $u_k S_{k,liq}$ car ils sont liés au débit global du fluide. Il y a donc conservation : si la concentration est uniforme entre $k - 1$ et k , la concentration dans la maille k ne change pas entre t^n et t^{n+1} . Cette conservation n'a pas lieu lorsque le taux de vide varie entre les mailles, dans ce cas il y a évaporation et la concentration dans le liquide augmente. De ces équations se déduisent immédiatement les expressions de la concentration dans la maille k à l'instant $n + 1$ pour la convection (5.13) et la diffusion (5.14).

$$C_{i,k}^{n+1} = \left(1 - \frac{u_k \Delta t_{conv}}{\Delta x_k} \right) C_{i,k}^n + \frac{S_{k-1,liq} u_{k-1} \Delta t_{conv}}{S_{k,liq} \Delta x_k} C_{i,k-1}^n \quad (5.13)$$

$$C_{i,k}^{n+1} = \left(1 - \frac{\min(S_{k-1,liq}, S_{k,liq}) D_{k-1,k} \Delta t_{diff}}{S_{k,liq} \Delta x_k \frac{\Delta x_{k-1} + \Delta x_k}{2}} \right) C_{i,k}^n + \frac{\min(S_{k-1,liq}, S_{k,liq}) D_{k-1,k} \Delta t_{diff}}{S_{k,liq} \Delta x_k \frac{\Delta x_{k-1} + \Delta x_k}{2}} C_{i,k-1}^n \quad (5.14)$$

La stabilité de ce schéma dépend de plusieurs conditions, regroupées dans les conditions CFL [210, 212, 155], qui sont des critères de stabilité courants des schémas numériques, et portent notamment sur la définition du pas de temps et du pas d'espace. La Figure 5.6 illustre la différence de stabilité entre le schéma explicite et implicite, les paramètres d'entrée pour les deux simulations étant les mêmes.

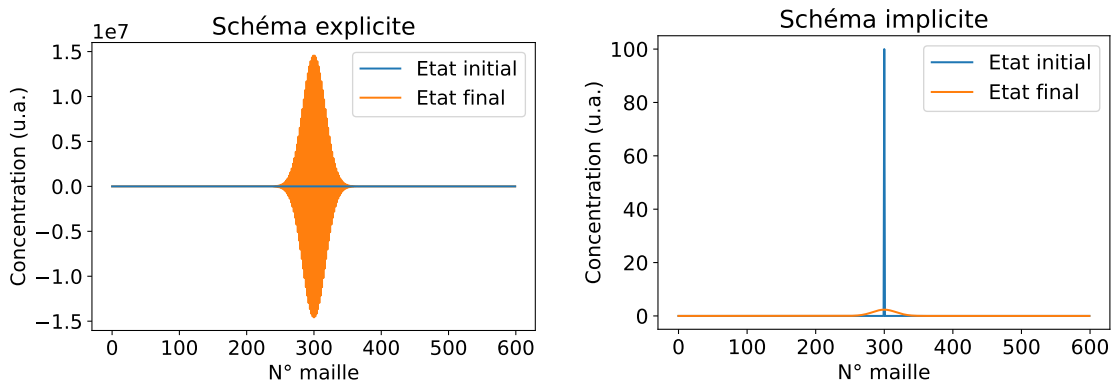


Figure 5.6 – Exemples de simulation du transport diffusif via le schéma d'Euler explicite (à gauche) et implicite (à droite) avec les mêmes paramètres et les conditions CFL pour la diffusion non respectées. L'instabilité du schéma explicite est soulignée par la présence de concentrations négatives et de valeurs absolues supérieures de 5 ordres de grandeur à la condition initiale

Pour qu'un schéma explicite soit stable, il suffit de s'assurer que les coefficients devant chacune des concentrations à l'instant n soient positifs et que leur somme soit égale à 1⁴, ce qui n'est possible que lorsque le produit $u_k S_{k,liq}$ est constant (cette hypothèse est faite dans la suite de cette analyse de stabilité). Les coefficients devant $C_{i,k-1}^n$ respectent ces critères dans les équations précédentes, car u_{k-1} , $D_{k-1,k}$, S_k , $(1 - \tau_{vide,k})$, φ_k , Δt_{conv} , Δt_{diff} et Δx_k sont positifs. Restent les coefficients entre parenthèses devant $C_{i,k}^n$. Pour le cas de la convection, le critère $\left(1 - \frac{u_k \Delta t_{conv}}{\Delta x_k}\right) > 0$ implique la condition sur Δt_{conv} , Δx_k et u_k données par l'inégalité (5.15).

$$\Delta t_{conv} < \frac{\Delta x_k}{u_k} \quad (5.15)$$

Pour la diffusion, certaines publications recommandent de respecter le critère de Von Neumann [212, 155], aussi appelé "critère du $\frac{2}{3}$ ". Le critère de Von Neumann pour la diffusion est exprimé selon l'inégalité (5.16).

$$\Delta t_{diff} < \frac{S_{k,liq}}{\min(S_{k-1,liq}, S_{k,liq})} \frac{\Delta x_k \frac{\Delta x_{k-1} + \Delta x_k}{3}}{D_{k-1,k}} \quad (5.16)$$

La discrétisation des équations de convection et de diffusion selon le schéma d'Euler implicite s'écrit de façon que leur résolution nécessite de résoudre un système linéaire à chaque pas de temps. Dans les équations discrétisées implicitement (5.17) et (5.18), l'instant n est respectivement compris dans l'intervalle $[[0; N_{t_{conv}} - 1]]$ pour la convection et dans l'intervalle $[[0; N_{t_{diff}} - 1]]$ pour la diffusion.

$$(C_{i,k}^{n+1} - C_{i,k}^n) V_{k,liq} = (u_k S_{k,liq} C_{i,k}^{n+1} - u_{k-1} S_{k-1,liq} C_{i,k-1}^{n+1}) \Delta t_{conv} \quad (5.17)$$

$$(C_{i,k}^{n+1} - C_{i,k}^n) V_{k,liq} = -D_{k-1,k} \min(S_{k-1,liq}, S_{k,liq}) \frac{C_{i,k-1}^{n+1} - C_{i,k}^{n+1}}{\frac{\Delta x_{k-1} + \Delta x_k}{2}} \Delta t_{diff} \quad (5.18)$$

Ainsi, l'état $n+1$ se calcule par la résolution des expressions (5.19) et (5.20) pour la convection et la diffusion respectivement, avec $V_k = S_{k,liq} \Delta x_k$.

$$\left(1 + \frac{u_k \Delta t_{conv}}{\Delta x_k}\right) C_{i,k}^{n+1} - \frac{S_{k-1,liq} u_{k-1} \Delta t_{conv}}{S_{k,liq} \Delta x_k} C_{i,k-1}^{n+1} = C_{i,k}^n \quad (5.19)$$

$$\left(1 + \frac{\min(S_{k-1,liq}, S_{k,liq}) D_{k-1,k} \Delta t_{diff}}{S_{k,liq} \Delta x_k \frac{\Delta x_{k-1} + \Delta x_k}{2}}\right) C_{i,k}^{n+1} - \frac{\min(S_{k-1,liq}, S_{k,liq}) D_{k-1,k} \Delta t_{diff}}{S_{k,liq} \Delta x_k \frac{\Delta x_{k-1} + \Delta x_k}{2}} C_{i,k-1}^{n+1} = C_{i,k}^n \quad (5.20)$$

Les concentrations $C_{i,k}$ dans les équations ci-dessus sont exprimées en molarité (mol.m^{-3}). Or, en chimie, il est préférable d'utiliser des molalités (mol.kg^{-1}). Le passage de molarité à molalité se fait simplement en remplaçant $C_{i,k}$ par $\rho_{liq}(T_k)[i]_k$, où $[i]_k$ est la molalité de i et $\rho_{liq}(T_k)$ la

4. Cela revient à dire que $C_{i,k}^{n+1}$ doit être une combinaison convexe de $C_{i,k-1}^n$ et $C_{i,k}^n$ (et $C_{i,k+1}^n$ pour la diffusion). La preuve de cette affirmation ne sera pas développée dans cette étude, elle est admise. La combinaison convexe garantit que $C_{i,k}^{n+1}$ est toujours comprise entre le maximum et le minimum de $C_{i,k-1}^n$ et $C_{i,k}^n$ (et $C_{i,k+1}^n$) qui permet de le calculer. Une analyse de Von Neumann permet de démontrer les conditions de stabilité *via* un coefficient d'amplification, sans passer par la convexité [215].

masse volumique du liquide dans la maille k . Ces expressions peuvent être résolues comme un système de $N_{\mathcal{L}}$ équations à $N_{\mathcal{L}}$ inconnues sur l'ensemble des mailles, donc avec une solution unique⁵. Par rapport à une méthode explicite, il y a alors une étape supplémentaire dans la détermination de l'état suivant, car une méthode de résolution de système linéaire doit être appliquée à chaque itération temporelle d'un phénomène de transport.

Dans le cadre d'un transport largement dominé par des phénomènes convectifs, la stratégie d'adopter un schéma d'Euler explicite avec un pas de temps très faible pour la convection (respect des conditions CFL) et un schéma d'Euler implicite avec un pas de temps plus large pour la diffusion est très courante [126, 216, 217]. En revanche, ici, c'est un double schéma implicite qui est employé car la convection et la diffusion sont significatifs sur des échelles de temps similaires : vitesse du fluide de l'ordre de 1 m.s^{-1} et coefficient de diffusion turbulente de l'ordre de $10^{-1} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. De plus, un double schéma implicite permet de s'affranchir du respect des conditions CFL, ce qui simplifie le choix des paramètres du maillage en temps et en espace.

5.1.3 . Consistance des schémas numériques : la diffusion numérique

Un effet supplémentaire doit être pris en compte lors de la simulation d'un écoulement convectif : il s'agit de la diffusion numérique. Ce phénomène est dû à des approximations sur l'écoulement lors de l'écriture du bilan de matière, et induit un effet de diffusion artificiel lors des étapes de convection. Son influence est aisée à écrire pour la méthode de discrétisation par différences finies, et moins aisée pour les volumes finis. Il est cependant possible de faire une estimation de l'impact de la diffusion numérique à partir des similarités entre la discrétisation par la méthode des volumes finis et la méthode des différences finies. En effet, les expressions pour la convection (5.13) et (5.19) peuvent se réécrire selon la formule (5.21).

$$\frac{C_{i,k}^{n+1} - C_{i,k}^n}{\Delta t_{conv}} + \frac{u_k C_{i,k} - u_{k-1} \frac{S_{k-1,liq}}{S_{k,liq}} C_{i,k-1}}{\Delta x_k} = 0 \quad (5.21)$$

Cette formule est d'une forme similaire à la formule obtenue par la discrétisation à l'aide des différences finies (cf. expression (5.22)) lorsque les pas d'espace, les volumes des mailles et la vitesse de convection sont homogène sur l'ensemble du système.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \\ \xrightarrow[\text{finies}]{\text{différences}} & \frac{C_{i,k}^{n+1} - C_{i,k}^n}{\Delta t_{conv}} + u \frac{C_{i,k} - C_{i,k-1}}{\Delta x} = 0 \end{aligned} \quad (5.22)$$

Avec cette méthode, la diffusion numérique provient de l'erreur faite pendant la discrétisation du terme en espace. En effet, le développement en série de Taylor au voisinage de $C_{i,k}^n$ s'écrit selon l'équation (5.23).

5. Sous réserve que la matrice des coefficients soit inversible, ce qui est le cas mais ce ne sera pas démontré dans cette étude.

$$\begin{aligned}
C_{i,k} &= C_{i,k-1} + \Delta x \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + o\left(\frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) \\
\Leftrightarrow \frac{\partial C}{\partial x} &= \frac{C_{i,k} - C_{i,k-1}}{\Delta x} - \frac{\Delta x}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + o\left(\frac{\Delta x}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)
\end{aligned} \tag{5.23}$$

Le terme en $o\left(\frac{\Delta x}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)$ contient les ordres supérieurs, bien plus faibles que le terme d'ordre 2, et est donc négligé par la suite. L'expression discrétisée est alors donnée dans la formule (5.24), où un terme de diffusion artificiel apparaît avec un coefficient de diffusion égal à $\frac{u\Delta x}{2}$ (il s'agit bien d'un terme diffusif car le décentrage amont impose $u > 0$).

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial x} &= 0 \\
\begin{array}{l} \text{développement} \\ \text{série de Taylor} \end{array} \rightarrow \frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{C_{i,k} - C_{i,k-1}}{\Delta x} - \boxed{\frac{u \Delta x}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}} &= 0
\end{aligned} \tag{5.24}$$

L'approximation (5.25) permet d'estimer le coefficient de diffusion numérique lié à une maille k selon la formule (5.26).

$$u_k \approx u_{k-1} \frac{S_{k-1,liq}}{S_{k,liq}} \tag{5.25} \qquad D_{num} = u_k \frac{\Delta x_k}{2} \tag{5.26}$$

Cette approximation est exacte lorsque $\tau_{vide,k} = \tau_{vide,k-1}$, $\phi_k = \phi_{k-1}$ et $\rho(T_k) = \rho(T_{k-1})$ (donc $T_k = T_{k-1}$), ce qui est vrai au condenseur et au downcomer. Si le pas d'espace n'est pas trop grand, la différence de température (respectivement la différence de taux de vide) entre deux mailles du réchauffeur (respectivement du cœur du GV) n'est pas élevée, donc l'approximation est correcte. Les régions du circuit où l'approximation est la plus forte sont les interfaces entre deux composants, où la température et la porosité effective peuvent varier brutalement. C'est le cas entre le réchauffeur et le downcomer (différence de température de 35 °C) et entre le downcomer et le cœur du GV (différence de température de 15 °C et différence de porosité effective de 0.26). L'interface entre le cœur du GV et les ZC est particulière car elle dépend du maillage en espace : un maillage en espace serré entraîne une surface à l'interface plus petite. De plus, aucun phénomène de diffusion vers ou depuis les ZC n'est considéré dans la modélisation présentée dans cette thèse, donc la diffusion numérique ne peut pas être négligée par rapport à un autre phénomène de diffusion comme dans la partie libre. Le transport convectif vers les ZC subit donc le phénomène de diffusion numérique de façon plus importante que le reste du circuit, ainsi une éventuelle séquestration excessive peut être due à ce phénomène.

L'étude des effets exacts de la numérisation des équations n'étant pas l'objet de cette étude, l'estimation (5.26) est considérée dans l'ensemble du circuit en première approche. La diffusion numérique est comparée à la diffusion effective afin de s'assurer que son impact n'est pas significatif dans les simulations (cf. section 5.2.3).

5.1.4 . Maillage du circuit secondaire

Un grand nombre de mailles permet de mieux décrire le système, mais entraîne des temps de calcul longs, et une complexité parfois excessive. À l'inverse un nombre de mailles faible permet des temps de calcul réduits, mais est trop grossier dans sa description du système. Il faut trouver le juste milieu. Ainsi, le nombre de mailles est un paramètre à ajuster entre différentes simulations numériques du modèle. Par ailleurs, la géométrie du système étant fixe, le nombre de mailles influe sur leur volume.

Chaque composant du circuit est décomposé en N_{comp} mailles. En notant \mathcal{L}_{comp} la longueur d'un composant, la longueur d'une maille de ce composant est égale à $\Delta x_{comp} = \frac{\mathcal{L}_{comp}}{N_{comp}}$. Les indices pour faire référence à un composant sont les suivants : C pour condenseur, R pour réchauffeur, D pour downcomer, U pour cœur du GV (relatif au réseau en U) et ZC pour zone confinée (sachant que $N_{ZC} = N_U$). Le maillage global du circuit est représenté Figure 5.7.

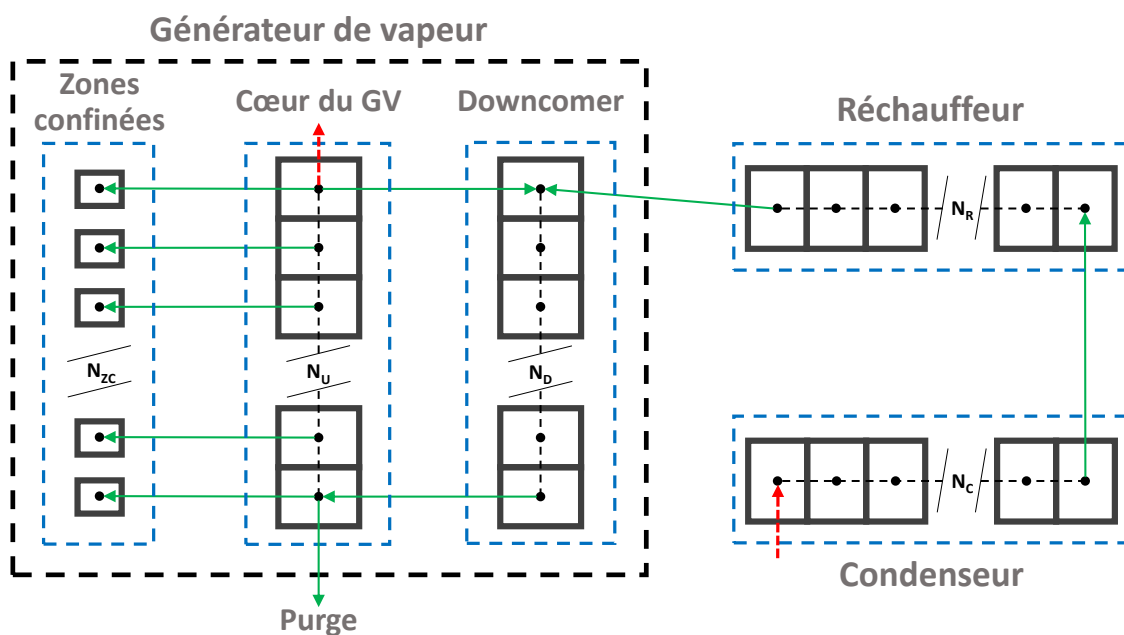


Figure 5.7 – Schéma du maillage du circuit montrant les points de connexion entre les différents composants. Chaque maille est représentée par un rectangle, et le point au centre de la maille montre l'endroit où les données physico-chimiques dépendant de la position sont calculées pour l'ensemble de la maille. Les 2 flèches en pointillés partant du cœur du GV et arrivant au condenseur correspondent au transport de la vapeur (pas d'interactions car espèces non-volatiles)

Puisque le sens global de l'écoulement liquide se déroule du condenseur au GV, la "première maille" du circuit est au condenseur. La dernière maille du condenseur interagit avec la première maille du réchauffeur. La dernière maille du réchauffeur interagit avec la première maille du downcomer. La dernière maille du downcomer interagit avec la première maille du cœur. La première maille du cœur est liée à la purge, qui est un puits de matière. Chaque maille du cœur est couplée avec une maille de zone confinée, et le seul transport qui s'applique entre les deux est le transport convectif unilatéral depuis le cœur du GV vers la zone confinée (cf. chapitre 2 section 2.2.4). Enfin la dernière maille du cœur interagit avec la

première maille du downcomer par un transport convectif unilatéral du cœur vers le downcomer (écoulement sous forme de pluie donc pas de transport par diffusion).

À l'exception des mailles des ZC, chaque maille k est caractérisée par les paramètres physico-chimiques suivants, qui lui sont propres en fonction de sa place dans le circuit :

- longueur (pas d'espace), $\Delta x_{comp} = \frac{L_{comp}}{N_{comp}}$;
- rayon, r_k ;
- température, T_k ;
- débit massique total (liquide + vapeur), $Q_{m,k}$;
- taux de vide, $\tau_{vide,k}$;
- porosité effective, φ_k ;
- concentration en espèce i , $C_{i,k}$.

Les mailles des ZC possèdent les paramètres suivants :

- profondeur, Δx_{ZC} ;
- rayon, r_{ZC} ;
- température, T_{ZC} ;
- flux thermique du primaire vers le secondaire, q_0'' ;
- surface des tubes, S_{tubes} ;
- densité surfacique des ZC, d_{ZC} ;
- taux de vide, $\tau_{vide,ZC}$;
- concentration en espèce i , $C_{i,ZC}$.

Les paramètres variables dans un composant, dont les lois d'évolution en fonction de la position ont été données dans le chapitre 2 section 2.1, sont calculés au centre des mailles concernées, et sont considérés comme homogènes dans l'ensemble d'une maille. Ainsi, à la maille k ($k \in \llbracket 0; N_R - 1 \rrbracket$) dont le centre correspond à la position x du réchauffeur par exemple, la température $T_R(x)$ est calculée suivant une loi linéaire entre la température minimale (celle du condenseur) et maximale (celle de l'entrée du GV). De même pour le taux de vide dans les mailles du cœur du GV, qui est calculé par la formule (2.3) en fonction de la hauteur dans le GV.

Puisque le circuit modélisé n'est pas une boucle, les conditions aux limites des équations du transport doivent être explicitées dans le circuit.

Concernant le transport convectif, la première maille au condenseur ne peut que perdre de la matière vers la deuxième maille du système car il n'y a pas d'arrivée d'espèces dissoutes par la vapeur condensée venant du cœur. Comme précisé dans le chapitre 2, du côté du GV le retour convectif de l'eau arrivée aux sécheurs vers le downcomer permet d'assurer un phénomène de boucle du liquide. La purge est une perte continue de matière par convection. Enfin, en régime de fonctionnement permanent les ZC ne peuvent que recevoir de la matière suivant un débit convectif. La déséquestration (cf. chapitre 1 section 1.5), qui a lieu en régime transitoire lors de variations de puissance ou d'un arrêt de tranche n'est pas représentée ici.

Concernant le transport diffusif, la première maille ne peut interagir qu'avec la deuxième maille du système car il n'y a pas d'échange possible avec la vapeur. À l'instar de la convection, une interaction diffusif entre le downcomer et les sécheurs du GV n'est pas considérée comme représentative des phénomènes ayant lieu dans le GV. Ainsi, la dernière maille en

haut du cœur ne peut avoir une interaction diffusive qu'avec l'avant dernière maille (pas d'échange possible avec la vapeur).

Les étapes de transport diffusif et convectif sont simulées sur l'ensemble du circuit par la résolution d'un système linéaire. Les équations à résoudre pour des schémas d'Euler implicites de convection et de diffusion s'écrivent respectivement $A_{conv}X_{n+1} = X_n$ et $A_{diff}X_{n+1} = X_n$, avec A_{conv} et A_{diff} les matrices du transport convectif et diffusif, X_n et X_{n+1} les vecteurs des concentrations des espèces dissoutes i à j aux instants n et $n + 1$ respectivement. Les matrices A_{conv} , A_{diff} , X_n et X_{n+1} sont respectivement de la forme (5.27), (5.28), (5.29) et (5.30) en posant $D(a, b) = \frac{\min(S_{a,liq}, S_{b,liq})}{S_{b,liq}} \frac{D_{a,b} \Delta t_{diff}}{\Delta x_b \frac{\Delta x_a + \Delta x_b}{2}}$.

$$\begin{pmatrix} 1 + \frac{u_0 \Delta t_{conv}}{\Delta x_0} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ -\frac{S_{0,liq} u_0 \Delta t_{conv}}{S_{1,liq} \Delta x_1} & 1 + \frac{u_1 \Delta t_{conv}}{\Delta x_1} & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{S_{1,liq} u_1 \Delta t_{conv}}{S_{2,liq} \Delta x_2} & \ddots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & -\frac{S_{N_{\mathcal{L}}-2,liq} u_{N_{\mathcal{L}}-2} \Delta t_{conv}}{S_{N_{\mathcal{L}}-1,liq} \Delta x_{N_{\mathcal{L}}-1}} & 1 + \frac{u_{N_{\mathcal{L}}-1} \Delta t_{conv}}{\Delta x_{N_{\mathcal{L}}-1}} \end{pmatrix} \quad (5.27)$$

$$\begin{pmatrix} 1+D(0,1) & -D(1,0) & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ -D(0,1) & 1+D(1,0)+D(1,2) & -D(2,1) & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -D(1,2) & 1+D(2,1)+D(2,3) & \ddots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & 1+D(N_{\mathcal{L}}-2, N_{\mathcal{L}}-3)+D(N_{\mathcal{L}}-2, N_{\mathcal{L}}-1) & -D(N_{\mathcal{L}}-1, N_{\mathcal{L}}-2) \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -D(N_{\mathcal{L}}-2, N_{\mathcal{L}}-1) & 1+D(N_{\mathcal{L}}-1, N_{\mathcal{L}}-2) \end{pmatrix} \quad (5.28)$$

$$\begin{pmatrix} C_{i,0}^n & \cdots & C_{j,0}^n \\ C_{i,1}^n & \cdots & C_{j,1}^n \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ C_{i,N_{\mathcal{L}}-1}^n & \cdots & C_{j,N_{\mathcal{L}}-1}^n \end{pmatrix} \quad (5.29)$$

$$\begin{pmatrix} C_{i,0}^{n+1} & \cdots & C_{j,0}^{n+1} \\ C_{i,1}^{n+1} & \cdots & C_{j,1}^{n+1} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ C_{i,N_{\mathcal{L}}-1}^{n+1} & \cdots & C_{j,N_{\mathcal{L}}-1}^{n+1} \end{pmatrix} \quad (5.30)$$

Pour le transport vers les ZC la matrice A_{ZC} est créée. Elle permet de déterminer la diminution de la concentration en espèces i à j dans le cœur du GV, et par conséquent le transfert de matière vers les ZC. Cette matrice est de la forme (5.31), en posant $S_{ZC} = \frac{S_{tubes} (1 - \pi r_{ZC}^2 dz_{ZC})}{N_{ZC}}$ la surface des tubes par laquelle le fluide peut être séquestré dans chaque maille du cœur (cf. chapitre 2 section 2.2.4).

$$\begin{pmatrix} 1 + \frac{S_{ZC} u_{ZC} \Delta t_{ZC}}{S_{0,liq} \Delta x_0} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 + \frac{S_{ZC} u_{ZC} \Delta t_{ZC}}{S_{1,liq} \Delta x_1} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 + \frac{S_{ZC} u_{ZC} \Delta t_{ZC}}{S_{N_{ZC}-1,liq} \Delta x_{N_{ZC}-1}} \end{pmatrix} \quad (5.31)$$

Les concentrations dans le cœur du GV à l'instant $n + 1$ sont alors déterminées par la résolution de l'équation $A_{ZC} X_{U,n+1} = X_{U,n}$, avec X_U le vecteur des concentrations des mailles

du cœur. La matrice A_{ZC} est diagonale, ce qui signifie que le système est facile à résoudre. Cette variation des concentrations permet de déterminer le vecteur $M_{ZC,n+1}$ des quantités de matière qui ont migré vers les ZC selon la formule (5.32), avec V_U la matrice diagonale des volumes de liquide de chaque maille du cœur.

$$M_{ZC,n+1} = V_U (X_{U,n} - X_{U,n+1}) \quad (5.32)$$

Ainsi, le vecteur des concentrations dans les ZC à l'instant $n + 1$ est calculé selon la formule (5.33), avec X_{ZC} le vecteur des concentrations des mailles des ZC et V_{ZC} le volume total de liquide dans les ZC d'une maille tel que $V_{ZC} = \Delta x_{ZC} \pi r_{ZC}^2 (1 - \tau_{vide,ZC}) \frac{S_{tubes,dZC}}{N_{ZC}}$.

$$X_{ZC,n+1} = X_{ZC,n} + \frac{M_{ZC,n+1}}{V_{ZC}} \quad (5.33)$$

Les expressions (5.32) et (5.33) reviennent à écrire que la matière qui a disparu du cœur du GV se retrouve dans les ZC.

Les matrices du transport sont des matrices à deux ou trois diagonales avec des 0 hors de ces diagonales, sauf aux conditions de boucle comme le retour convectif du cœur du GV vers le downcomer. Lors du codage des matrices, l'emploi d'une écriture "sparse" (ou "creuse") permet de s'affranchir du stockage dans la mémoire des 0, et donc simplifie les calculs.

5.2 . Simulation du transport dans le circuit

5.2.1 . Vérification de la conservation de la matière en l'absence de purge et de séquestration

Les équations et matrices du transport sont codées en Python. Un exemple de l'évolution de la concentration d'une espèce quelconque i non réactive et transportée dans le circuit en l'absence de purge et du phénomène de séquestration est réalisé avec les paramètres récapitulés dans la Table 5.1 et un pas de temps $\Delta t_{conv} = \Delta t_{diff} = 0.8$ s (pas de temps non distincts dans les exemples développés dans cette section). Les valeurs de longueur et de rayon du condenseur et du réchauffeur sont arbitraires et choisies de façon à ce que l'effet du transport dans ces zones soit aisément observable. Les pas d'espaces sont fonction du nombre de mailles attribué à chaque composant (200 pour le condenseur, 200 pour le réchauffeur, 200 pour le downcomer et 100 pour le cœur du GV et les ZC). La porosité effective dans le cœur est calculée par la formule (2.2) (cf. chapitre 2 section 2.2.2), pour un GV contenant 4000 tubes de 1 cm de rayon.

Cet exemple considère un apport ponctuel à t_0 de 1000 mol d'une espèce aqueuse i non réactive dans une unique maille au début du condenseur, pour une concentration d'environ $[i] = 0.796 \text{ mol.kg}^{-1}$ ⁶. L'évolution de la concentration en fonction du temps et de la position dans le circuit est illustrée Figure 5.8.

Dans cette figure, l'état initial est montré par la courbe bleue (les deux traits presque parallèles sont en fait un pic très haut par rapport aux concentrations à $t \geq 20$ s). La translation vers la droite du pic de concentration due à la convection a bien lieu, de même que

6. Valeur arbitraire non-représentative des concentrations réelles retrouvées dans le circuit permettant de suivre facilement les évolutions de la concentration dues au transport.

Table 5.1 – Paramètres d'entrée de la simulation du transport d'une espèce i non réactive, avec un débit de purge et une vitesse de séquestration égaux à 0

Composant	T (°C)	Longueur (m)	Δx_{comp} (m)	r_{comp} (m)	Q_m (kg.s ⁻¹)	τ_{vide}	φ
Condenseur	25	20	0.1	1	500	0	1
Réchauffeur	25-225	10	0.05	0.5	500	0	1
Downcomer	260	9	0.045	0.5	2000	0	1
Cœur	275	14	0.14	1.75	2000	0-0.85	0.74

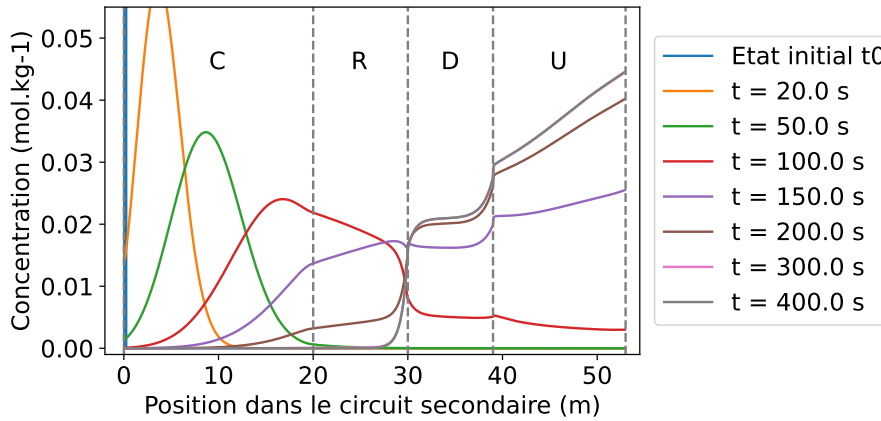


Figure 5.8 – Évolution de la concentration au cours du temps dans le circuit secondaire au bout de 20 s, 50 s, 100 s, 150 s, 200 s, 300 s et 400 s après l'apport initial unique de l'espèce i

l'étalement progressif du pic dû à la diffusion. L'augmentation de la vitesse dans le réchauffeur due à la réduction de la section est observée par la forte diminution de la pente de concentration (étalement des concentrations). À partir de 100 s, l'espèce tourne en boucle dans le GV (downcomer et cœur). Le saut de concentration constaté entre le downcomer et le cœur est dû simultanément à l'augmentation brutale de température (masse volumique plus basse), à l'apparition du taux de vide et à la porosité effective caractéristique du cœur. L'augmentation du taux de vide concentre les espèces, d'où l'augmentation de la concentration avec la hauteur dans le GV. Un état stationnaire est atteint entre 200 s et 300 s car les courbes de concentration sont confondues à 300 s et 400 s. La quantité de matière diminue de $5.3 \times 10^{-14} \%$ entre l'état initial et l'état final. Cet écart est négligeable, et au vu du nombre de calculs effectués cela signifie que la conservation de la matière est bien vérifiée aux erreurs d'arrondis près causées par l'ordinateur⁷.

7. Ces erreurs d'approximation relatives sont causées par l'arrondi des calculs décimaux du microprocesseur. Avec l'utilisation du module numpy de Python, l'erreur relative sur chaque calcul est estimée à 2.2×10^{-16} . La commande python pour obtenir le epsilon machine utilise le module sys : `import sys, print(sys.float_info.epsilon)`

5.2.2 . Effet de la purge et de la séquestration

Pour rappel de la section 1.2.1.3 sur le fonctionnement du GV, la purge a un débit 100 à 200 fois plus faible que celui du cœur. Ainsi, son effet est faible sur des temps aussi courts que quelques minutes mais son impact peut être observé après quelques heures. La simulation illustrée Figure 5.9 est effectuée de 300 s à 20000 s suivant les paramètres de la Table 5.1, avec une purge dont le débit est 100 fois plus faible que le débit du cœur et un pas de temps $\Delta t_{\text{purge}} = \Delta t_{\text{conv}} = \Delta t_{\text{diff}} = 0.8 \text{ s}$.

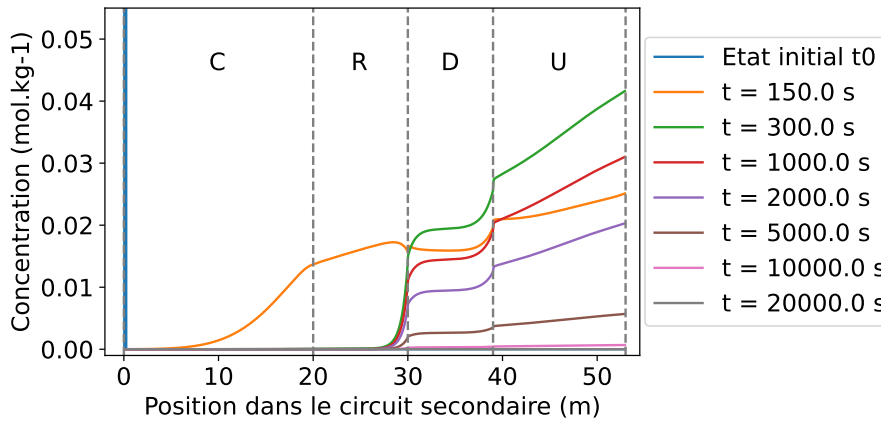


Figure 5.9 – Évolution de la concentration au cours du temps dans le circuit secondaire avec une purge de 1 % au bout de 150 s, 300 s, 1000 s, 2000 s, 5000 s, 10000 s et 20000 s après l'apport initial unique de l'espèce i

L'exemple montre que la concentration en espèce i diminue progressivement avec le temps, et qu'au bout de 20000 s (soit 5.6 h) plus de 99.97 % de l'espèce i est purgé. La purge est en concurrence avec les phénomènes de précipitation et de séquestration dans les ZC, sachant qu'une fois l'espèce précipitée ou piégée elle ne peut plus être purgée⁸, et réciproquement. Il faut également noter qu'ici l'apport d'espèce est ponctuel, et que lors d'un apport continu l'accumulation par recirculation d'espèces non-volatiles peut dépasser ce que la purge peut évacuer.

Les paramètres regroupés dans la Table 5.2, basés sur les observations de Jeon *et al.* [218, 34, 150], sont utilisés pour étudier l'impact du phénomène de séquestration sur l'évolution de la concentration au cours du temps.

Table 5.2 – Paramètres d'entrée des ZC pour la simulation du transport d'une espèce i non réactive, avec Δx_{ZC} , r_{ZC} , q_0'' et d_{ZC} basés sur les observations de Jeon *et al.* [218, 34, 150]

Composant	T (°C)	Δx_{ZC} (m)	r_{ZC} (m)	q_0'' (W.m ⁻²)	S_{tubes} (m ²)	$\tau_{\text{vide,ZC}}$	d_{ZC} (ZC.m ⁻²)
ZC	285	116×10^{-6}	2.5×10^{-6}	300000	5000	0.9	4×10^7

8. À condition que les paramètres de débit, taux de vide ou température soient constants car un changement peut induire une dissolution ou une désséquestration d'espèces qui peuvent alors être purgées.

La température est fixée à 10 °C de plus que dans le cœur du GV, le taux de vide est arbitraire et le pas de temps est $\Delta t_{ZC} = \Delta t_{conv} = \Delta t_{diff} = 0.8$ s. La vitesse de séquestration calculée en fonction des paramètres du circuit et des ZC suivant la formule (2.45) (cf. chapitre 2 section 2.2.4) est $u_{ZC} = 2.83 \times 10^{-4}$ m.s⁻¹. Un exemple avec les mêmes paramètres du circuit global que précédemment (sans purge) et l'ajout de la séquestration est donné Figure 5.10.

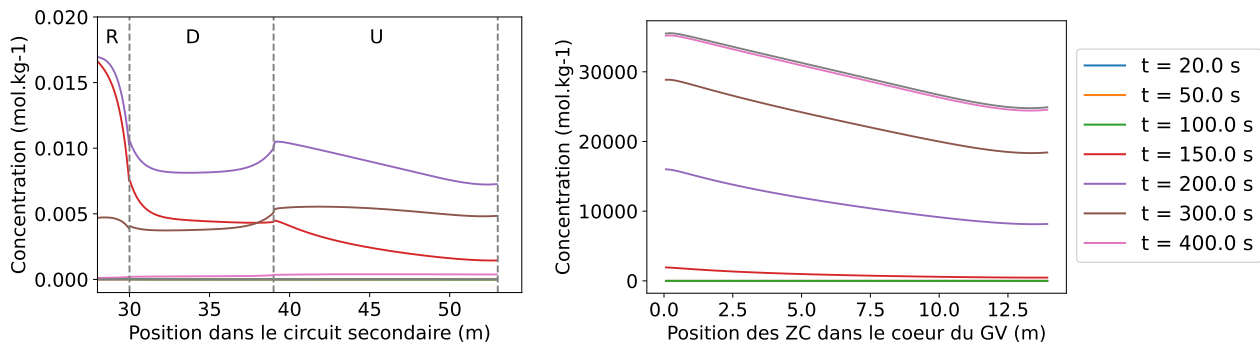


Figure 5.10 – Évolution de la concentration d'une espèce *i* non-volatile au cours du temps dans l'ensemble du circuit secondaire (à gauche) et dans les ZC (à droite) avec prise en compte de la séquestration au bout de 50 s, 100 s, 150 s, 200 s, 300 s et 400 s après l'apport initial unique de l'espèce *i*. Seuls les concentrations au downcomer et au cœur sont affichées (cf. Figure 5.8 pour les courbes en amont du GV)

Après 150 s la quantité totale d'espèce *i* dans la partie libre du circuit diminue d'environ 38 % dans la simulation avec la séquestration, quand à la même durée elle ne diminue que de 1.1 % dans la simulation avec la purge seule. Au bout de 400 s, c'est 99.96 % de la quantité totale d'espèce *i* qui a été séquestrée, soit une échelle de temps environ 50 fois plus rapide que la purge. Ainsi, la séquestration a un impact plus important que la purge dans le circuit secondaire avec les paramètres physico-chimiques appliqués. Le taux de séquestration est influencé par la diffusion numérique comme précisé dans la section 5.1.3, ce qui peut expliquer la grande rapidité observée.

Les concentrations atteintes par l'espèce *i* dans les ZC sont si élevées que l'eau serait réduite au rang de soluté en l'absence de précipitation. Ici, il semble évident que si la chimie était prise en compte, une précipitation massive aurait déjà provoqué la formation de solides au sein des ZC car les limites de solubilité sont dépassées de plusieurs décades. Par exemple pour la magnétite, la solubilité dans les conditions de température appliquées est de 10^{-8} mol.kg⁻¹ à 10^{-7} mol.kg⁻¹ en fonction de la concentration en espèces influant sur le pH [76, 77].

Une simulation sur l'ensemble du circuit avec la convection et la diffusion, la purge et la présence des ZC avec les paramètres précédents est illustrée Figure 5.11.

Ces graphes sont quasiment identiques à ceux obtenus pour la simulation avec le phénomène de séquestration et sans la purge, ce qui confirme les observations précédentes que l'effet de la purge est significatif sur une échelle de temps plus grande que la séquestration.

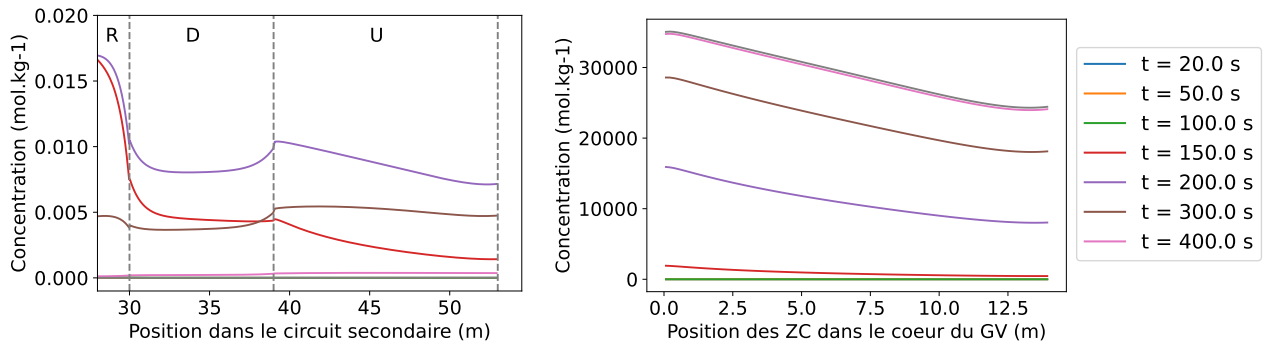


Figure 5.11 – Évolution de la concentration d'une espèce i non-volatile au cours du temps sur l'ensemble du circuit secondaire (à gauche) et dans les ZC (à droite) avec prise en compte de tous les phénomènes au bout de 50 s, 100 s, 150 s, 200 s, 300 s et 400 s après l'apport initial unique de l'espèce i . Seules les concentrations au downcomer et au cœur sont affichées (cf. Figure 5.8 pour les courbes en amont du GV)

5.2.3 . Effet de la diffusion numérique

La Figure 5.12 permet d'observer la différence entre les coefficients de diffusion turbulente appliqués et les estimations du coefficient de diffusion numérique sur l'ensemble du circuit secondaire.

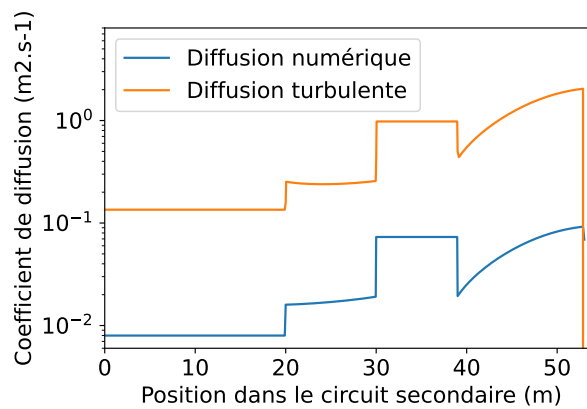


Figure 5.12 – Évolution des coefficients de diffusion numérique et turbulente sur l'ensemble du circuit avec les paramètres de la Table 5.1

Les coefficients de diffusion turbulente sont supérieurs d'un facteur au moins égal à 10 par rapport aux coefficients de diffusion numérique, ce qui permet de négliger l'influence de la diffusion numérique en première approche. Faire croître cet écart nécessite d'augmenter le nombre de mailles du circuit, ce qui augmente également le temps total de simulation à cause de la complexification de la résolution des systèmes linéaires lors des étapes de transport, plus les étapes de chimie lors du couplage.

Concernant la diffusion numérique vers les ZC, avec l'estimation du coefficient de diffusion numérique expression (5.26) et les données de la Table 5.2, le coefficient de diffusion numérique est $D_{num,ZC} \approx u_{ZC} \frac{\Delta x_{ij}}{2} = 1.61 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Il est à noter que cette valeur est plus élevée qu'un coefficient de diffusion classique, mais moins élevée qu'un coefficient de diffusion turbulente dans le contexte du circuit secondaire (cf. chapitre 2 section 2.2.3). L'influence de la diffusion numérique est donc significative, mais n'est pas quantifiée dans ces travaux.

À ce stade la simulation du transport donne des résultats cohérents. Il est donc possible de passer à l'étape suivante, c'est-à-dire le couplage du code de transport à la chimie de PhreeqCEA pour simuler la physico-chimie du circuit secondaire.

5.3 . Couplage du code de transport à PhreeqCEA

Comme pour les étapes de diffusion, les étapes de chimie peuvent être effectuées sur des pas de temps plus longs que ceux de la convection afin de limiter le temps total de la simulation. Un facteur multiplicatif est alors introduit pour les étapes de chimie.

La première étape est une étape de chimie car il n'y a pas d'espèces en phase aqueuse à déplacer dans la déclaration des variables de la simulation. La première étape de chimie consiste donc à se placer à l'équilibre dans l'ensemble des mailles du circuit. Des espèces se retrouvent alors en phase aqueuse par dissolution, et les prochaines étapes de transport permettent de faire migrer les espèces dissoutes par convection et diffusion. Il est également nécessaire de finir par une étape de chimie afin que les résultats au dernier pas de temps soient un état d'équilibre thermodynamique entre les espèces aqueuses et les solides au contact du liquide.

La communication entre le code de transport (développé en Python) et le code de chimie PhreeqCEA se fait par l'intermédiaire d'un fichier *IN* et d'un fichier *CAS* pour le passage du transport à la chimie, et par un fichier *Tableau_Resultats* pour le passage de la chimie au transport (définitions de ces fichiers chapitre 2 section 2.3.2).

Afin de calculer la chimie sur l'ensemble des mailles du circuit, il faut fournir à PhreeqCEA un cas par maille à chaque pas de temps. Plutôt que de créer $N_L + N_{ZC}$ fichiers *IN* et appeler les calculs un par un, ce qui serait très coûteux en temps de calcul, PhreeqCEA permet de créer un unique fichier *IN* contenant des balises vers un autre fichier *CAS* (cf. chapitre 2 section 2.3.2).

Le fichier *IN* est créé dès le lancement du code de chimie-transport et est commun à toutes les étapes de chimie. Un exemple est donné dans l'Encadré 5.2.

Dans cet exemple avec le système chimique Fe – Cu – O – H, les deux seules espèces aqueuses considérées sont le fer et le cuivre sous toutes leurs formes possibles. L'ensemble des espèces solides (bloc **EQUILIBRIUM_PHASES**) de ce système sont représentées. Les données balisées sont ici le nom de la maille <\$Nom>, la température <\$Tc> en °C, les concentrations respectives en espèces aqueuses du cuivre <\$C_Cu> et du fer <\$C_Fe> en mol.kg⁻¹, et les quantités de chaque espèce solide <\$S_Solides> en mol. Un exemple de fichier *CAS* qui peut être appliqué au fichier *IN* précédent est donné dans l'Encadré 5.3, pour un circuit avec les mêmes paramètres physiques, le même maillage et le même pas de temps que dans les simulations du transport section 5.2.

Encadré 5.2 - Fichier *IN* générique des simulations chimie-transport avec balises

```

#--- Parametres pour la convergence des calculs ---#
  KNOBS
  -iterations      1000
  -step_size       5.

#--- Definition du fichier de sortie Tableau_Resultats ---#
  SELECTED_OUTPUT
  -file            Tableau_Resultats
  -high_precision  true
  -simulation      false
  -state           false
  -solution        false
  -distance        false
  -time            false
  -step            false
  -pe              false
  -totals          Cu      Fe
  -equilibrium_phases Cu(s)  Cu2O(s) CuO(s)  CuFe2O4(s)
                    Fe(s)  FeFe2O4(s) Fe2O3(s)
                    Fe(OH)2(s) Fe(OH)3(s)

#--- Phases solides avec <$balises> vers le fichier CAS ---#
  EQUILIBRIUM_PHASES
  Cu(s)          0.0    <$S_Cu(s)>
  Cu2O(s)        0.0    <$S_Cu2O(s)>
  CuO(s)         0.0    <$S_CuO(s)>
  CuFe2O4(s)     0.0    <$S_CuFe2O4(s)>
  Fe(s)          0.0    <$S_Fe(s)>
  FeFe2O4(s)     0.0    <$S_FeFe2O4(s)>
  Fe2O3(s)       0.0    <$S_Fe2O3(s)>
  Fe(OH)2(s)     0.0    <$S_Fe(OH)2(s)>
  Fe(OH)3(s)     0.0    <$S_Fe(OH)3(s)>

#--- Solution avec <$balises> vers le fichier CAS ---#
  SOLUTION        <$Nom>
  temp           <$Tc>
  pH             7      charge
  pe             0
  units          mol/kgw
  Cu             <$C_Cu>
  Fe             <$C_Fe>

  END

```

Encadré 5.3 - Fichier CAS initial des simulations chimie-transport avec balises

```

#--- Identification de chaque colonne par une balise ---#
<$Nom>          <$Tc>    <$S_Cu(s)>      <$S_Cu20(s)>    <$S_FeFe204(s)>

#--- Caractéristiques de chaque maille ---#
#--- Condenseur ---#
Maille_0        25.0    1.596           1.596           0.0
Maille_1        25.0    1.596           1.596           0.0
~
Maille_198      25.0    1.596           1.596           0.0
Maille_199      25.0    1.596           1.596           0.0

#--- Réchauffeur ---#
Maille_200      26.0    0.0             0.0             25.55
Maille_201      27.0    0.0             0.0             25.55
~
Maille_398      224.0   0.0             0.0             30.49
Maille_399      225.0   0.0             0.0             30.54

#--- Downcomer ---#
Maille_400      260.0   0.0             0.0             36.10
Maille_401      260.0   0.0             0.0             36.10
~
Maille_598      260.0   0.0             0.0             36.10
Maille_599      260.0   0.0             0.0             36.10

#--- Coeur du générateur de vapeur ---#
Maille_600      275.0   0.0             0.0             1.352
Maille_601      275.0   0.0             0.0             1.414
~
Maille_698      275.0   0.0             0.0             9.648
Maille_699      275.0   0.0             0.0             9.702

#--- Zones confinées ---#
MailleZC_600    285.0   0.0             0.0             30.00
MailleZC_601    285.0   0.0             0.0             30.00
~
MailleZC_698    285.0   0.0             0.0             30.00
MailleZC_699    285.0   0.0             0.0             30.00

```

Ce fichier possède une ligne d'information par maille qui fournit les données nécessaires au calcul de la chimie pour une maille spécifique. L'exemple montré dans l'encadré est spécifique à un cas initial dans lequel les espèces solides sont au contact d'une eau pure (cas idéal d'un démarrage de réacteur). Dans l'exemple, les grandeurs nulles dans l'intégralité du circuit ne sont pas affichées pour conserver la lisibilité du fichier. Le circuit simulé est représenté suivant les conditions physico-chimiques discutées dans la section précédente. Il possède un condenseur en cuivre métallique en équilibre avec l'oxyde $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ (d'où la présence simultanée de $\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ dans les mailles du condenseur), et le reste du circuit est couvert de magnétite pour simuler la surface oxydée des aciers et des dépôts sur les tubes du GV. Pour que les quantités d'espèces solides ne manquent pas⁹, un total de 1000 mol des espèces solides mentionnées précédemment est introduit dans chaque maille du condenseur, du réchauffeur et du GV. Pour les ZC, bien plus petites, il s'agit de 0.01 mol qui sont introduits dans chaque maille. Les quantités affichées dans le fichier sont bien différentes des quantités introduites car la masse de fluide dans chaque maille est normalisée à 1 kg d'eau. Ainsi, la quantité de solide dans chaque maille est modifiée pendant l'appel au code de chimie pour garder la proportionnalité entre masse de fluide et masse de solide¹⁰.

Les fichiers de sortie, *Tableau_Resultats* et *OUT*, sont de la même forme que les fichiers trouvés respectivement chapitre 2 section 2.3.2 et en annexe D.

Le couplage de PhreeqCEA avec le code de transport en utilisant les paramètres des Tables 5.1 et 5.2 et une purge à 1 % du débit dans le GV permet d'obtenir les évolutions des concentrations au cours du temps présentées dans la Figure 5.13.

Les concentrations en $\text{Cu}_{(a)}$ et $\text{Fe}_{(a)}$ sont constantes respectivement dans le condenseur et dans les réchauffeurs jusqu'au cœur du GV à partir de la première courbe à 20 s car il s'agit d'un équilibre avec la réserve illimitée de solides. L'effet de la température sur la solubilité de la magnétite est visible dans le réchauffeur, où la forme de cloche (très aplatie à cause de l'échelle logarithmique) confirme les observations faites au chapitre 1 section 1.3.1 comme quoi la solubilité de cet oxyde augmente avec la température jusqu'à un maximum autour de 100 °C ou 150 °C, puis diminue. Le fer dissout est présent en quantités extrêmement faibles ($< 10^{-11} \text{ mol.kg}^{-1}$) dans le condenseur car la convection l'entraîne vers le GV et seule la diffusion du réchauffeur vers le condenseur permet son acheminement dans ce composant. La concentration en phase aqueuse dans le circuit et les ZC atteint un état stationnaire entre 100 s et 150 s car les courbes à des temps supérieurs ou égaux à 150 s sont confondues. Les concentrations dans les ZC sont à l'équilibre avec les solides car il y a un apport continu de matière. Elles sont supérieures d'un facteur 100 par rapport aux concentrations dans le cœur pour le cuivre (surconcentration attendue avec la séquestration), et environ égales pour le fer (surconcentration avec la séquestration mais équilibre dans le cœur et dans les ZC avec la magnétite avec seulement 10 °C d'écart). L'état stationnaire est atteint entre 100 s et 150 s, c'est donc le temps maximal que devrait mettre le circuit pour revenir à un régime permanent après une perturbation ponctuelle (dissolution ponctuelle d'un solide, entrée de $\text{O}_{2(g)}$, déséquestration, etc.) qui le ferait passer en régime transitoire.

9. L'excès d'espèces solides est nécessaire afin que l'équilibre avec la solution aqueuse soit toujours possible quel que soit le temps total sur lequel le fonctionnement est simulé.

10. Les concentrations, contrairement aux quantités de solides, ne doivent pas être modifiées car il s'agit d'une grandeur intensive donc indépendante de la masse ou du volume de fluide considéré.

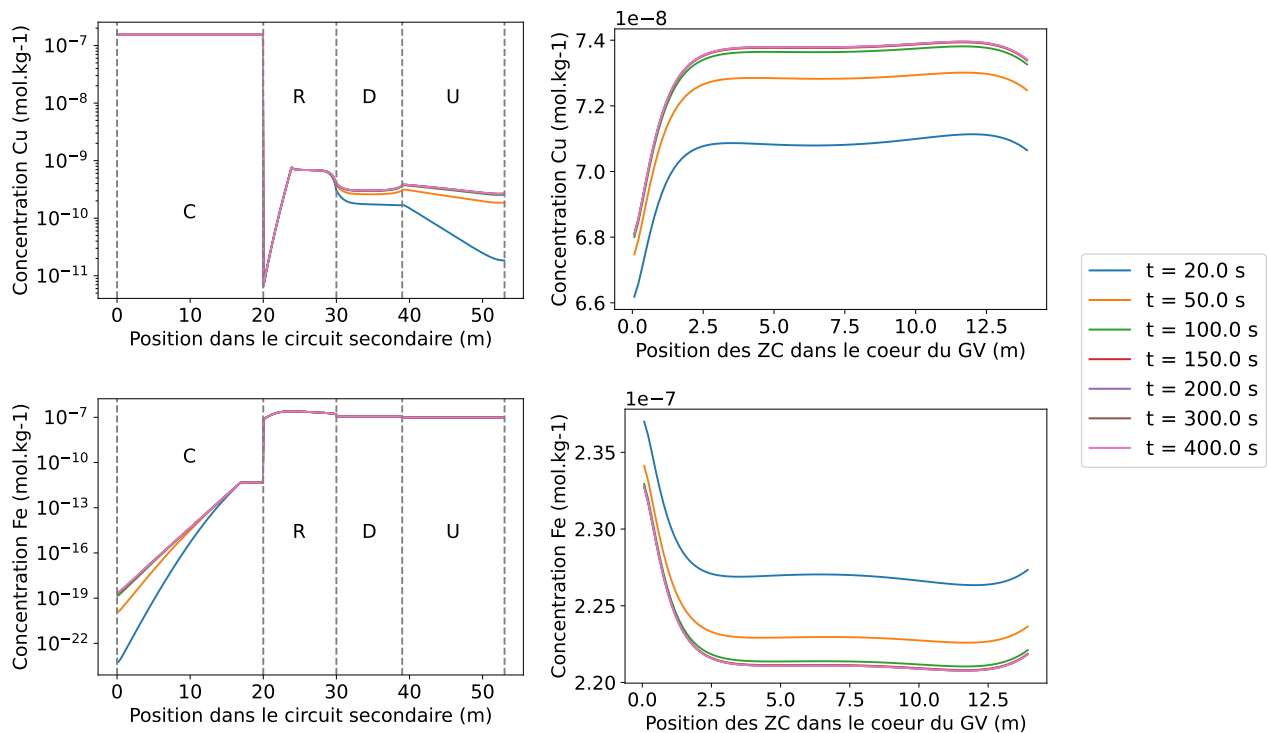


Figure 5.13 – Évolutions des concentrations totales en cuivre (en haut) et en fer (en bas) dans l'ensemble du circuit (à gauche) et dans les ZC (à droite)

Les évolutions des quantités de solides dans chaque maille de l'ensemble du circuit sont affichées dans la Figure 5.14. Les quantités de solides ne peuvent pas atteindre un régime permanent car l'équilibre mis en place par la chimie entre la phase aqueuse et les solides est déplacé à chaque pas de temps par l'étape de transport. Un état pseudo-stationnaire peut cependant être atteint lorsque les quantités de solides dissoutes ou précipitées sont constantes à chaque pas de temps. C'est ce qui est le cas ici car les courbes suivent une évolution continue au cours du temps.

Il est observé que du cuivre métallique précipite significativement hors du condenseur au début du réchauffeur et dans les ZC. La chute de concentration du cuivre en solution au début du réchauffeur est due à cette précipitation. Le $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ ne précipite nulle part dans le circuit et ne fait que se dissoudre au niveau du condenseur. Il s'agit de la source majoritaire du cuivre transporté en aval de ce composant. Aux températures supérieures à 250°C (downcomer et cœur du GV), la magnétite réagit de façon significative pour donner de l'hématite (perte d'environ 0.3 mol à 2 mol de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ pour former 0.5 mol à 3 mol de $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ dans chaque maille du cœur). Ce phénomène n'est pas uniquement lié à l'augmentation de température car la formation d'hématite n'est pas observée dans les ZC qui sont à plus haute température que le downcomer et le cœur du GV. Il est causé par le fait que le potentiel d'oxydoréduction fixé pour les simulations soit hors-équilibre de stabilité de la magnétite, et qu'il n'y ait pas de conservation du nouveau potentiel entre 2 pas de temps de chimie. En effet, cette conservation n'a pas pu être implémentée avant la fin des travaux par manque de temps, mais est une perspective d'amélioration. Les résultats obtenus dans la simulation présentée permettent de souligner la nécessité de conserver le potentiel entre 2 pas de

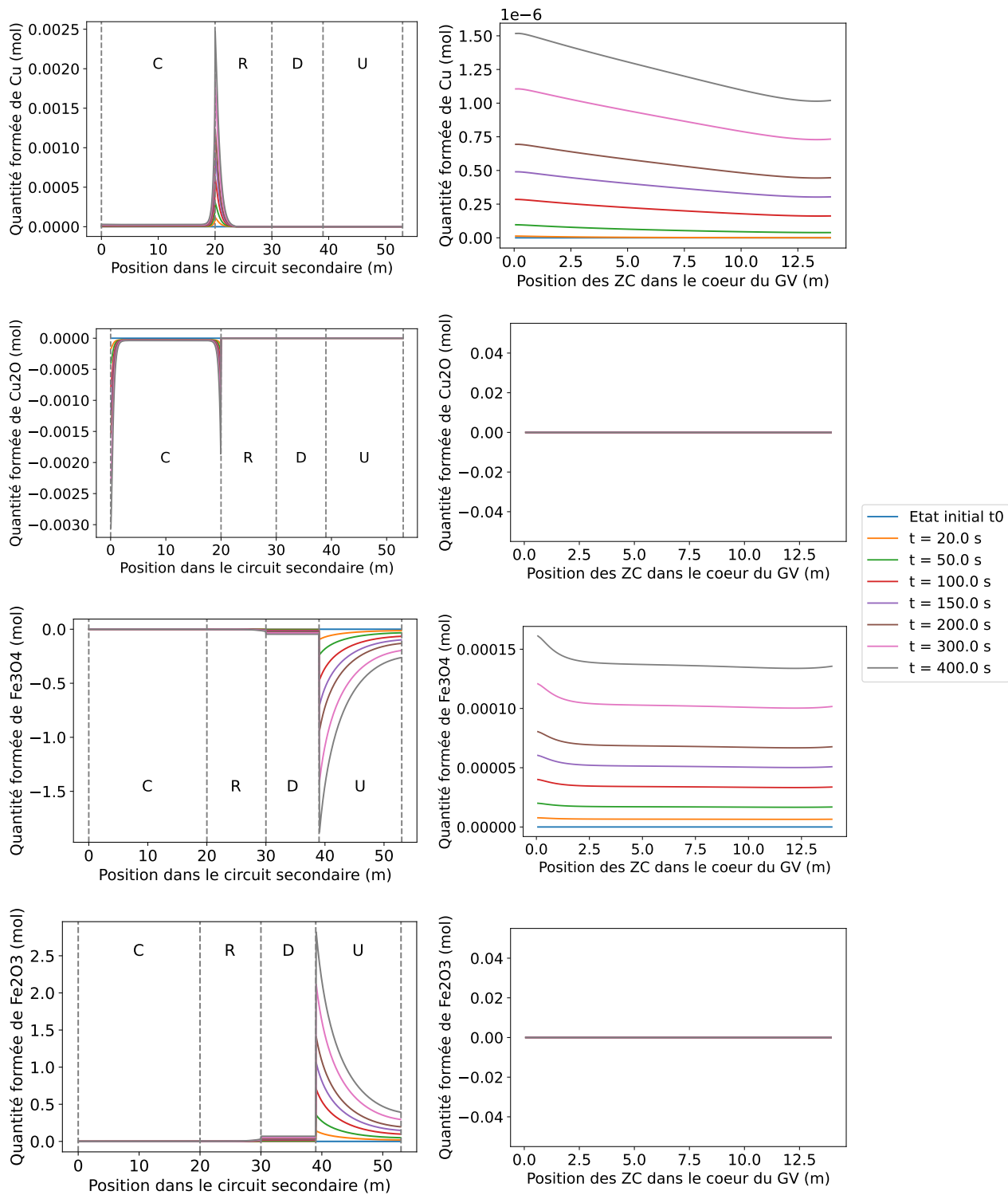


Figure 5.14 – Évolutions des quantités de $\text{Cu}_{(s)}$ (en haut), $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ (milieu-haut), $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ (milieu-bas) et $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ (en bas) formées (>0) ou dissoutes (<0) dans chaque maille de l'ensemble du circuit (à gauche) et des ZC (à droite)

temps de chimie. L'apparition d'hématite aurait dû être le produit d'une réaction d'oxydoréduction avec le cuivre dissout ce qui n'est pas le cas ici (absence de cuivre métallique dans le cœur du GV).

Les résultats de la simulation montrent que les espèces retrouvées dans les ZC sont cohérentes avec les espèces attendues selon l'étude bibliographique du chapitre 1 et l'étude expérimentale du chapitre 4. Après quelques minutes seulement du cuivre métallique s'est formé au niveau des ZC.

Le couplage entre le transport et la chimie est fonctionnel. La base de données BD-CEA contient les espèces observées dans la littérature sur l'ensemble du circuit secondaire pour le système Fe – Cu – O – H. Le code peut donc être utilisé pour les simulations d'un circuit de REP 900 MWe avec les paramètres physico-chimiques adéquats. Pour ajouter l'effet de polluants et de la chimie AVT des réacteurs, il est nécessaire d'élargir les données à des systèmes chimiques plus complexes. Pour ce faire, il faut appliquer le processus de mise en cohérence aux données de ces systèmes et prendre en compte les espèces observées dans les expériences menées dans les conditions des ZC, ce qui se traduit par l'introduction de ces espèces et de leurs données associées dans la base de données BD-CEA.

Conclusions et perspectives

Cette étude s'inscrit dans le domaine du circuit secondaire des REP, où les réactions telles que la dissolution/précipitation et l'oxydoréduction des matériaux et produits de corrosion jouent un rôle décisif sur l'intégrité du circuit. Les conditionnements chimiques successifs depuis les premiers REP ont visé à limiter ces phénomènes par l'implémentation de conditions favorisant l'apparition d'espèces protectrices ou peu corrosives vis-à-vis des alliages et aciers présents dans le circuit. Cependant le phénomène de séquestration dans le GV provoque la formation de zones où la concentration en espèces non-volatiles présentes dans le fluide peuvent atteindre 10^6 fois celles dans le cœur du GV, et ce en dépit d'un conditionnement chimique adapté au reste du circuit. Les produits de corrosion transportés depuis le condenseur jusqu'au GV font partie des espèces non-volatiles pouvant s'y concentrer et précipiter dans ces conditions. La modélisation du comportement physico-chimique des polluants dans l'intégralité du circuit nécessite donc la prise en compte du transport de matière dans la partie liquide. Le cuivre, autrefois élément majeur constitutif de nombreux condenseurs des centrales, a depuis longtemps été identifié comme néfaste pour l'intégrité des matériaux et l'environnement par les exploitants de centrales mais est toujours présent en quantités non négligeables dans les circuits secondaire.

Un des travaux importants de cette étude est la création d'une modélisation de l'ensemble du circuit secondaire. Dans l'optique de produire une modélisation facilement utilisable, exploitable et modulaire, le circuit est simplifié suivant une géométrie unidimensionnelle. Les paramètres à prendre en compte et leurs évolutions dans l'ensemble des composants du circuit sont déduits de lois d'évolutions issues de la littérature ou de simulations numériques d'un code de thermohydraulique reconnu à l'international, CATHARE. La vitesse est calculée à partir du débit du fluide selon une hypothèse de géométrie cylindrique pour l'ensemble du circuit. Une décorrélation de la vitesse du liquide et de la vapeur est effectuée dans le GV afin de respecter la conservation du débit. La vitesse dans le circuit est très élevée, donc l'écoulement est turbulent. Ainsi un coefficient de diffusion turbulent est introduit, majoritaire par rapport aux autres modes de diffusion (moléculaire et dispersion). Enfin le transfert d'espèces vers les zones confinées du GV est modélisé suivant une convection de fluide induite par la dépression provoquée par l'évaporation de l'eau dans les zones confinées. Le calcul de la chimie est confié au code PhreeqCEA, une adaptation pour les hautes températures du code de géochimie PhreeqC. La confrontation des modèles du coefficient d'activité des espèces aqueuses et de l'activité de l'eau de ce code à des modèles de la littérature permet de conclure que les modèles inclus dans PhreeqCEA (Debye-Hückel pour les coefficients d'activité et Raoult pour l'activité de l'eau) sont adaptés pour les espèces d'intérêt dans le contexte du circuit secondaire. Les données d'entrée du modèle sont classées en deux catégories : les données connues et fixes, et les données ajustables. Les premières regroupent la température, la pression, le débit massique, le taux de vide, la longueur et le rayon de chaque composant (dans l'approximation cylindrique). Les deuxièmes sont constituées des espèces stables du système, des constantes de réaction associées et des données relatives aux zones confinées (rayon, densité surfacique...).

Le deuxième point à souligner de cette étude est l'obtention d'un nouveau jeu de données thermodynamiques pour les systèmes Na – O – H et Cu – O – H dans une base de données qui peut être utilisée par PhreeqCEA. Ces données sont nécessaires à la détermination des espèces stables dans des conditions données et de leurs constantes de réaction associées. Le processus de vérification confirme que les données obtenues permettent de reproduire les résultats expérimentaux de la littérature. En revanche l'étape de validation par réalisation d'une expérience indépendante a mis en évidence que les données du cuivre métallique issues de la littérature sous-estiment de plusieurs ordres de grandeur la solubilité réelle dans des conditions de température et de potentiel d'oxydoréduction fixés. Un travail supplémentaire doit être fait pour modifier le jeu de données en conséquence. Les systèmes du fer et du phosphore ont été mis en cohérence préalablement à ces travaux, donc la base de données BD-CEA utilisée permet de calculer les espèces stables dans la majorité des conditions physico-chimiques du circuit secondaire, tout en restant vigilant sur les données du cuivre métallique.

La détermination des espèces stables pour les systèmes (Ni–)Fe – Na – P – O – H, Cu – Na – P – O – H et (Ni–)Fe – Cu – Na – P – O – H dans les conditions physico-chimiques des ZC des GV constitue le troisième résultat majeur de ces travaux. Le cuivre a un effet oxydant dans les conditions physico-chimiques du GV en présence d'oxyde de fer. La magnétite dont les dépôts sont constitués à plus de 85 % dans le GV est oxydée en hématite ou en SIHP selon les concentrations atteintes et le degré d'oxydation initial du cuivre lors du contact avec la magnétite. Cette oxydation entraîne une fragilisation du dépôt protecteur des matériaux, ce qui peut provoquer une reprise de la corrosion par perméabilité du dépôt. La comparaison de ces résultats expérimentaux à des calculs de spéciation par PhreeqCEA permet de valider dans l'ensemble les données de la base BD-CEA constituée précédemment, mais également d'identifier une espèce manquante : le SIHP ($\text{Na}_{4.55}\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\text{H}_{0.45}\text{O}_{(s)}$). Son ajout dans la base de données lors des futures applications du processus de mise en cohérence est une piste d'amélioration pour mieux décrire la chimie à haute température dans le circuit secondaire. L'absence d'espèces cuivre-phosphore permet de confirmer que les espèces solides du système Cu – P – O – H ne sont pas stables dans l'ensemble des conditions du circuit secondaire (en partie libre et dans les zones confinées).

Le quatrième et dernier résultat important de cette thèse est la constitution d'une simulation numérique du transport et de la chimie du circuit secondaire à partir de la modélisation du circuit et des données thermodynamiques et expérimentales recueillies. Les équations du transport sont discrétisées en espace suivant la méthode des volumes finis et en temps selon les schémas d'Euler explicite et implicite. Les conditions CFL de stabilité des schémas numériques sont discutées, et le schéma le plus stable (Euler implicite) est codé en langage Python. La simulation du transport seul permet d'observer que la séquestration est un puits de matière plus important que la purge. Le couplage du transport avec le code de chimie PhreeqCEA est illustré avec le cuivre et le fer comme seuls éléments en plus de l'eau (système Fe – Cu – O – H). La simulation couplée permet de prendre en compte l'origine des pollutions non-volatiles causant le colmatage et l'encrassement des tubes du GV, ce qui comble une des lacunes de la littérature sur le sujet.

Les limites et perspectives de cette étude sont nombreuses sur chacun des résultats obtenus.

Sur la modélisation, dans un premier temps, augmenter la complexité de certains composants ou zones des composants tout en gardant une réponse globale unidimensionnelle permettrait une meilleure compréhension des phénomènes locaux par rapport au reste du circuit. Par exemple, la distinction entre branche chaude et branche froide a une influence sur le taux de vide et le coefficient de transfert thermique à la surface des tubes dans le GV. Une description en 1D plus avancée des ZC, au lieu de 0D comme dans ces travaux, permettrait de connaître plus précisément la répartition des espèces dans les ZC et donc la croissance du dépôt en surface des tubes. De plus, la réactivité en partie vapeur du circuit n'est pas considérée. En effet, ce composant peut être corrodé par la vapeur qui y circule lorsque des espèces autres que l'eau sont évaporées (amines du conditionnement chimiques comme l'ammoniaque, l'ETA, la morpholine ou l'hydrazine). La prise en compte d'espèces volatiles et d'une boucle de recirculation complète du fluide sur l'ensemble du circuit nécessite l'ajout d'un nœud de calcul pour le conduit vapeur entre le GV et le condenseur.

Ce point particulier amène à la seconde limitation majeure de ces travaux, qui est l'hypothèse de négliger les espèces volatiles dans les espèces pouvant réagir et former des composés solides avec les matériaux du circuit. Certains composés (le cuivre notamment) ont une solubilité plus élevée en présence des amines du conditionnement chimique des REP électrogènes, ce qui pourrait modifier la répartition ou les quantités dissolues/précipitées à travers le circuit. La base de données chimiques est incomplète et il y manque ces espèces volatiles, mais aussi certaines espèces issues des produits de corrosion comme le SIHP, qui doivent suivre le processus de mise en cohérence et être ajoutées. L'expérience de validation des données du système Cu – O – H a également permis de mettre en évidence un biais de la littérature concernant la solubilité du cuivre métallique. Des montages expérimentaux complexes capables de mesurer la solubilité du cuivre métallique à haute température doivent être utilisés pour obtenir des mesures fiables : de tels montages impliquent un maintien de la température très proche du prélèvement ou une injection d'acide à haute température et pression pour empêcher la précipitation du cuivre à la sortie du four. Ces mesures permettront de déduire et valider un nouveau jeu de données thermodynamiques capable de décrire le comportement du cuivre métallique dans les conditions appliquées. Une des perspectives de ce travail est d'obtenir un jeu de données mises en cohérence pour le système chimique complet Fe – Cu – Ni – Cr – N – Na – P – O – H (inclusion des éléments principaux des matériaux en présence dans le circuit, et du conditionnement chimique avec certains polluants).

Enfin, les simulations sont limitées par la géométrie approximative considérée pour les composants (approximation cylindrique, longueurs pas forcément représentatives de la réalité). Les quelques cas considérés et discutés dans le couplage de la chimie et du transport ne considèrent pas la présence de polluants ou de conditionnement chimique dans le circuit. La conservation du potentiel d'oxydoréduction entre deux étapes de chimie et l'exploration d'états transitoires (introduction d'oxygène au condenseur, libération de polluants au condenseur, réchauffeur ou GV) n'ont pas pu être effectués par manque de temps. La première est essentielle à implémenter en perspective de ces travaux, et les états transitoires seront utiles à poursuivre pour la compréhension de l'ensemble des phénomènes physico-chimiques pouvant avoir lieu dans le circuit secondaire d'un REP.

A - Modèles d'activités de la littérature

A.1 . Modèles de coefficients d'activité

Dans chacun des modèles présentés ci-dessous, les coefficients d'activité calculés sont attribués à la fois au(x) cation(s) et à(aux) l'anion(s) du sel. Le modèle de Debye-Hückel [219] (expression originale (A.1)) est un modèle semi-empirique qui décrit des comportements idéaux liés à l'électrostatique des solutés.

$$\log(\gamma_{\pm}) = -\frac{A_{\gamma}|z_{+}z_{-}| \sqrt{\lambda}}{1 + B_{\gamma} \dot{a}_{\pm} \sqrt{\lambda}} \quad (\text{A.1})$$

Le terme γ_{\pm} est le coefficient d'activité de chaque ion du sel considéré. Les coefficients du modèle A_{γ} et B_{γ} dépendent uniquement de la température, leurs expressions sont données dans les formules (A.2) et (A.3), avec e la charge élémentaire, ρ la masse volumique de l'eau et ϵ la permittivité relative de l'eau. \dot{a}_{\pm} est un paramètre spécifique aux ions, ajusté à partir de l'activité moyenne du sel NaCl¹.

$$A_{\gamma}(T) = \frac{\sqrt{2\pi N_A \rho} e^3}{2.302585 (\sqrt{10\epsilon k_B T})^3} \quad (\text{A.2})$$

$$B_{\gamma}(T) = \sqrt{\frac{8\pi N_A \rho e^3}{1000\epsilon k_B T}} \quad (\text{A.3})$$

Ce modèle est général, et peut être utilisé pour $\lambda < 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$, force au-delà de laquelle il s'écarte significativement de la réalité pour la plupart des sels. Il a l'avantage d'être exprimé sur l'ensemble du domaine de température *via* les coefficients de Debye-Hückel.

Le modèle de Davies est utilisé par PhreeqCEA pour les espèces chargées, et considère le sel dissous comme l'unique source d'interactions électrostatiques [220]. Ainsi, il ajoute au modèle de Debye-Hückel un terme dépendant de la force ionique de la solution et de $0.2A_{\gamma}|z_{+}z_{-}|$ (PhreeqCEA utilise $0.3A_{\gamma}|z_{+}z_{-}|$), selon la formule (A.4).

$$\log(\gamma_{\pm}) = -\frac{A_{\gamma}|z_{+}z_{-}| \sqrt{\lambda}}{1 + B_{\gamma} \dot{a}_{\pm} \sqrt{\lambda}} + 0.2A_{\gamma}|z_{+}z_{-}| \lambda \quad (\text{A.4})$$

Ce modèle permet de calculer le coefficient d'activité pour $\lambda < 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$, mais n'est pas adapté pour les espèces non chargées, par exemple $\text{Cu}(\text{OH})_{2(a)}$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$, pour lesquelles $\log(\gamma_{\pm}) = 0$ serait obtenu. En effet, un coefficient $\gamma_{\pm} = 1$ quelle que soit la concentration n'est pas représentatif des interactions réelles en solution.

Le modèle de Debye-Hückel "étendu" est utilisé par PhreeqCEA pour les espèces non chargées, et peut aussi être utilisé pour les espèces chargées. Il s'agit d'ajouter de la même

1. Les variations de \dot{a}_{\pm} en fonction de l'espèce n'influencent pas significativement le coefficient d'activité. Il a donc été ajusté sur NaCl, qui est une espèce bien connue et étudiée dans la littérature.

façon que pour le modèle de Davies un terme supplémentaire Γ au modèle de Debye-Hückel, mais cette fois indépendant de la charge pour les espèces non chargées. L'expression de ce modèle étendu est donnée expression (A.5), avec Γ qui dépend de l'espèce considérée.

$$\log(\gamma_{\pm}) = -\frac{A_{\gamma}|z_+z_-|\sqrt{\lambda}}{1 + B_{\gamma}\dot{a}_{\pm}\sqrt{\lambda}} + \Gamma\lambda \quad (\text{A.5})$$

Des modèles pouvant être étendus à des concentrations plus élevées existent. Ils sont plus complexes et spécifiques à chaque espèce dont ils décrivent le coefficient d'activité. Les trois modèles présentés ci-après peuvent être utilisés pour une molalité jusqu'à 6 mol.kg⁻¹, voire 10 mol.kg⁻¹.

Un modèle issu de la SIT proposée par Brönsted [221] est basé sur le modèle de Debye-Hückel et développé par Scatchard [222]. La relation principale de ce modèle est donnée par la formule (A.6).

$$\log(\gamma_{\pm}) = -\frac{A_{\gamma}|z_+z_-|\sqrt{\lambda}}{1 + B_{\gamma}\dot{a}_{\pm}\sqrt{\lambda}} + \sum_j \Gamma_{\pm,j}\lambda \quad (\text{A.6})$$

Il y ajoute les coefficients d'interactions entre ions $\Gamma_{\pm,j}$ (similaire au modèle de Debye-Hückel étendu utilisé par PhreeQC), qui sont utilisés comme des termes correctifs du modèle de Debye-Hückel quand les concentrations sont élevées, avec j les différentes paires ioniques de même signe. Le problème de ce modèle est de déterminer ces coefficients $\Gamma_{\pm,j}$, qui ne sont pas disponibles dans la littérature pour les espèces d'intérêt de cette étude.

Le logiciel MULTEQ² utilise un modèle spécifiquement adapté aux hautes températures (150 °C à 335 °C) [223]. Ce modèle est une extension du modèle de Debye-Hückel avec des expressions empiriques proposée par Meissner [224] pour permettre son utilisation à haute température. Les coefficients sont ajustés sur le sel NaCl mais peuvent s'étendre à une large variété d'électrolytes ioniques (H₂SO₄ et H₃PO₄ par exemple) pour des concentrations jusqu'à 0.1 mol.kg⁻¹. Les expressions du coefficient d'activité selon le modèle de Meissner et des coefficients empiriques associés sont présentées formules (A.7) à (A.10), avec $\theta = 1 - \frac{T}{T^*}$.

$$\log(\gamma_{\pm}) = -\frac{A_{\gamma}|z_+z_-|\sqrt{\lambda}}{1 + B_{\pm}^M\sqrt{\lambda}} + \log\left(1 + C_{\pm}^M(1 + 0.1\lambda)^{\delta_{\pm}^M} - C_{\pm}^M\right) \quad (\text{A.7})$$

$$B_{\pm}^M = 1 + 0.055 \delta_{\pm}^M \exp(-0.023 \lambda^3) \quad (\text{A.8})$$

$$C_{\pm}^M = 0.75 - 0.065 \delta_{\pm}^M \quad (\text{A.9})$$

$$\delta_{\pm}^M(T) = 2.95869 - 3.21502 \times 10^{-3} \theta - 1.7233 \times 10^{-5} \theta^2 \quad (\text{A.10})$$

Le modèle de Bromley [225] est un modèle empirique basé sur celui de Debye-Hückel. L'équation principale de ce modèle est l'expression (A.11).

2. Logiciel de simulation développé par l'Electric Power Research Institute (EPRI) pour calculer la composition, le pH et le potentiel électrochimique de solutions aqueuses à haute température et pression.

$$\log(\gamma_{\pm}) = -\frac{A_{\gamma}|z_+z_-|\sqrt{\lambda}}{1 + \sqrt{\lambda}} + \frac{(0.06 + 0.6 B_{\pm}^B)|z_+z_-|\lambda}{\left(1 + \frac{1.5\lambda}{|z_+z_-|}\right)^2} + B_{\pm}^B\lambda \quad (\text{A.11})$$

L'inhomogénéité apparente de certains termes de la formule (par exemple $(1 + \sqrt{\lambda})$ ou $\left(1 + \frac{1.5\lambda}{|z_+z_-|}\right)$) n'est pas discutée par l'auteur dans l'article dont elle est issue. Des coefficients multiplicateurs égaux à 1 d'unités adéquates sont probablement implicites afin de respecter l'homogénéité, il faut donc utiliser ce modèle avec prudence. Les unités des grandeurs sont exprimées dans le SI. Le coefficient de Bromley B_{\pm}^B est propre aux ions considérés selon la formule (A.12), avec B_+^B et δ_+^B des coefficients spécifiques au cation et B_-^B et δ_-^B des coefficients spécifiques à l'anion.

$$B_{\pm}^B = B_+^B + B_-^B + \delta_+^B\delta_-^B \quad (\text{A.12})$$

Une table des coefficients de quelques ions est donnée Table A.1. La valeur de $B_{\text{Na}^+}^B$ est fixée à 0 et celle de $\delta_{\text{OH}^-}^B$ est fixée à -1 par l'auteur. Il y a dans l'article de présentation de ce modèle une absence notable de plusieurs espèces, par exemple Cu^+ ou Fe^{3+} , et l'ensemble des espèces hydratées.

Table A.1 – Coefficients de Bromley à 25 °C d'espèces potentiellement présentes dans le circuit secondaire [225]

Cation	B_+^B	δ_+^B	Anion	B_-^B	δ_-^B
H^+	0.0875	0.103	H_2PO_4^-	-0.052	0.20
Na^+	0	0.028	HPO_4^{2-}	-0.010	-0.57
Fe^{2+}	0.046	0.21	PO_4^{3-}	0.024	0.70
Cu^{2+}	0.022	0.30	OH^-	0.076	-1.0
Ni^{2+}	0.054	0.21	Cl^-	0.0643	-0.067
Zn^{2+}	0.101	0.09			
Cr^{3+}	0.066	0.15			
Al^{3+}	0.052	0.12			

Un autre modèle basé sur la théorie de Debye-Hückel est celui de Pitzer [226, 227]. L'expression du coefficient d'activité est donnée formule (A.13).

$$\ln(\gamma_{\pm}) = |z_+z_-|f_{\gamma}^P + 2[i]\frac{\nu_+\nu_-}{\nu}B_{\gamma,\pm}^P + 3[i]^2\frac{(\nu_+\nu_-)^{3/2}}{\nu}C_{\pm}^P \quad (\text{A.13})$$

Dans cette équation, $[i]$ est la molalité du sel. Les termes f_{γ}^P , $B_{\gamma,\pm}^P$ (deuxième coefficient du Viriel) et C_{\pm}^P (troisième coefficient du Viriel) sont des coefficients du modèle. Les expressions de f_{γ}^P et $B_{\gamma,\pm}^P$ sont données formules (A.14) et (A.15).

$$f_{\gamma}^P = -\frac{2.302585A_{\gamma}}{3} \left(\frac{\sqrt{\lambda}}{1 + \Gamma_2^P\sqrt{\lambda}} + \frac{2\ln(1 + \sqrt{\lambda})}{\Gamma_2^P} \right) \quad (\text{A.14})$$

$$B_{\gamma,\pm}^P = 2\beta_{\pm}^{P(0)} + \frac{2\beta_{\pm}^{P(1)}}{\Gamma_1^{P2}\lambda} \left(1 - \left(1 + \Gamma_1^P \sqrt{\lambda} - \frac{\Gamma_1^{P2}\lambda}{2} \right) \exp(-\Gamma_1^P \sqrt{\lambda}) \right) \quad (\text{A.15})$$

Dans ce modèle, le coefficient de Debye-Hückel A_γ est multiplié par un facteur $\frac{2.302585}{3}$. De nouveau, des coefficients multiplicateurs égaux à 1 d'unités adéquates sont probablement implicites afin de respecter l'homogénéité. Les coefficients de Pitzer $\beta_{\pm}^{P(0)}$, $\beta_{\pm}^{P(1)}$ et C_{\pm}^P sont propres à chaque sel. Pour tous les sels³, les constantes Γ_1^P et Γ_2^P sont égales à $2.0 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ et $1.2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$. Les coefficients ν_+ , ν_- , ν et $[i]$ correspondent respectivement au nombre de cations, au nombre d'anions, au nombre total d'ions dans le sel ($\nu = \nu_+ + \nu_-$), et à la molalité du sel. La Table A.2 donne les coefficients pour quelques sels. Les molalités maximales auxquelles ces coefficients peuvent être utilisés sont également indiquées.

Table A.2 – Coefficients de Pitzer à 25 °C de sels potentiellement présents dans le circuit secondaire [227]

Sel	$\beta_{\pm}^{P(0)}$	$\beta_{\pm}^{P(1)}$	C_{\pm}^P	Max $[i]$ (mol.kg ⁻¹)
NaOH	0.0864	0.253	0.0044	6
NaH ₂ PO ₄	-0.0533	0.0396	0.00795	6
Na ₂ HPO ₄	-0.0777	1.954	0.0294	1
Na ₃ PO ₄	0.2672	5.777	-0.0515	0.7

La différence majeure entre le modèle de Bromley et celui de Pitzer est la facilité d'utilisation. En effet, les coefficients spécifiques du modèle de Bromley sont attribués à chaque ion, alors qu'ils sont attribués à chaque sel dans le modèle de Pitzer. Le premier permet ainsi de faire des calculs pour n'importe quel sel à partir du moment où les coefficients des espèces qui le composent sont connus, alors que pour le deuxième il faut avoir des valeurs spécifiques au sel.

Puisque $|z_+z_-| = 0$ pour les espèces non chargées, les modèles de Debye-Hückel, Bromley et Pitzer correspondent à un coefficient d'activité égal à 1 quelle que soit la force ionique ou la concentration en espèces non chargées. Ces modèles ne sont donc pas adaptés pour décrire les coefficients d'activité d'espèces neutres. Ainsi, seuls les modèles de Davies et SIT permettent de calculer un coefficient d'activité non nul car l'expression (A.16), dite de Stechenov, est obtenue quand $|z_+z_-|$ est nul. Lorsqu'une espèce neutre est considérée, Γ_j est toujours supposé égal à $0.1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ [155].

$$\log(\gamma_j) = \Gamma_j \lambda \quad (\text{A.16})$$

L'ensemble de ces modèles est applicable sur une grande plage de températures à condition que les coefficients soient adaptés aux intervalles de température visés. Le coefficient

3. Sauf ceux en configuration stœchiométrique 2 : 2, mais ils n'existent pas dans le contexte du circuit secondaire. Les exemples de Pytkowicz [228] sur ces sels sont majoritairement des sulfates de configuration XSO₄, avec X un cation métallique.

de Bromley B_{\pm}^B suit une expression d'évolution avec la température selon une des deux formules (A.17) possibles⁴.

$$\begin{aligned} B_{\pm}^B &= B_0 \ln \left(\frac{T - 243}{T} \right) + B_1/T + B_2 + B_3 \ln(T) \\ B_{\pm}^B &= \frac{B_0}{T - 230} + B_1/T + B_2 + B_3 \ln(T) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Les coefficients de Pitzer $\beta_{\pm}^{P(0)}$, $\beta_{\pm}^{P(1)}$ et C_{\pm}^P possèdent également des expressions spécifiques à un sel (cf. expression générale (A.18) applicable pour un coefficient X_{\pm}^P) [165, 229] permettant de les calculer sur des intervalles de température élargis⁵, avec les B_i des constantes spécifiques à chaque sel.

$$X^P(T) = B_1 + B_2 T + B_3 T^2 + B_4 T^3 + B_5/T + B_6 \ln(T) + \frac{B_7}{T - 263} + \frac{B_8}{680 - T} + \frac{B_9}{T - 227} \quad (\text{A.18})$$

A.2 . Modèles d'activité de l'eau

Le modèle le plus simple est la loi de Raoult [230] indiquée formule (A.19), où $[i]$ est la molalité du soluté i .

$$a_w = \frac{1}{1 + M(\text{H}_2\text{O}) \sum_i [i]} \quad (\text{A.19})$$

Dans PhreeqCEA, l'activité de l'eau est calculée à l'aide d'un développement limité⁶ au premier ordre de la loi de Raoult selon l'expression (A.20).

$$a_w = 1 - M(\text{H}_2\text{O}) \sum_i [i] \left(+ o \left(M(\text{H}_2\text{O}) \sum_i [i] \right) \right) \quad (\text{A.20})$$

Il est donc applicable pour de très faibles concentrations dans l'hypothèse des solutions infiniment diluées.

L'activité de l'eau peut également être calculée à l'aide du coefficient osmotique Φ , qui caractérise l'écart au comportement idéal du solvant, selon l'expression (A.21).

$$a_w = \exp \left(-M(\text{H}_2\text{O}) \Phi \sum_i [i] \right) \quad (\text{A.21})$$

Lorsque les molalités de i sont faibles, Φ se rapproche beaucoup de 1 et un développement limité à l'ordre 1 de cette expression permet de retrouver la formule (A.20).

4. Les domaines de définition des fonctions excluent respectivement les températures 243 K et 230 K qui sont en dehors du domaine de l'eau liquide (273.15 K à 647.096 K).

5. Les domaines de définition des fonctions excluent les températures 227 K, 263 K et 680 K, qui sont toutes en dehors du domaine de l'eau liquide (273.15 K à 647.096 K).

6. Le terme $o \left(M(\text{H}_2\text{O}) \sum_i [i] \right)$ est entre parenthèses car non comptabilisé par PhreeqC.

Le coefficient osmotique, comme le coefficient d'activité, possède des expressions déterminées par Bromley et Pitzer. L'expression semi-empirique de Bromley [225] est donnée formule (A.22).

$$\Phi = 1 + 2.303 \left(|z_+ z_-| \left(\frac{A_\gamma \sqrt{\lambda}}{3} \zeta_1^B + (0.06 + 0.6 B_\pm^B) \lambda \zeta_2^B \right) + B_\pm^B \frac{\lambda}{2} \right) \quad (\text{A.22})$$

Les coefficients ζ_1^B et ζ_2^B dépendent de la force ionique λ et des charges des ions z_+ et z_- . Leurs expressions sont données formules (A.23) et (A.24).

$$\zeta_1^B = \frac{3}{(\zeta^B \sqrt{\lambda})^3} \left(1 + \zeta^B \sqrt{\lambda} - \frac{1}{1 + \zeta^B \sqrt{\lambda}} - 2 \ln \left(1 + \zeta^B \sqrt{\lambda} \right) \right) \quad (\text{A.23})$$

$$\zeta_2^B = \frac{4|z_+ z_-|}{3\lambda} \left(\frac{1 + \frac{3\lambda}{|z_+ z_-|}}{\left(1 + \frac{1.5\lambda}{|z_+ z_-|} \right)^2} - \frac{|z_+ z_-| \ln \left(1 + \frac{1.5\lambda}{|z_+ z_-|} \right)}{1.5\lambda} \right) \quad (\text{A.24})$$

La constante ζ^B est égale à $1.4 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ pour les sels 3 : 1 comme Na_3PO_4 ou AlCl_3 , et $1.0 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ pour les autres. Il peut être noté que B_\pm^B est le même que pour le coefficient d'activité, et donc dépend selon l'expression (A.12) des paramètres de la Table A.1.

Le modèle de Pitzer pour le coefficient osmotique [226], de même que celui de Bromley, est très similaire au modèle pour le coefficient d'activité. Il est montré formule (A.25), avec les coefficients f_Φ^P et B_Φ^P dont les expressions sont données formules (A.26) et (A.27).

$$\Phi = 1 + |z_+ z_-| f_\Phi^P + 2[i] \frac{u_+ u_-}{\nu} B_\Phi^P + 2[i]^2 \frac{(u_+ u_-)^{3/2}}{\nu} C_\Phi^P \quad (\text{A.25})$$

$$f_\Phi^P = -\frac{2.302585 A_\gamma}{3} \frac{\sqrt{\lambda}}{1 + \Gamma_2^P \sqrt{\lambda}} \quad (\text{A.26})$$

$$B_\Phi^P = \beta_\pm^{P(0)} + \beta_\pm^{P(1)} \exp(-\Gamma_1^P \sqrt{\lambda}) \quad (\text{A.27})$$

Les paramètres $\beta_\pm^{P(0)}$, $\beta_\pm^{P(1)}$ et $C_\Phi^P = C_\pm^P$ sont ceux exposés dans la Table A.2.

B - Modèles thermodynamiques et mise en cohérence

B.1 . Expression du potentiel chimique d'une espèce non-aqueuse

La réaction de formation (f) d'un composé i dans les CSR est la réaction de formation d'une mole de ce composé i à partir de ses éléments constitutifs¹ j non mélangés pris dans les conditions de référence. Les enthalpies de formation $\Delta_f \bar{H}_i^\circ$ et les entropies de formation $\Delta_f \bar{S}_i^\circ$ s'expriment comme des différences entre l'enthalpie de i (respectivement l'entropie) et les enthalpies (respectivement les entropies) des corps purs j . Ainsi, μ_i° correspond à l'enthalpie libre molaire de cette réaction de formation comme l'exprime (B.1).

$$\begin{aligned} \mu_i^\circ(T) &= \Delta_f \bar{G}_i^\circ(T) = \Delta_f \bar{H}_i^\circ(T) - T \Delta_f \bar{S}_i^\circ(T) \\ &= \left(\bar{H}_i^\circ(T) - \sum_j \nu_j \bar{H}_j^\circ(T) \right) - T \left(\bar{S}_i^\circ(T) - \sum_j \nu_j \bar{S}_j^\circ(T) \right) \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Par convention, l'enthalpie molaire \bar{H}_j° d'un corps pur de référence j est nulle dans les CSR. Donc quelle que soit T , $\Delta_f \bar{H}_i^\circ$ est égal à \bar{H}_i° , mais dans la suite du rapport la forme $\Delta_f \bar{H}_i^\circ$ est conservée pour rappeler qu'il s'agit bien d'une différence par rapport à une valeur de référence. En ce qui concerne l'entropie, le troisième principe de la thermodynamique indique qu'au zéro absolu et dans un cristal parfait, $\bar{S}_j^\circ(0 \text{ K}) = 0$. L'entropie est donc définie a priori sur une échelle absolue de température. Le potentiel chimique prend alors la forme de l'équation (B.2).

$$\mu_i^\circ(T) = \Delta_f \bar{H}_i^\circ(T) - T \left(\bar{S}_i^\circ(T) - \sum_j \nu_j \bar{S}_j^\circ(T) \right) \quad (\text{B.2})$$

Dans la littérature, ce ne sont généralement pas les fonctions dans les CSR $\Delta_f \bar{H}_i^\circ(T)$ et $\Delta_f \bar{S}_i^\circ(T)$ qui sont données, mais leurs valeurs à T° et P° , respectivement égales à 298.15 K et 1 bar et abusivement appelées Conditions Standards de Température et de Pression (CSTP). Ainsi, pour pouvoir déterminer le potentiel chimique en fonction de T et P , il est nécessaire de trouver la différence entre $\bar{G}(T, P)$ et $\bar{G}(T^\circ, P^\circ)$. Cette différence peut s'exprimer relativement simplement avec l'introduction de deux autres grandeurs thermodynamiques : la capacité thermique molaire isobare C_{p_i} et le volume molaire $V_{mol,i}$ qui sont des grandeurs peu ou pas présentes dans les tables thermodynamiques. La différentiation de l'expression de G est effectuée selon l'équation (B.3), et à l'aide des relations d'état (3.10) et (3.13).

$$d\bar{G} = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P} \right)_T dP = -\bar{S}(T, P)dT + \bar{V}_{mol}(T, P)dP \quad (\text{B.3})$$

1. j désigne les corps purs de référence. Réaction de formation de i : (f) $\sum_j \nu_j j = i$

L'intégration du $d\bar{G}$ de T° à T et de P° à P , qui permet d'exprimer la différence entre $\bar{G}(T, P)$ et $\bar{G}(T^\circ, P^\circ)$, ne dépend pas du chemin suivi car l'enthalpie libre est une fonction d'état. Ainsi l'expression (B.4) est obtenue avec l'intégration successive de (T°, P°) à (T, P°) , puis (T, P°) à (T, P) .

$$\begin{aligned} \int_{T^\circ, P^\circ}^{T, P} d\bar{G} &= \bar{G}(T, P) - \bar{G}(T^\circ, P^\circ) = \int_{T^\circ, P^\circ}^{T, P} (-\bar{S}(\tau, P^\circ)d\tau + \bar{V}_{mol}(T, \pi)d\pi) \\ &= - \int_{T^\circ, P^\circ}^{T, P^\circ} \bar{S}(\tau, P^\circ)d\tau + \int_{T, P^\circ}^{T, P} \bar{V}_{mol}(T, \pi)d\pi \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Il est nécessaire d'exprimer $\bar{S}(T)$ car il n'est jamais fourni dans la littérature². Or l'intégration de la relation d'état (3.11) permet d'écrire la relation (B.5).

$$\int_{T^\circ}^T d\bar{S} = \bar{S}(T) - \bar{S}(T^\circ) = \int_{T^\circ}^T \frac{\bar{C}_p(\tau)}{\tau} d\tau \quad (\text{B.5})$$

Il devient possible d'exprimer l'intégrale de $\bar{S}(T)$ en fonction de $\bar{S}(T^\circ, P^\circ)$ et $\bar{C}_p(T, P^\circ)$ selon l'expression (B.6), démontrée avec une intégration par parties effectuée dans l'Encadré B.1.

$$- \int_{T^\circ, P^\circ}^{T, P^\circ} \bar{S}(\tau, P^\circ)d\tau = -(T - T^\circ)\bar{S}(T^\circ, P^\circ) + \int_{T^\circ}^T \bar{C}_p(\tau, P^\circ)d\tau - T \int_{T^\circ}^T \frac{\bar{C}_p(\tau, P^\circ)}{\tau} d\tau \quad (\text{B.6})$$

La relation (B.4) s'écrit alors de la façon suivante (B.9), ce qui permet d'obtenir l'expression de l'enthalpie libre en fonction de T et P .

$$\bar{G}(T, P) = \bar{G}(T^\circ, P^\circ) - (T - T^\circ)\bar{S}(T^\circ, P^\circ) + \int_{T^\circ}^T \bar{C}_p(\tau, P^\circ)d\tau - T \int_{T^\circ}^T \frac{\bar{C}_p(\tau, P^\circ)}{\tau} d\tau + \int_{P^\circ}^P \bar{V}_{mol}(T, \pi)d\pi \quad (\text{B.9})$$

Le remplacement de (B.9) dans l'expression du potentiel chimique de l'espèce i permet de développer ce dernier selon l'équation (B.10).

2. Les auteurs préfèrent introduire le C_p pour exprimer la variation de S avec la température.

Encadré B.1 - Démonstration de l'intégration par parties réalisée

L'intégrale de l'entropie retrouvée dans l'équation (B.4) est décomposée à l'aide de la relation (B.5) pour donner l'expression (B.7).

$$\begin{aligned} - \int_{T^\circ, P^\circ}^{T, P^\circ} \bar{S}(\tau, P^\circ) d\tau &= - \int_{T^\circ}^T \left(\bar{S}(T^\circ, P^\circ) d\tau + \int_{T^\circ}^{\tau} \frac{\bar{C}_p(\theta, P^\circ)}{\theta} d\theta \right) d\tau \\ &= -(T - T^\circ) \bar{S}(T^\circ, P^\circ) - \int_{T^\circ}^T \int_{T^\circ}^{\tau} \frac{\bar{C}_p(\theta, P^\circ)}{\theta} d\theta d\tau \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

La double intégrale est résolue par intégration par parties^a selon l'expression (B.8).

$$\begin{aligned} - \int_{T^\circ}^T \int_{T^\circ}^{\tau} \frac{\bar{C}_p(\theta, P^\circ)}{\theta} d\theta d\tau &= \int_{T^\circ}^T T \frac{\bar{C}_p(\tau, P^\circ)}{T} d\tau - T \int_{T^\circ}^T \frac{\bar{C}_p(\theta, P^\circ)}{\theta} d\theta \\ &= \int_{T^\circ}^T \bar{C}_p(\tau, P^\circ) d\tau - T \int_{T^\circ}^T \frac{\bar{C}_p(\theta, P^\circ)}{\theta} d\theta \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Afin de permettre une homogénéité des variables, les θ sont remplacés par des τ dans la deuxième intégrale, et l'expression finale (B.6) est obtenue.

^a Rappel : L'intégration par parties se base sur l'expression de la dérivée du produit de deux fonctions u et v selon $\frac{d(uv)}{dt} = v \frac{du}{dt} + u \frac{dv}{dt}$, soit $v \frac{du}{dt} = -u \frac{dv}{dt} + \frac{d(uv)}{dt}$. Cette équation, une fois intégrée, devient $\int v \frac{du}{dt} = - \int u \frac{dv}{dt} + uv$. Dans le cas présent, $v = \int_{T^\circ}^{\tau} \frac{\bar{C}_p(\theta, P^\circ)}{\theta} d\theta$ et $u = T$, sachant que la température est considérée comme une constante au cours du temps.

$$\begin{aligned} \mu_i^\bullet(T, P) &= \bar{G}_i^\bullet(T, P) - \sum_j \nu_j \bar{G}_j^\bullet(T, P) \\ &= \bar{G}_i^\bullet(T^\circ, P^\circ) - \sum_j \nu_j \bar{G}_j^\bullet(T^\circ, P^\circ) \\ &\quad - (T - T^\circ) \bar{S}_i^\bullet(T^\circ, P^\circ) + (T - T^\circ) \sum_j \nu_j \bar{S}_j^\bullet(T^\circ, P^\circ) \\ &\quad + \int_{T^\circ}^T \left(\bar{C}_{p_i}^\bullet(\tau, P^\circ) - \sum_j \nu_j \bar{C}_{p_j}^\circ(\tau, P^\circ) \right) d\tau \\ &\quad - T \int_{T^\circ}^T \frac{\bar{C}_{p_i}^\bullet(\tau, P^\circ) - \sum_j \nu_j \bar{C}_{p_j}^\circ(\tau, P^\circ)}{\tau} d\tau \\ &\quad + \int_{P^\circ}^P \left(\bar{V}_{mol,i}^\bullet(T, \pi) - \sum_j \nu_j \bar{V}_{mol,j}^\circ(T, \pi) \right) d\pi \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

L'expression du potentiel chimique dans les CSTP est retrouvée, puis remplacée par sa formule en fonction de l'enthalpie de formation et l'entropie (cf. expression (B.11)).

$$\begin{aligned}
\mu_i^\bullet(T, P) &= \mu_i^\bullet(T^\circ, P^\circ) \\
&\quad - T \left(\bar{S}_i^\bullet(T^\circ, P^\circ) - \sum_j \nu_j \bar{S}_j^\circ(T^\circ, P^\circ) \right) + T^\circ \left(\bar{S}_i^\bullet(T^\circ, P^\circ) - \sum_j \nu_j \bar{S}_j^\circ(T^\circ, P^\circ) \right) \\
&\quad + \int_{T^\circ}^T \left(\bar{C}p_i^\bullet(\tau, P^\circ) - \sum_j \nu_j \bar{C}p_j^\circ(\tau, P^\circ) \right) d\tau \\
&\quad - T \int_{T^\circ}^T \frac{\bar{C}p_i^\bullet(\tau, P^\circ) - \sum_j \nu_j \bar{C}p_j^\circ(\tau, P^\circ)}{\tau} d\tau \\
&\quad + \int_{P^\circ}^P \left(\bar{V}_{mol,i}^\bullet(T, \pi) - \sum_j \nu_j \bar{V}_{mol,j}^\circ(T, \pi) \right) d\pi \\
&= \Delta_f \bar{H}_i^\bullet(T^\circ, P^\circ) - T^\circ \left(\bar{S}_i^\bullet(T^\circ, P^\circ) - \sum_j \nu_j \bar{S}_j^\circ(T^\circ, P^\circ) \right) \\
&\quad - T \left(\bar{S}_i^\bullet(T^\circ, P^\circ) - \sum_j \nu_j \bar{S}_j^\circ(T^\circ, P^\circ) \right) + T^\circ \left(\bar{S}_i^\bullet(T^\circ, P^\circ) - \sum_j \nu_j \bar{S}_j^\circ(T^\circ, P^\circ) \right) \\
&\quad + \int_{T^\circ}^T \left(\bar{C}p_i^\bullet(\tau, P^\circ) - \sum_j \nu_j \bar{C}p_j^\circ(\tau, P^\circ) \right) d\tau \\
&\quad - T \int_{T^\circ}^T \frac{\bar{C}p_i^\bullet(\tau, P^\circ) - \sum_j \nu_j \bar{C}p_j^\circ(\tau, P^\circ)}{\tau} d\tau \\
&\quad + \int_{P^\circ}^P \left(\bar{V}_{mol,i}^\bullet(T, \pi) - \sum_j \nu_j \bar{V}_{mol,j}^\circ(T, \pi) \right) d\pi
\end{aligned} \tag{B.11}$$

Finalement, l'expression (B.12) est obtenue (formule (3.25) du chapitre 3).

$$\begin{aligned}
\mu_i^\bullet(T, P) &= \Delta_f \bar{H}_i^\bullet(T^\circ, P^\circ) - T \times \left(\bar{S}_i^\bullet(T^\circ, P^\circ) - \sum_j \nu_j \bar{S}_j^\circ(T^\circ, P^\circ) \right) \\
&\quad + \int_{T^\circ}^T \left(\bar{C}p_i^\bullet(\tau, P^\circ) - \sum_j \nu_j \bar{C}p_j^\circ(\tau, P^\circ) \right) d\tau \\
&\quad - T \int_{T^\circ}^T \frac{\bar{C}p_i^\bullet(\tau, P^\circ) - \sum_j \nu_j \bar{C}p_j^\circ(\tau, P^\circ)}{\tau} d\tau \\
&\quad + \int_{P^\circ}^P \left(\bar{V}_{mol,i}^\bullet(T, \pi) - \sum_j \nu_j \bar{V}_{mol,j}^\circ(T, \pi) \right) d\pi
\end{aligned} \tag{B.12}$$

B.2 . Le modèle HKF

Cette annexe détaille une partie du modèle Helgeson-Kirkham-Flowers [219, 182], qui a pour objectif de calculer les propriétés thermodynamiques d'espèces aqueuses en prenant en compte les contributions électrostatiques de l'eau. Seules les fonctions et grandeurs thermodynamiques d'intérêt dans cette étude sont présentées ici.

La première étape du modèle HKF est d'exprimer les contributions non électrostatiques de $\bar{C}p_i$ et de $\bar{V}_{mol,i}$, sachant que ces deux grandeurs ne sont pas indépendantes (cf. Eq (B.13)).

$$\left(\frac{\partial \bar{C}p_i}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 \bar{V}_{mol,i}}{\partial T^2}\right)_P \quad (\text{B.13})$$

Les expressions de $\bar{C}p_i$ (B.14) et de $\bar{V}_{mol,i}$ (B.15) non électrostatiques utilisent les coefficients $a_{i,1}$, $a_{i,2}$, $a_{i,3}$, $a_{i,4}$, $c_{i,1}$ et $c_{i,2}$, spécifiques à chaque espèce i . Les constantes $\Psi = 260$ MPa et $\Theta = 228$ K sont empiriques et propres au modèle.

$$\bar{C}p_i(T, P) = c_{i,1} + c_{i,2} \left(\frac{1}{T - \Theta}\right)^2 - 2T \left(\frac{1}{T - \Theta}\right)^3 \left(a_{i,3}(P - P^\circ) + a_{i,4} \ln\left(\frac{P + \Psi}{P^\circ + \Psi}\right)\right) \quad (\text{B.14})$$

$$\bar{V}_{mol,i}(T, P) = a_{i,1} + \frac{a_{i,2}}{P + \Psi} + \left(a_{i,3} + \frac{a_{i,4}}{P + \Psi}\right) \times \frac{1}{T - \Theta} \quad (\text{B.15})$$

Trois fonctions de Born \mathcal{X} , \mathcal{Y} , et \mathcal{Z} propres à un solvant sont écrites respectivement selon les expressions (B.16), (B.17) et (B.18), avec ϵ la permittivité relative du solvant (ici l'eau).

$$\mathcal{X}(T, P) = \frac{1}{\epsilon} \left(\left(\frac{\partial^2 \ln(\epsilon)}{\partial T^2}\right)_P - \left(\frac{\partial \ln(\epsilon)}{\partial T}\right)_P^2 \right) \quad (\text{B.16})$$

$$\mathcal{Y}(T, P) = \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial \ln(\epsilon)}{\partial T}\right)_P \quad (\text{B.17})$$

$$\mathcal{Z}(T, P) = \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial \ln(\epsilon)}{\partial P}\right)_T \quad (\text{B.18})$$

Les coefficients $a_{i,1}$, $a_{i,2}$, $a_{i,3}$, $a_{i,4}$, $c_{i,1}$ et $c_{i,2}$ ont les expressions (B.19) à (B.24) respectivement, avec $\mathcal{X}(T^\circ, P^\circ) = -2.76093 \times 10^{-7} \text{ K}^{-2}$ et $\mathcal{Z}(T^\circ, P^\circ) = 6.08274 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$.

$$a_{i,1} = 0.572555 \left(\bar{V}_{mol,i}(T^\circ, P^\circ) + \mathcal{Z}(T^\circ, P^\circ) \times \omega_i(T^\circ, P^\circ)\right) + 7.38498 \times 10^{-6} \quad (\text{B.19})$$

$$a_{i,2} = (P^\circ + \Psi) \times \left(0.537445 \left(\bar{V}_{mol,i}(T^\circ, P^\circ) + \mathcal{Z}(T^\circ, P^\circ) \times \omega_i(T^\circ, P^\circ)\right) - 5.58498 \times 10^{-6}\right) \quad (\text{B.20})$$

$$a_{i,3} = (T^\circ - \Theta) \times \left(\bar{V}_{mol,i}(T^\circ, P^\circ) + \mathcal{Z}(T^\circ, P^\circ) \times \omega_i(T^\circ, P^\circ) - a_{i,1} - \frac{a_{i,2}}{P^\circ + \Psi}\right) - \frac{a_{i,4}}{P^\circ + \Psi} \quad (\text{B.21})$$

$$a_{i,4} = -4.134 \times \bar{V}_{mol,i}(T^\circ, P^\circ) - 116277 \quad (\text{B.22})$$

$$c_{i,1} = \bar{C}p_i(T^\circ, P^\circ) - \frac{c_{i,2}}{(T^\circ - \Theta)^2} - T^\circ \times \mathcal{X}(T^\circ, P^\circ) \times \omega_i(T^\circ, P^\circ) \quad (\text{B.23})$$

$$c_{i,2} = 2037 \times \bar{C}p_i(T^\circ, P^\circ) - 126971 \quad (\text{B.24})$$

Ces termes introduisent l'énergie de Born³ effective ω_i , dont l'expression est donnée dans l'équation (B.25).

$$\begin{aligned} \omega_i(T, P) &= \eta \left(\frac{z_i^2}{r_{e,i}(T, P)} - \frac{z_i}{r_{e,H^+}(T, P)} \right) \\ &= 6.947 \times 10^{-5} \left(\frac{z_i^2}{r_{cr,i} + |z_i| \times (\kappa_{\pm} + g(T, P))} - \frac{z_i}{r_{cr,H^+} + \kappa_+ + g(T, P)} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

Dans cette équation $\eta = 6.947 \times 10^{-5} \text{ J.p.m.mol}^{-1}$ est une constante du modèle, z_i la charge de l'espèce i , $r_{e,i}$ le rayon effectif de l'espèce i , r_{e,H^+} le rayon effectif du proton, $r_{cr,i}$ le rayon ionique cristallographique de i , κ une constante telle que $\kappa_- = 0 \text{ pm}$ pour les anions et $\kappa_+ = 94 \text{ pm}$ pour les cations, et $g(T, P)$ une fonction générique commune à toutes les espèces ioniques. Cette dernière ne présente des valeurs significatives que lorsque la pression et la température sont élevées et au voisinage du domaine biphasique, et a été ajustée sur les données expérimentales de plusieurs électrolytes (NaCl, K₂SO₄, MgCl₂, etc.).

Les intégrations de $\bar{C}p_i$ et $\bar{V}_{mol,i}$ non électrostatiques de T° à T et de P° à P sont données dans les équations (B.26), (B.27) et (B.28).

$$\int_{T^\circ}^T \bar{C}p_i(T, P^\circ) dT = c_{i,1}(T - T^\circ) - c_{i,2} \left(\frac{1}{T - \Theta} - \frac{1}{T^\circ - \Theta} \right) \quad (\text{B.26})$$

$$-T \int_{T^\circ}^T \frac{\bar{C}p_i(T, P^\circ)}{T} dT = -c_{i,1} T \ln \left(\frac{T}{T^\circ} \right) - c_{i,2} \left(\frac{T(T - T^\circ)}{(T - \Theta)(T^\circ - \Theta)\Theta} - \frac{T}{\Theta^2} \ln \left(\frac{T^\circ(T - \Theta)}{T(T^\circ - \Theta)} \right) \right) \quad (\text{B.27})$$

$$\int_{P^\circ}^P \bar{V}_{mol,i}(T, P) dP = a_{i,1}(P - P^\circ) + a_{i,2} \ln \left(\frac{P + \Psi}{P^\circ + \Psi} \right) + \frac{1}{T - \Theta} \left(a_{i,3}(P - P^\circ) + a_{i,4} \ln \left(\frac{P + \Psi}{P^\circ + \Psi} \right) \right) \quad (\text{B.28})$$

Enfin, deux termes électrostatiques respectivement liés à l'enthalpie libre $\Delta\bar{G}^{ee}$ (B.29) et à l'entropie $(T - T^\circ)\bar{S}^{ee}$ (B.30) doivent être ajoutés dans l'expression du potentiel chimique non électrostatique pour traduire la capacité de l'eau à interagir avec les ions.

$$\Delta\bar{G}_i^{ee} = \omega_i(T, P) \left(\frac{1}{\epsilon(T, P)} - 1 \right) - \omega_i(T^\circ, P^\circ) \left(\frac{1}{\epsilon(T^\circ, P^\circ)} - 1 \right) \quad (\text{B.29})$$

3. La variation en T et P provient du rayon effectif de l'espèce $r_{e,i}$, mais $\omega_i(T, P)$ évolue très peu sur un intervalle restreint de température éloigné du point critique. Il peut être remarqué que ce terme devrait être nul lorsque la charge de l'espèce est nulle, mais le caractère polaire de l'eau est capable d'induire des moments dipolaires équivalents à des charges locales dans la plupart des espèces, et donc ce terme peut être non nul.

$$(T-T^\circ)\bar{S}_i^{ee} = (T-T^\circ)\times\omega_i(T^\circ, P^\circ)\times\mathcal{Y}(T^\circ, P^\circ) - (T-T^\circ) \left(\frac{1}{\epsilon(T^\circ, P^\circ)} - 1 \right) \times \left(\frac{\partial\omega_i}{\partial T} \right)_P (T^\circ, P^\circ) \quad (\text{B.30})$$

Les dérivées partielles de ω_i par rapport à T en (T°, P°) sont nulles dans le domaine de température de 25 °C à 300 °C [231]. La combinaison des équations (B.26) à (B.30) avec le potentiel chimique non électrostatique (B.12) permet d'écrire l'expression complète du potentiel chimique pour les espèces aqueuses (B.31).

$$\begin{aligned} \mu_i^\bullet(T, P) = & \Delta_f \bar{H}_i^\bullet(T^\circ, P^\circ) - T \times \left(\bar{S}_i^\bullet(T^\circ, P^\circ) - \sum_j \nu_j \bar{S}_j^\circ(T^\circ, P^\circ) \right) \\ & + a_{i,1}(P - P^\circ) + a_{i,2} \ln \left(\frac{P + \Psi}{P^\circ + \Psi} \right) + \frac{1}{T - \Theta} \left(a_{i,3}(P - P^\circ) + a_{i,4} \ln \left(\frac{P + \Psi}{P^\circ + \Psi} \right) \right) \\ & + c_{i,1} \left(T - T^\circ - T \ln \left(\frac{T}{T^\circ} \right) \right) - c_{i,2} \left(\frac{T - T^\circ}{(T^\circ - \Theta)\Theta} - \frac{T}{\Theta^2} \ln \left(\frac{T^\circ(T - \Theta)}{T(T^\circ - \Theta)} \right) \right) \\ & + \omega_i(T, P) \left(\frac{1}{\epsilon(T, P)} - 1 \right) - \omega_i(T^\circ, P^\circ) \left(\frac{1}{\epsilon(T^\circ, P^\circ)} - 1 \right) \\ & + (T - T^\circ) \times \omega_i(T^\circ, P^\circ) \times \mathcal{Y}(T^\circ, P^\circ) \\ & - \int_{T^\circ}^T \sum_j \nu_j \bar{C}p_j^\circ(\tau, P^\circ) d\tau \\ & + T \int_{T^\circ}^T \frac{\sum_j \nu_j \bar{C}p_j^\circ(\tau, P^\circ)}{\tau} d\tau \\ & - \int_{P^\circ}^P \sum_j \nu_j \bar{V}_{mol,j}^\circ(T, \pi) d\pi \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

B.3 . Données cibles de la mise en cohérence

Les enthalpies et entropies fournies dans cette annexe sont données à (T°, P°) . Les capacités thermiques sont données entre T_{min} et T_{max} . Les états physiques précis (ions ou électrolytes) des espèces aqueuses mentionnées sont implicites : les espèces chargées sont des ions, et les espèces neutres sont des électrolytes.

Table B.1 – *Données thermodynamiques cibles des espèces du système Na – O – H pour les ajustements de la mise en cohérence. La TBD et la THERMOchemical properties DATABASES (THERMODYNAMICS) sont des bases de données thermodynamiques de référence pour le sodium, c'est pourquoi elle sont utilisées pour les cibles.*

Espèce	$\Delta_f H^\bullet$ (J.mol ⁻¹)	S^\bullet (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	C_p^\bullet (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	T_{min} (K)	T_{max} (K)	Référence
Na _(a) ⁺	-240340 -240340	58.45 58.45		298.15 298.15	298.15 298.15	Cox <i>et al.</i> [232] TBD
NaOH _(s)	-425931.2	64.4336	$87 - \frac{325876.2}{T^2} - 0.166 T + 2.9 \times 10^{-4} T^2$	298.15 572	572 596	THERMODYNAMICS
NaOH _(l)	-496640	-60.295	$89.6 - 5.85 \times 10^{-3} T$	596	647.096	THERMODYNAMICS
Na ₂ O _(s)	-417982	75.04	$27.22 + \frac{418199}{T^2} + 0.15 T - 9.66 \times 10^{-5} T^2$ $81 - \frac{2.29 \times 10^6}{T^2} + 0.022 T - 5.66 \times 10^{-6} T^2$	298.15 600	600 647.096	THERMODYNAMICS

Table B.2 – *Données thermodynamiques cibles des espèces du système Cu – O – H pour les ajustements de la mise en cohérence. La HSC Chemistry (HSC) et la Base de données thermodynamiques OBIGT (OBIGT) sont des bases de données thermodynamiques de logiciels de calculs thermodynamiques qui peuvent être prises comme références*

Espèce	$\Delta_f H^\bullet$ (J.mol ⁻¹)	S^\bullet (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	C_p^\bullet (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	T_{min} (K)	T_{max} (K)	Référence
Cu ₂ O _(s)	-170707	92.36	$64.39 + \frac{658904}{T^2} + 0.019 T - 1.65 \times 10^{-6} T^2$ $58.199 - \frac{1.59 \times 10^5}{T^2} + 23.974 \times 10^{-3} T$	298.15 298.15	647.096 573.15	THERMODYNAMICS Knacke <i>et al.</i> [233]
CuO _(s)	-157300	42.63	$48.24 - \frac{736384}{T^2} + 7.87 T$ $48.597 - \frac{761000}{T^2} + 7.427 T$	298.15 298.15	298.15 573.15	Wagman <i>et al.</i> [183] OBIGT Knacke <i>et al.</i> [233]
Cu(OH) _{2(s)}				298.15	298.15	
Cu _(a) ⁺	71670 71680	40.6	57.32	298.15 298.15	298.15 298.15	Helgeson <i>et al.</i> [182] Shock <i>et al.</i> [186]
Cu(OH) _(a)			$-593.6 + \frac{1.2 \times 10^7}{T^2} + 2.71 T - 3.27 \times 10^{-3} T^2$	333.15	473.15	HSC
Cu(OH) _{2(a)} ⁻	-443638 64900	39.10 -98	-135.9	298.15 298.15	298.15 298.15	OBIGT Cox <i>et al.</i> [232]
Cu _(a) ²⁺			-23.9	298.15 298.15	298.15 298.15	Helgeson <i>et al.</i> [182]
			$-2012 + \frac{3.15 \times 10^7}{T^2} + 8.87 T - 0.011 T^2$	333.15	473.15	HSC
	-184900 -174470 -172300	60	64.94	298.15 298.15 298.15	298.15 298.15 298.15	Plyasunova <i>et al.</i> [234] Shock <i>et al.</i> [186] Palmer [69]
CuOH _(a) ⁺		-61		298.15 298.15	298.15 298.15	Beverkog <i>et al.</i> [178]
			$-1039.9 + \frac{2.14 \times 10^7}{T^2} + 4.52 T - 5.38 \times 10^{-3} T^2$	333.15	473.15	HSC
Cu(OH) _{2(a)}	-414000	42 26 41.71		298.15 298.15 298.15	298.15 298.15 298.15	Plyasunova <i>et al.</i> [234] Beverkog <i>et al.</i> [178] Var'yash [82]
Cu(OH) _{3(a)} ⁻	-688600	-54		298.15	298.15	Palmer [69]
Cu(OH) _{4(a)} ²⁻	-899900 -917960	20 8.5 -55.61		298.15 298.15 298.15	298.15 298.15 298.15	Plyasunova <i>et al.</i> [234] Ziemniak <i>et al.</i> [78] Var'yash [82]

Table B.3 – $\log(K_{\mathcal{R}}^{\bullet})$ cibles des réactions du système Cu – O – H pour les ajustements de la mise en cohérence. La base de données principale de PhreeqC, PhreeqC.dat, est utilisée pour une équation de réaction pour pallier au manque de la littérature.

Réaction	$\log(K_{\mathcal{R}}^{\bullet})$	T_{min} (K)	T_{max} (K)	Référence
$0.5 \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{H}_{(a)}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}_{(a)}^+ + 0.5 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$1.325 - \frac{486.3}{T}$	292.65	623.15	Palmer [61]
$\text{Cu}_{(a)}^+ + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CuOH}_{(a)} + \text{H}_{(a)}^+$	$-727.35 + \frac{45722}{T} + 11.8 T$ $+ 1.47 \times 10^{-3} T^2 - 4.191 T \log(T)$	298.15	623.15	Palmer ⁴ [61]
$0.5 \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + 1.5 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_{2(a)}^- + \text{H}_{(a)}^+$	$-2.683 - \frac{3690.4}{T} - 0.01145 T$	292.65	623.15	Palmer [61]
$0.5 \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + 0.5 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{OH}_{(a)}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_{2(a)}^-$	$-0.37 - \frac{1502}{T}$	298.15	623.15	Var'yash [83]
$\text{Cu}_{(a)}^{2+} + 0.5 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(a)}^+ + \text{H}_{(a)}^+ + 0.25 \text{O}_{2(g)}$	$37.909 - \frac{127.19}{T^2} - \frac{8150.6}{T}$ $+ 0.014 T - 5.87 \ln(T)$	298.15	423.15	PhreeqC.dat
$\text{CuO}_{(s)} + \text{H}_{(a)}^+ \rightleftharpoons \text{CuOH}_{(a)}^+$	$-2.03 + \frac{843}{T}$ $9.338 - \frac{1739.59}{T} - 0.013 T$	298.15 298.15	623.15 623.15	Palmer [69] Var'yash [82]
$\text{Cu}_{(a)}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_{2(a)} + 2 \text{H}_{(a)}^+$	$1.96 - \frac{5370.67}{T} - 3.21 \times 10^{-3} T$	298.15	623.15	BD-CEA ⁵
$\text{CuO}_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_{3(a)}^- + \text{H}_{(a)}^+$	$-12.31 - \frac{2042.22}{T}$	298.15	623.15	Palmer [69]
	9.35	298.15	298.15	Hidmi et Edwards [176]
	10.3	298.15	298.15	Heijne <i>et al.</i> [171]
$\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{H}_{(a)}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}_{(a)}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	9.6	298.15	298.15	Edwards et Ferguson [235]
	10.3	298.15	298.15	Paulson et Kester [173]
	10.15	298.15	298.15	Gulens <i>et al.</i> [236]

Table B.4 – $\Delta_{\mathcal{R}}G^{\bullet}$ cibles des réactions du système Cu – O – H pour les ajustements de la mise en cohérence.

Réaction	$\Delta_{\mathcal{R}}G^{\bullet}$ (J.mol ⁻¹)	T_{min} (K)	T_{max} (K)	Référence
$4 \text{CuO}_{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$	$271602 - 197.01 T$	298.15	647.096	Mah <i>et al.</i> [237]
$\text{CuO}_{(s)} + 2 \text{H}_{(a)}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}_{(a)}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$-47470 - 338.78 T + 59.54 T \ln(T)$	292.15	535.15	Ziemniak <i>et al.</i> [78]
$\text{CuO}_{(s)} + \text{H}_{(a)}^+ \rightleftharpoons \text{CuOH}_{(a)}^+$	$55230 - 450.54 T + 53.35 T \ln(T)$	292.65	535.15	Ziemniak <i>et al.</i> [78]
$\text{Cu}(\text{OH})_{3(a)}^- + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_{4(a)}^{2-} + \text{H}_{(a)}^+$	$56100 - 450.83 T + 53.35 T \ln(T)$	423.15	647.096	Ziemniak <i>et al.</i> [188]
	$26230 + 172.9 T$	292.15	535.15	Ziemniak <i>et al.</i> [78]

C - Analyses de solides

C.1 . Analyses par diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est une technique non destructive de caractérisation des matériaux cristallins. Elle donne des informations sur la structure, les phases et les orientations privilégiées du cristal. Les pics de DRX sont produits par des interférences constructives d'un faisceau de rayons X émis à des angles spécifiques sur la matrice cristalline. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Chaque cristal possède des paramètres de réseau uniques, le diffractogramme qui en découle est donc comme une empreinte digitale de ce matériau.

L'identification des phases a été réalisée avec un diffractomètre PANALYTICAL X'Pert3 Powder équipé d'un tube anodique de cuivre de radiation K_{α} ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) et opérant à une tension de 45 kV et un courant de 40 mA. Les analyses des phases sont réalisées à l'aide du logiciel HighScore Plus® avec une base de données de l'International Centre for Diffraction Data (ICDD). Le seuil d'affichage des pics de référence peut être différent pour chaque espèce afin de ne pas encombrer les diffractogrammes.

Pour réaliser les analyses DRX, quelques grammes de poudre sont broyés finement à l'aide d'un mortier, puis disposés sur des platines en acier inoxydable de façon à avoir des surfaces exposées parfaitement planes. Les diffractogrammes exploités ont été réalisés avec un pas de 0.01671° et un temps par point de 4.04 s. Les angles de départ et d'arrivée sont respectivement $2\theta = 10^{\circ}$ et $2\theta = 100^{\circ}$. Ces paramètres ont été optimisés pour obtenir une précision et une détection optimale tout en minimisant le bruit et en ayant un temps d'analyse raisonnable (≈ 4 h par échantillon).

Table C.1 – Références des fiches d'indexation DRX des espèces identifiées dans la base de données de l'ICDD. La qualité star est la plus élevée, et la qualité indexée est excellente. Le seuil d'affichage est la valeur en-dessous de laquelle les pics d'une phase ne sont pas affichés pour améliorer la lisibilité des diffractogrammes.

Espèce	Code référence	Qualité de fiche	Seuil d'affichage (%)	Symbole
$\text{Cu}_{(s)}$	00-004-0836	star	1	●
$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	01-071-3645	star	0.1	■
$\text{CuO}_{(s)}$	00-048-1548	star	1	▲
$\text{CuFe}_2\text{O}_4_{(s)}$	01-074-8585	star	1	★
$\text{Cu}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{4(s)}$	01-073-2316	star	1	●
$\text{Cu}_{0.67}\text{Fe}_{2.33}\text{O}_{4(s)}$	01-073-2317	indexée	1	■
$\text{Fe}_3\text{O}_4_{(s)}$	01-079-0418	star	1	▲
$\text{Fe}_2\text{O}_3_{(s)}$ hématite	01-089-0596	star	10	★
$\text{Na}_{4.55}\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\text{H}_{0.45}\text{O}_{(s)}$	00-052-1393	calculée	5	◆
$\beta - \text{Na}_3\text{PO}_4_{(s)}$	00-031-1323	indexée	10	★
$\text{Na}_2\text{Ni}(\text{PO}_3)_2_{(s)}$	01-079-7679	star	5	◆
$\text{Ni}_{(s)}$	00-004-0850	indexée	1	■

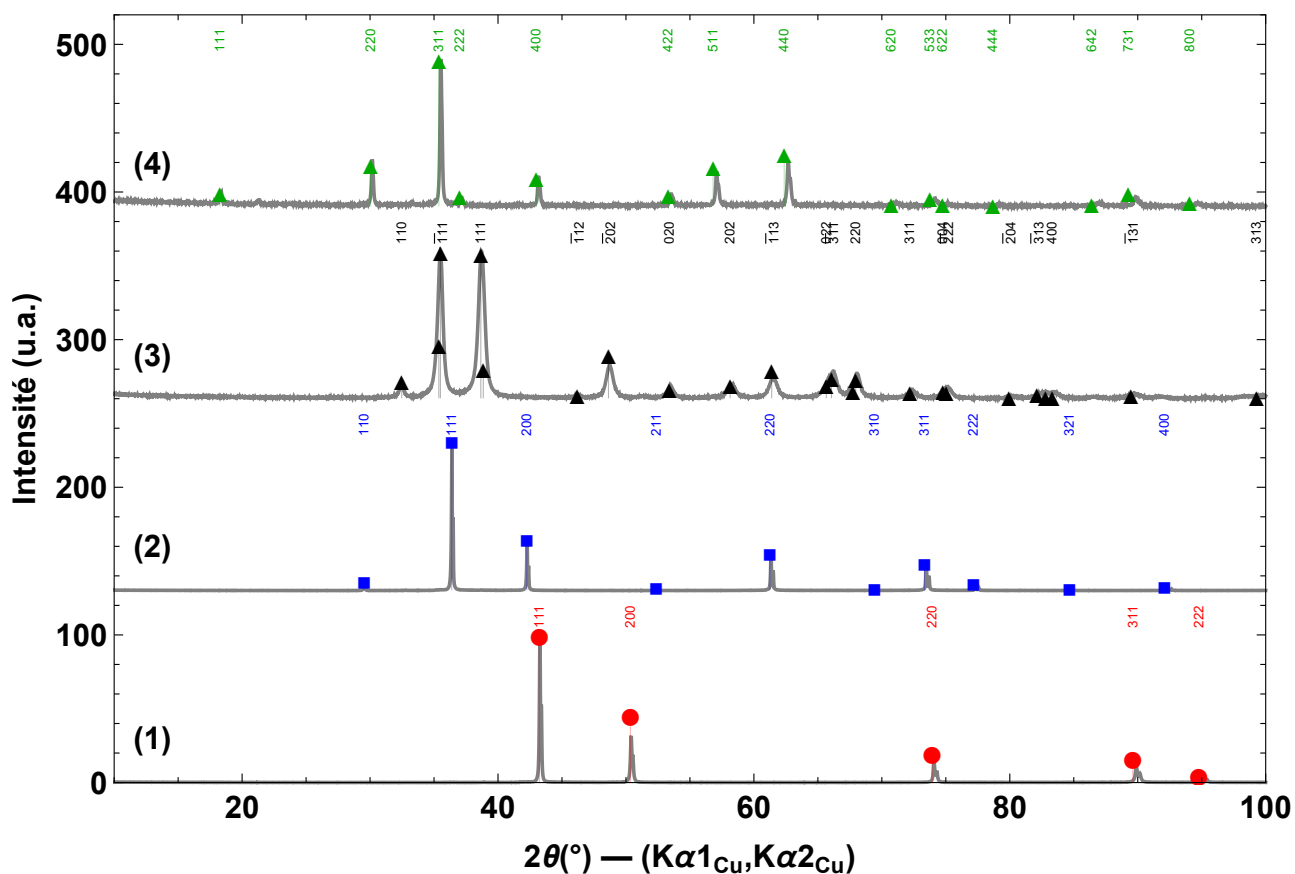


Figure C.1 – Diffractogrammes en échelle linéaire des poudres de $\text{Cu}_{(s)}$ (1), $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ (2), $\text{CuO}_{(s)}$ (3) et $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ (4) initiales. Les intensités mesurées de chaque diffractogramme sont normalisées sur une échelle de 0 à 100 %



Figure C.2 – Poudres utilisées dans l'étude expérimentale, respectivement de gauche à droite : $\text{Cu}_{(s)}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{CuO}_{(s)}$ et $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$

C.2 . Analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

La MEB permet d'observer la structure d'un échantillon à l'échelle microscopique. Les deux modes principaux de cet appareil sont la détection d'Électrons Secondaires (SE) et la détection d'Électrons Secondaires Rétrodiffusés (BSE). La détection SE donne des informations sur la topographie de l'échantillon, alors que la détection BSE sert à vérifier l'homogénéité chimique des poudres par contraste de phase. Dans cette dernière, les éléments lourds (numéro atomique élevé) apparaissent plus clairs que les éléments légers (numéro atomique faible). Dans la thèse, l'information essentielle recherchée est la composition chimique plus que la topographie des échantillons. C'est pourquoi l'ensemble des images MEB présentées dans cette thèse utilisent la détection BSE. La tension d'accélération employée pour obtenir ces images est de 15 kV.

Une vérification qualitative de la composition élémentaire de chaque poudre peut être effectuée à l'aide d'une analyse EDS (limite de détection de l'ordre de 0.1 %*m*). Les proportions élémentaires déterminés avec cette analyse sont peu précises (hétérogénéité de la surface, échantillon non poli...), et sont recalculées de sorte que la somme des proportions affichées dans chaque ligne des tableaux soit égale à 100 %*at*. Les espèces indiquées dans les tableaux de certaines analyses sont des conjectures basées sur les proportions élémentaires, et c'est grâce à une analyse DRX que les phases peuvent être confirmées.

C.2.1 . Essai de solubilité du $\text{Cu}_{(s)}$

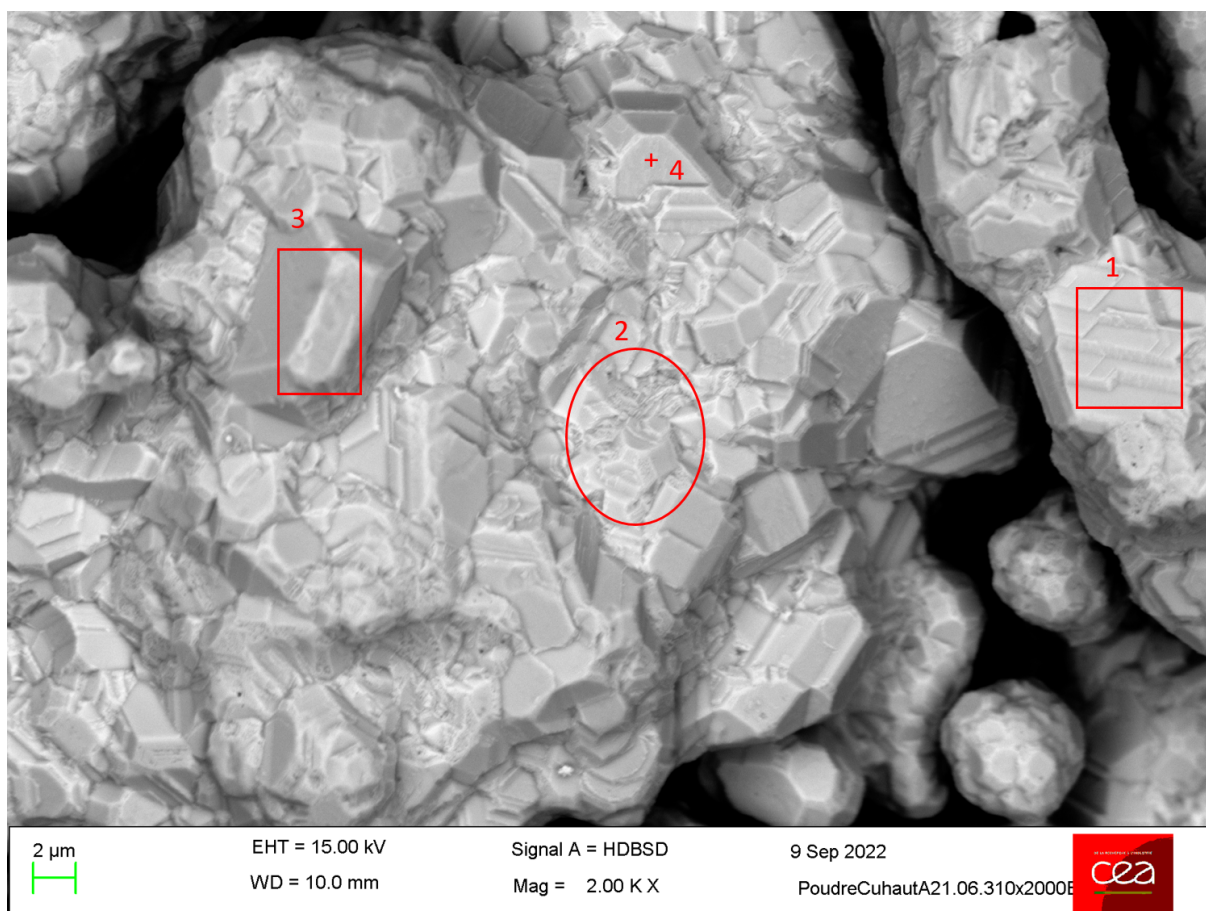


Figure C.3 – Photo de la zone analysée en EDS pour la poudre de $\text{Cu}_{(s)}$ après les mesures de solubilité

Table C.2 – Composition de la poudre de $\text{Cu}_{(s)}$ après les mesures de solubilité obtenue par analyse EDS

Zone	O (%at)	Cu (%at)
1	1.4	98.6
2	9.6	90.4
3	2.3	97.7
4	7	93

C.2.2 . Essai E3

C.2.2.1 . Plaque d'acier au carbone

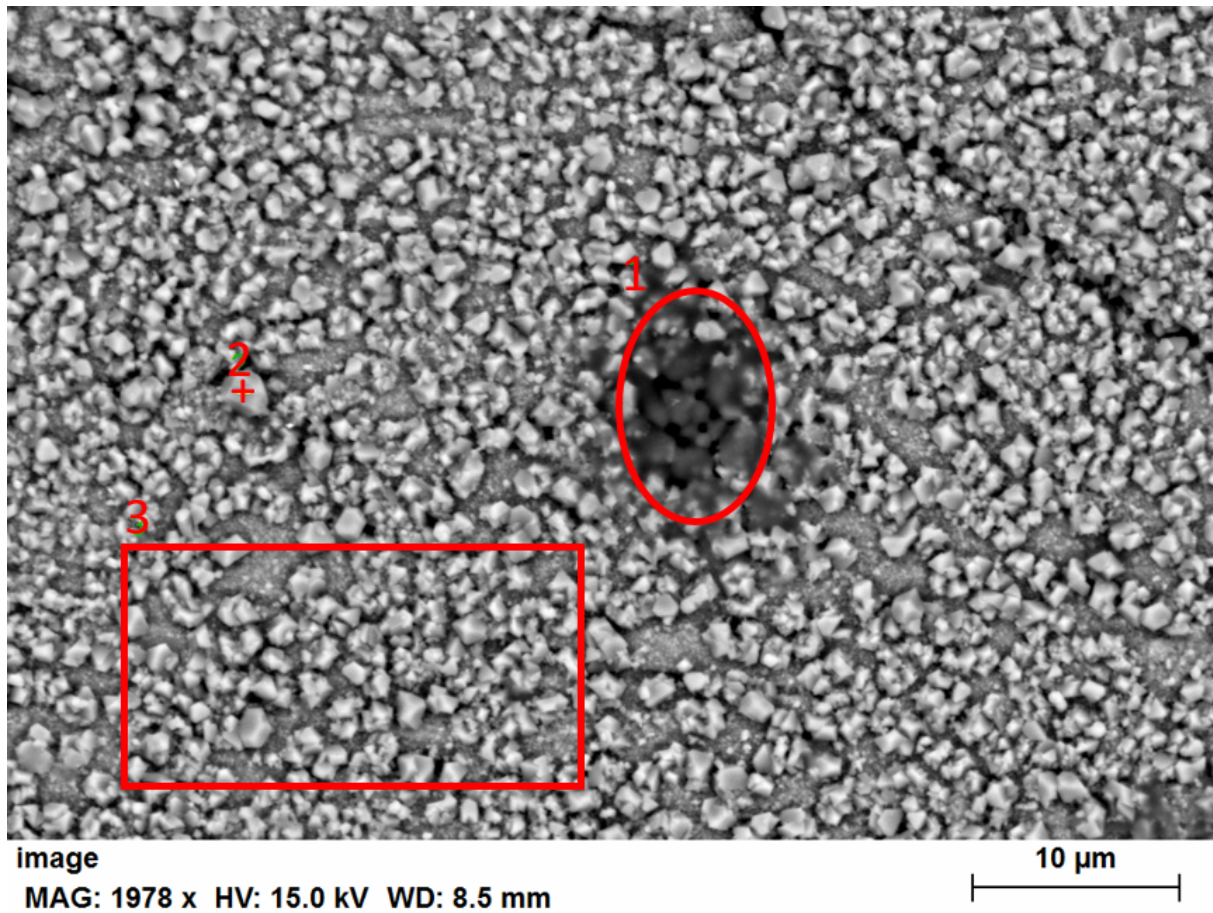
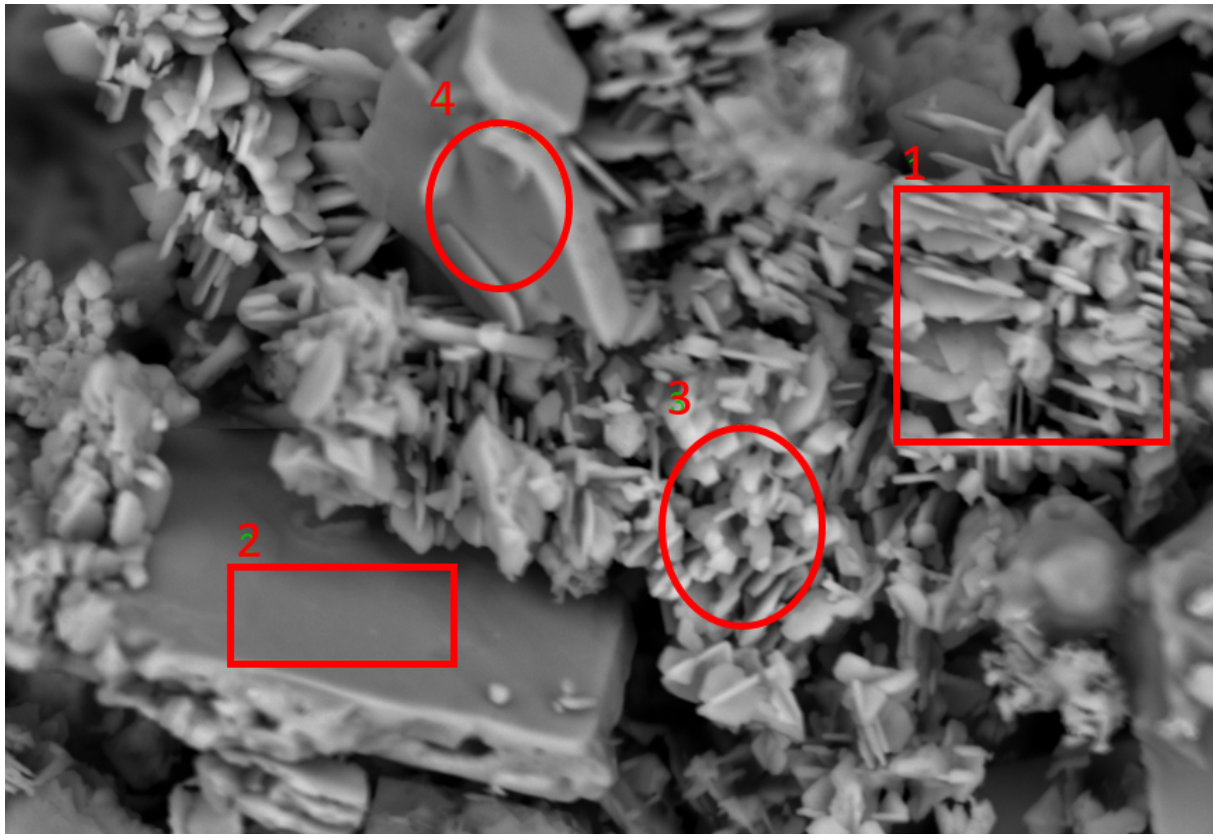


Figure C.4 – Photo de la zone analysée en EDS pour la plaque d'acier au carbone après l'essai E3

Table C.3 – Composition de la plaque d'acier au carbone après l'essai E3 obtenue par analyse EDS

Zone	O (%at)	Na (%at)	P (%at)	Fe (%at)	Ni (%at)
1	45	25.3	7.1	20.9	0.7
2	57.9	1.7	0.3	35.9	2.7
3	49.6	1.4	0.2	46.5	1.2

C.2.2.2 . Précipité vert



image

MAG: 1992 x HV: 15.0 kV WD: 10.5 mm

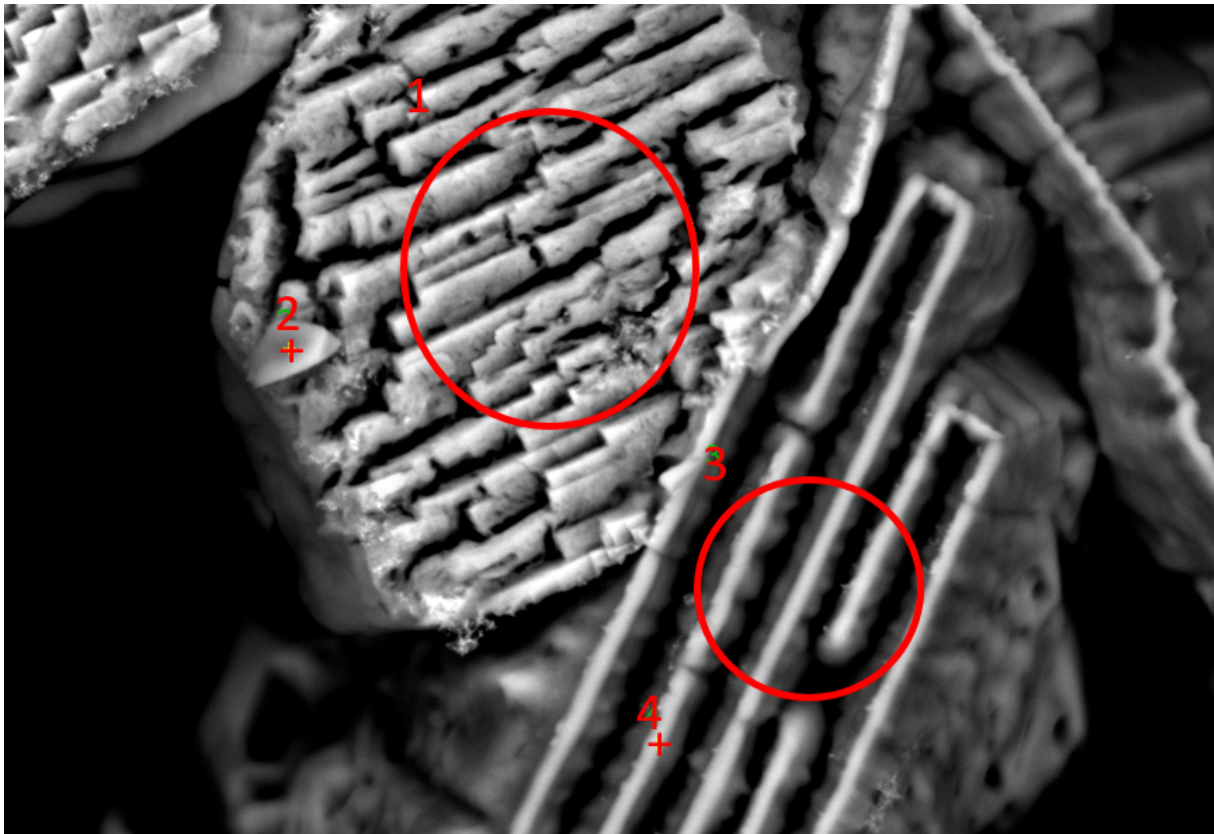
10 µm

Figure C.5 – Photo de la zone analysée en EDS pour le précipité vert après l'essai E3

Table C.4 – Composition du précipité vert après l'essai E3 obtenue par analyse EDS

Zone	O (%at)	Na (%at)	P (%at)	Ni (%at)	Rapport Na/P
1	51.8	27.7	12.6	7.9	2.20
2	41.8	31.6	16.2	10.5	1.95
3	50.0	27.6	13.5	8.9	2.04
4	56.9	25.6	10.7	6.7	2.39

C.2.2.3 . Précipité jaune



image

MAG: 1992 x HV: 15.0 kV WD: 10.1 mm

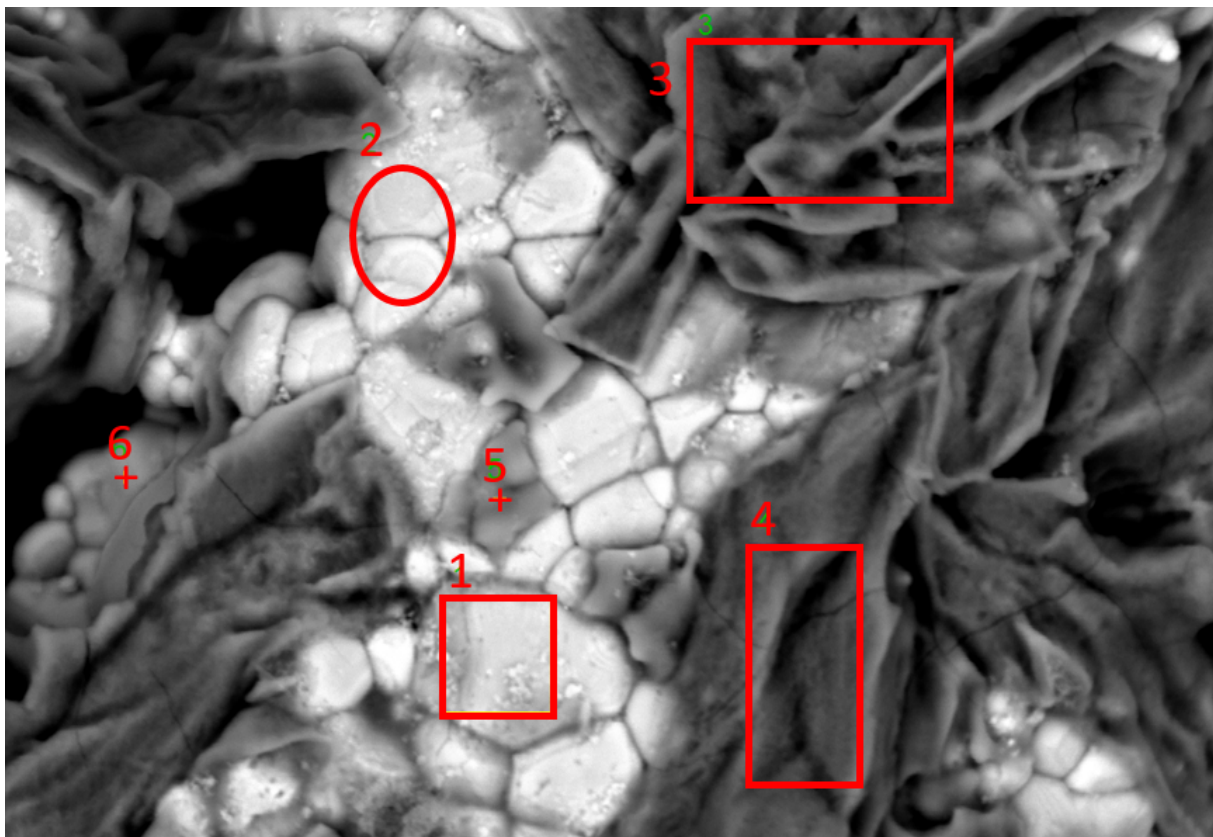
10 μ m

Figure C.6 – Photo de la zone analysée en EDS pour le précipité jaune après l'essai E3

Table C.5 – Composition du précipité jaune après l'essai E3 obtenue par analyse EDS

Zone	O (%at)	Na (%at)	P (%at)	Ni (%at)	Rapport Na/P
1	49.8	35.5	12.9	1.8	2.76
2	55.0	32.1	11.0	1.9	2.92
3	49.1	33.5	14.9	2.5	2.25
4	48.5	34.1	14.6	2.8	2.33

C.2.2.4 . Blocs de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$



image

MAG: 2030 x HV: 15.0 kV WD: 9.8 mm

10 μm

Figure C.7 – Photo de la zone analysée en EDS pour les blocs de magnétite après l'essai E3

Table C.6 – Composition des blocs de magnétite après l'essai E3 obtenue par analyse EDS

Zone	O (%at)	Na (%at)	P (%at)	Fe (%at)	Ni (%at)
1	56.5	8.6	1.4	30.2	2.1
2	59.8	2.4	0.4	34.0	2.3
3	46.4	35.2	16.7	1.4	0.2
4	49.4	35.5	13.1	1.6	0.2
5	51.7	14.9	4.9	27.9	0.3
6	62.8	5.0	0.8	28.7	1.5

C.2.3 . Essai S1

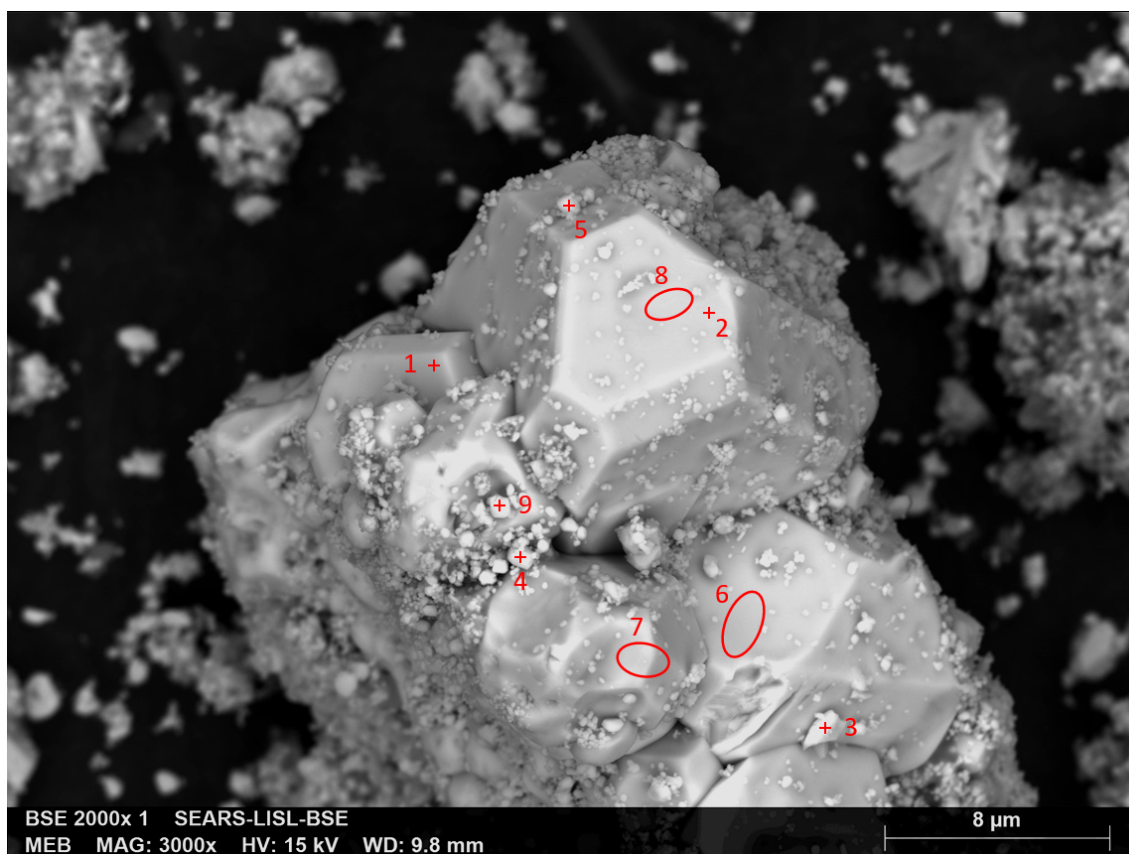


Figure C.8 – Photo de la zone analysée en EDS pour la poudre de $\text{CuO}_{(s)}$ après l'essai S1

Table C.7 – Composition de la poudre de $\text{CuO}_{(s)}$ après l'essai S1 obtenue par analyse EDS. En vert, le $\text{CuO}_{(s)}$. En bleu, le $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$. En rouge, du cuivre partiellement oxydé (mélange $\text{Cu}_{(s)}$ - $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$)

Zone	C (%at)	O (%at)	Cu (%at)	Rapport Cu/O	Espèce
1	21.9	33.6	44.5	1.3	$\text{CuO}_{(s)}$
2	19	27.3	53.7	2	$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$
3	23.7	10.9	65.4	6	mélange
4	15.7	40.4	43.9	1.1	$\text{CuO}_{(s)}$
5	35.8	35.7	28.5	0.8	$\text{CuO}_{(s)}$
6	11.6	12.5	75.9	6.1	mélange
7	28.3	14.1	57.6	4.1	mélange
8	19.6	27.4	53	1.9	$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$
9	18.8	34.4	46.8	1.4	$\text{CuO}_{(s)}$

C.2.4 . Essai S2

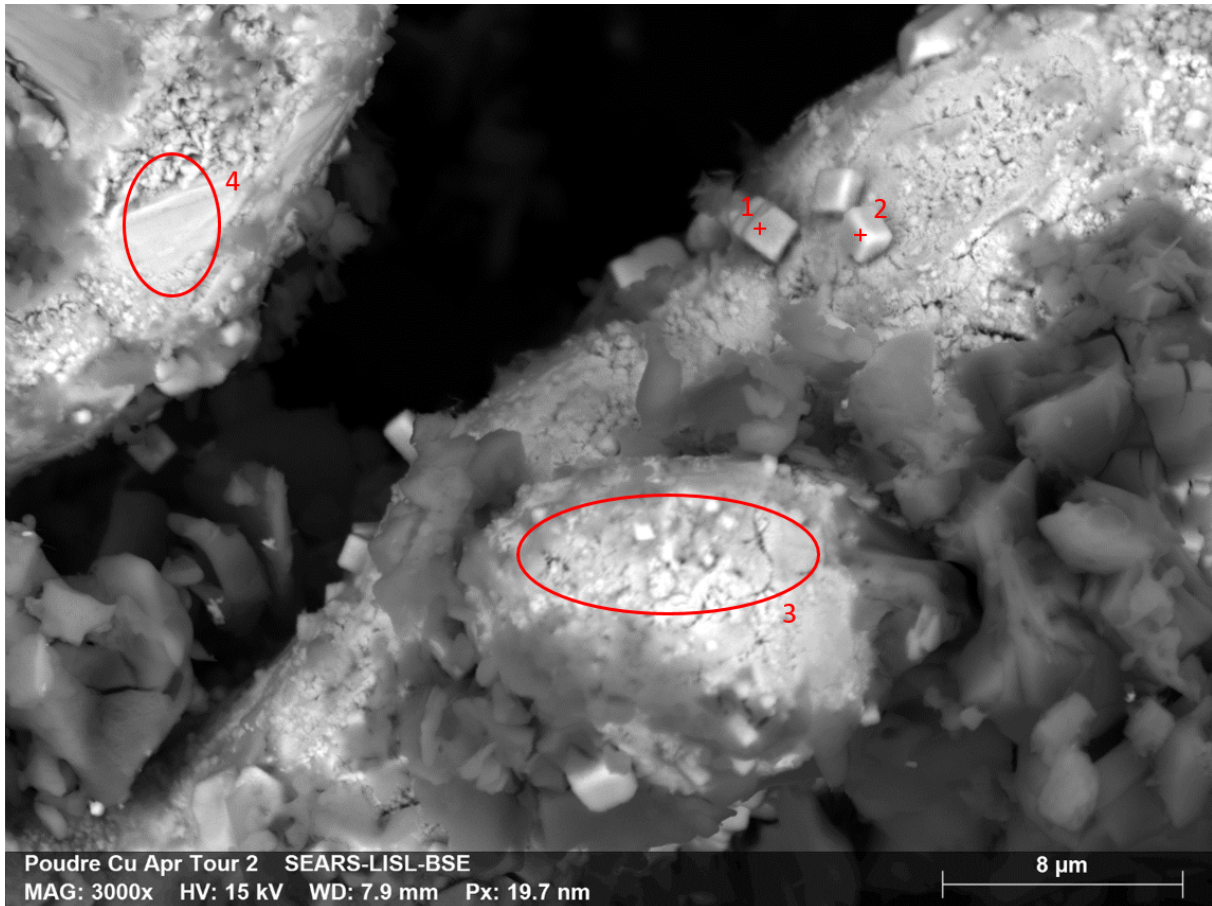


Figure C.9 – Photo de la zone analysée en EDS pour la poudre de $\text{Cu}_{(s)}$ après l'essai S2

Table C.8 – Composition de la poudre de $\text{Cu}_{(s)}$ après l'essai S2 obtenue par analyse EDS. En vert, le $\text{Cu}_{(s)}$. En bleu, le $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$. En rouge, du cuivre partiellement oxydé (mélange $\text{Cu}_{(s)}$ - $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$)

Zone	C (%at)	O (%at)	Na (%at)	P (%at)	Cu (%at)	Rapport Cu/O	Espèce
1		7.8	7.7	0.8	83.7	10.7	$\text{Cu}_{(s)}$
2	10.9	14.9	12.8	2	59.3	4	mélange
3		30.8		2.8	66.5	2.2	$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$
4		12.5		1.3	86.2	6.9	$\text{Cu}_{(s)}$

C.2.5 . Essai S3

C.2.5.1 . Poudre de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{Cu}_{(s)}$



Figure C.10 – Photo de la zone analysée en EDS pour la poudre de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{Cu}_{(s)}$ après l'essai S3

Table C.9 – Composition de la poudre de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{Cu}_{(s)}$ après l'essai S3 obtenue par analyse EDS. En vert, le $\text{Cu}_{(s)}$ avec des traces de magnétite. En rouge, une phase mixte Na, Fe, P et O (SIHP)

Zone	C (%at)	O (%at)	Na (%at)	P (%at)	Fe (%at)	Cu (%at)	Espèce
1		31.2			6.0	62.8	$\text{Cu}_{(s)}$
2	6.4	47.3	20.3	6.9	8.0	11.1	SIHP
3	6.7	52.7	17.7	6.5	11.9	4.6	SIHP
4	12.5	21.4			3.2	62.9	$\text{Cu}_{(s)}$
5	10.1	30.1			9.5	50.2	$\text{Cu}_{(s)}$
6	5.7	52.3	19.5	11.8	10.3	0.5	SIHP

C.2.5.2 . Poudre de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ + $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$



Figure C.11 – Photo de la zone analysée en EDS pour la poudre de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ + $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ après l'essai S_3

Table C.10 – Composition de la poudre de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ + $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ après l'essai S_3 obtenue par analyse EDS. En vert, le $\text{Cu}_{(s)}$ avec des traces de magnétite. En bleu, la magnétite. En rouge, une phase mixte Na, Fe, P et O (SIHP)

Zone	C (%at)	O (%at)	Na (%at)	P (%at)	Fe (%at)	Cu (%at)	Espèce
1	18	22.2			2.4	57.4	$\text{Cu}_{(s)}$
2	10.3	26.7			2.2	60.8	$\text{Cu}_{(s)}$
3	7	53.2	23.3	9.5	6.7	0.4	SIHP
4	5.4	43.3	9.7	2.6	23.8	15.1	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$

C.2.5.3 . Poudre de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ + $\text{CuO}_{(s)}$

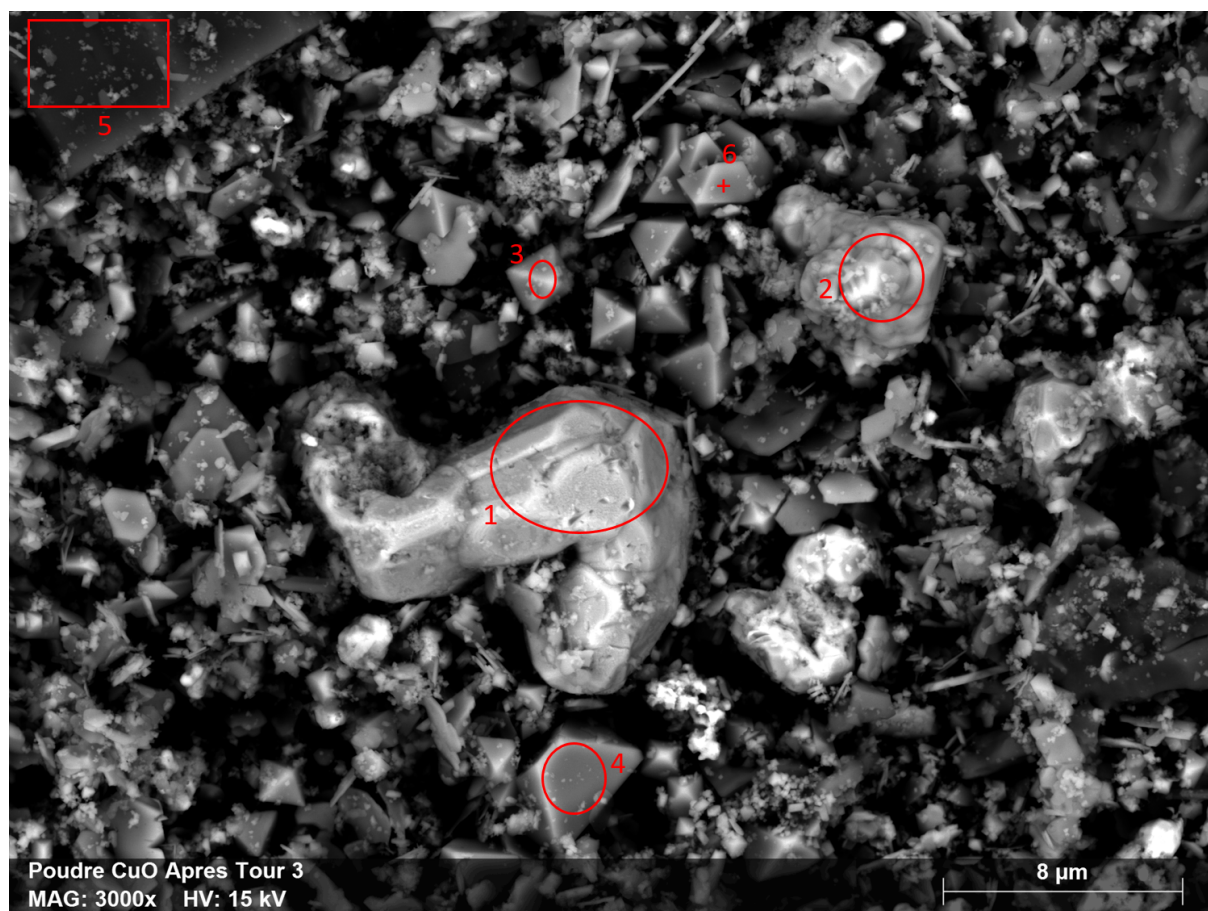


Figure C.12 – Photo de la zone analysée en EDS pour la poudre de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ + $\text{CuO}_{(s)}$ après l'essai S_3

Table C.11 – Composition de la poudre de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ + $\text{CuO}_{(s)}$ après l'essai S_3 obtenue par analyse EDS. En vert, le $\text{Cu}_{(s)}$ avec des traces de magnétite. En bleu, la magnétite. En jaune, l'hématite. En rouge, une phase mixte Na, Fe, P et O (SIHP)

Zone	C (%at)	O (%at)	Na (%at)	P (%at)	Fe (%at)	Cu (%at)	Espèce
1	19	17.1			6.2	57.6	$\text{Cu}_{(s)}$
2	14.3	12.3			4.9	68.5	$\text{Cu}_{(s)}$
3	16.9	50.6			32.5		$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$
4	7.2	49.8			43		$\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$
5	5.4	51.6	21.5	13.3	8.3		SIHP
6	6.1	56.9			37		$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$

C.2.6 . Essai E4

C.2.6.1 . Plaque de cuivre métallique

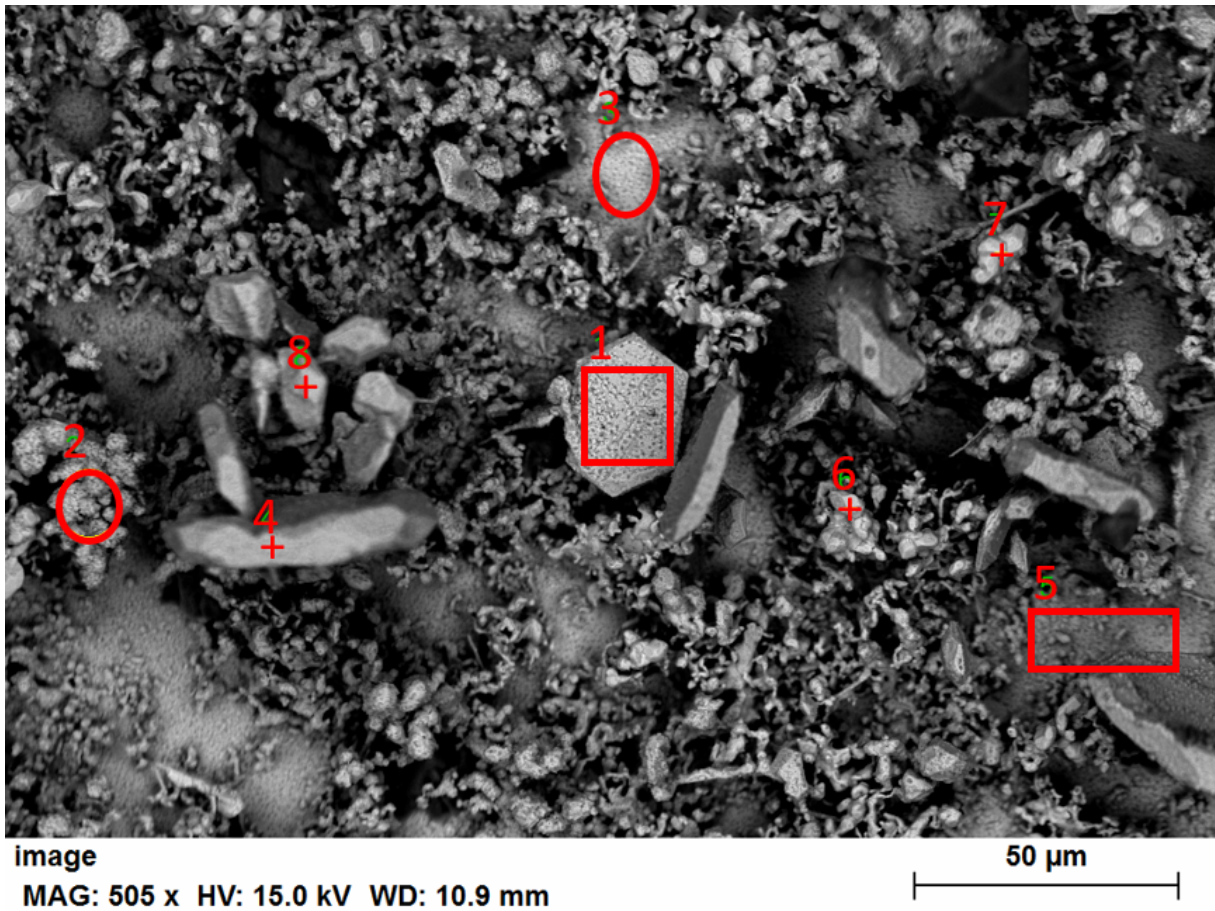


Figure C.13 – Photo de la zone analysée en EDS pour la plaque de cuivre métallique après l'essai E4

Table C.12 – Composition de la plaque de cuivre après l'essai E4 obtenue par analyse EDS

Zone	O (%at)	Cu (%at)	Rapport Cu/O
1	17.0	83.0	4.88
2	20.3	79.7	3.92
3	13.0	87.0	6.68
4	24.0	76.0	3.16
5	7.9	92.1	11.64
6	19.4	80.6	4.16
7	16.9	83.1	4.93
8	24.2	75.8	3.13

C.2.6.2 . Précipité vert

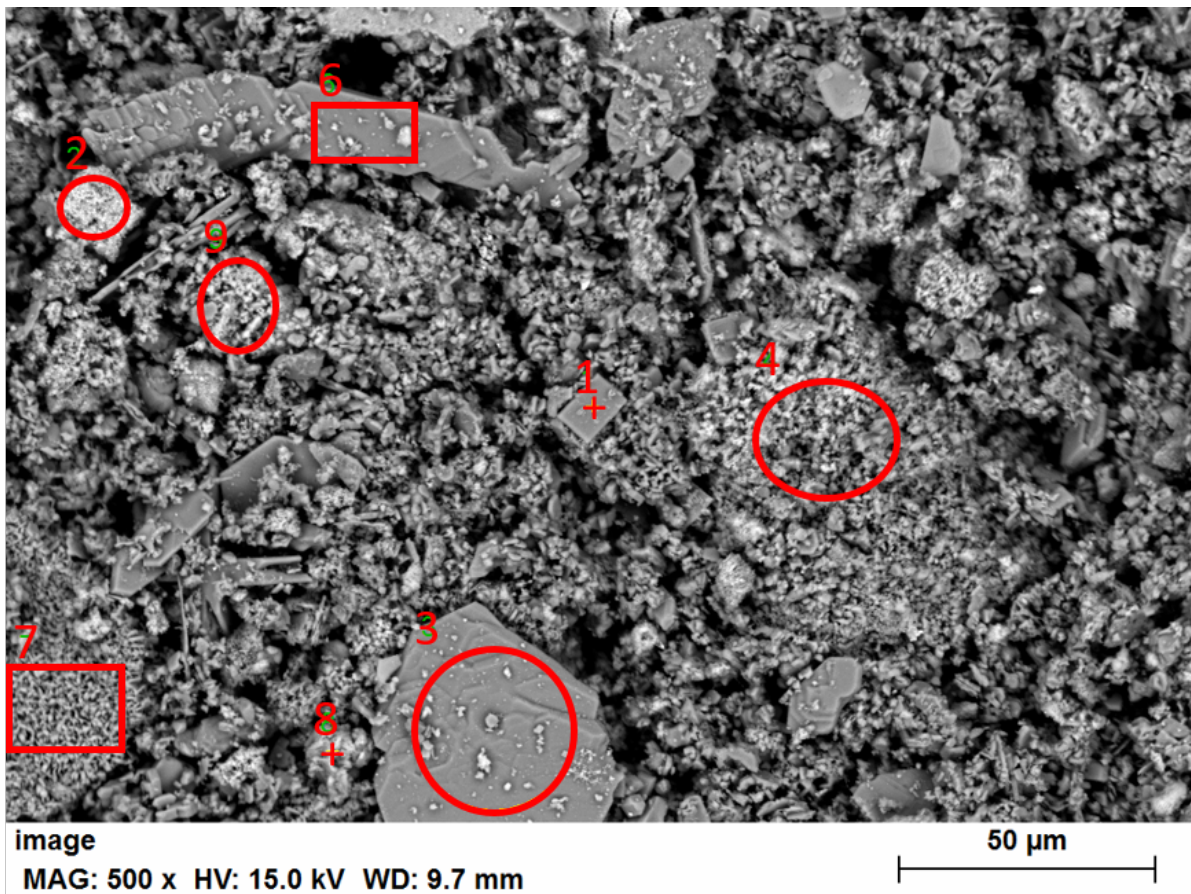
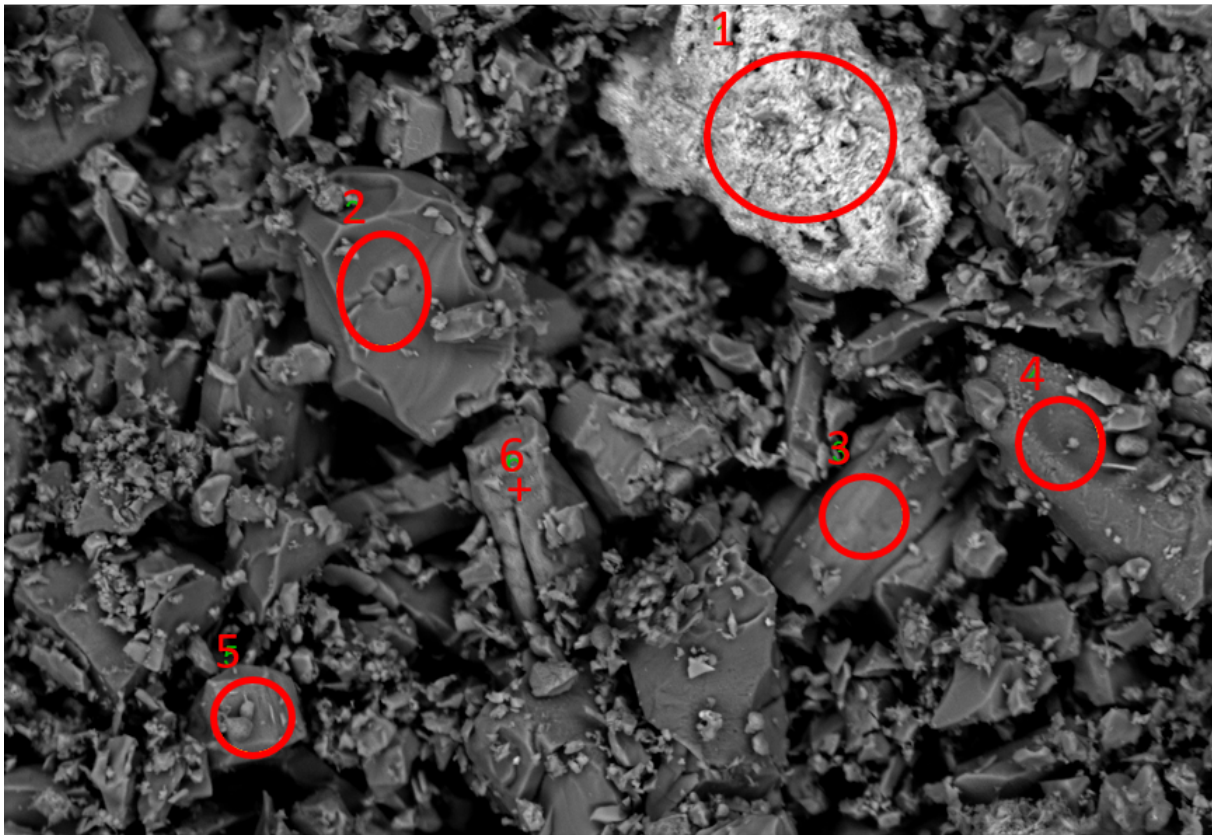


Figure C.14 – Photo de la zone analysée en EDS pour le précipité vert après l'essai E4

Table C.13 – Composition du précipité vert après l'essai E4 obtenue par analyse EDS

Zone	O (%at)	Na (%at)	Si (%at)	P (%at)	Ni (%at)	Rapport Na/P
1	57.3	19.4	2.8	9.6	10.5	2.03
2	60.5	6.4	0.5	3.8	28.8	1.70
3	53.3	26.4	0.3	11.7	8.3	2.26
4	53.6	19.6	3.0	9.9	13.4	1.98
6	55.2	26.2	0.6	10.2	7.8	2.57
7	47.7	29.0		13.6	9.7	2.13
8	62.8	8.2	12.7	2.3	11.2	3.61
9	58.4	7.1	11.3	2.7	19.4	2.62

C.2.6.3 . Précipité jaune



image

MAG: 500 x HV: 15.0 kV WD: 9.7 mm

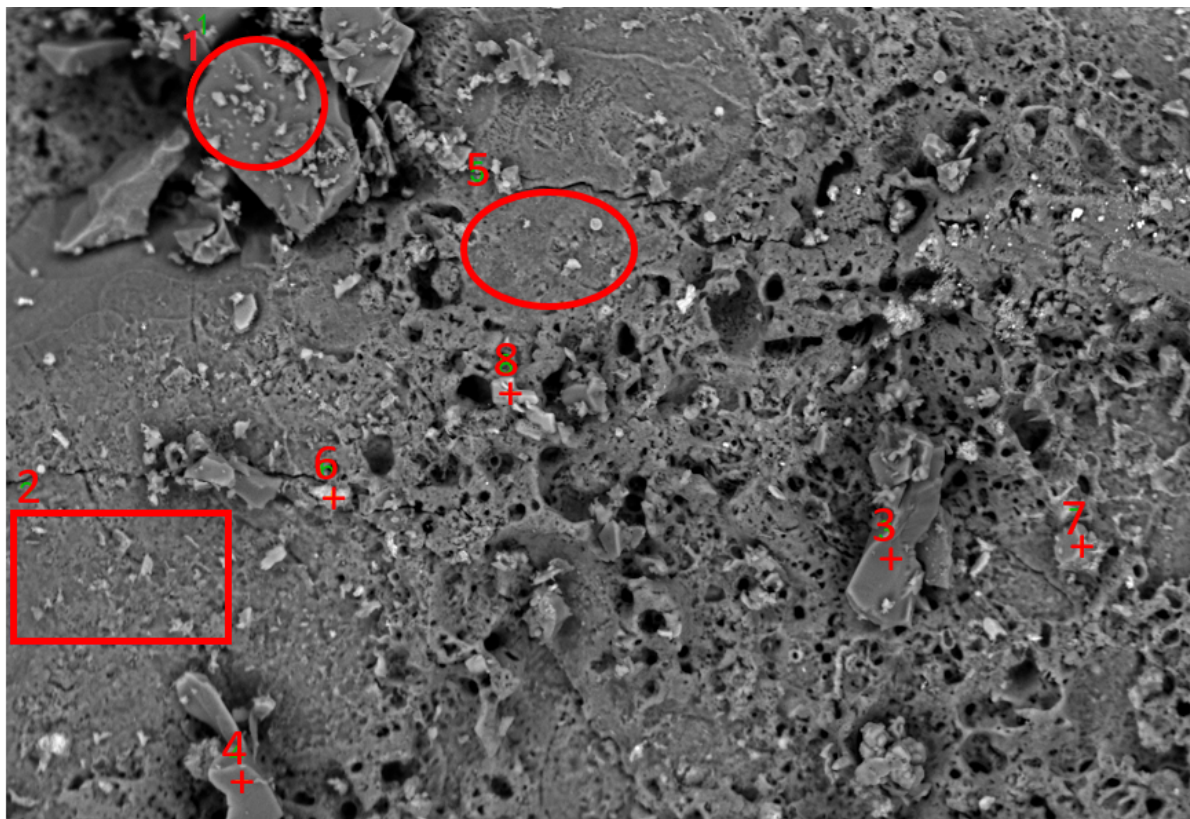
50 μ m

Figure C.15 – Photo de la zone analysée en EDS pour le précipité jaune après l'essai E4

Table C.14 – Composition du précipité jaune après l'essai E4 obtenue par analyse EDS

Zone	O (%at)	Na (%at)	P (%at)	Ni (%at)	Rapport Na/P
1	58.2	9.3	7.3	24.4	1.28
2	52.9	36.2	10.9		3.30
3	49.9	35.8	12.1	2.2	2.96
4	51.9	35.5	12.7		2.79
5	50.3	34.8	12.7	2.2	2.75
6	53.7	33.5	11.9	0.9	2.81

C.2.6.4 . Précipité blanc



image

MAG: 500 x HV: 15.0 kV WD: 8.7 mm

50 μ m

Figure C.16 – Photo de la zone analysée en EDS pour le précipité blanc après l'essai E4

Table C.15 – Composition du précipité blanc après l'essai E4 obtenue par analyse EDS

Zone	O (%at)	Na (%at)	P (%at)	Ni (%at)	Rapport Na/P
1	49.2	34.1	16.7		2.05
2	52.8	35.8	11.4		3.15
3	53.4	35.2	11.4		3.09
4	53.5	36.2	10.3		3.53
5	51.2	34.2	14.6		2.34
6	54.9	27.9	9.5	7.4	2.92
7	54.5	31.3	12.2	2.1	2.56
8	52.8	26.8	13.5	6.9	1.99

C.2.6.5 . Blocs de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{CuO}_{(s)}$

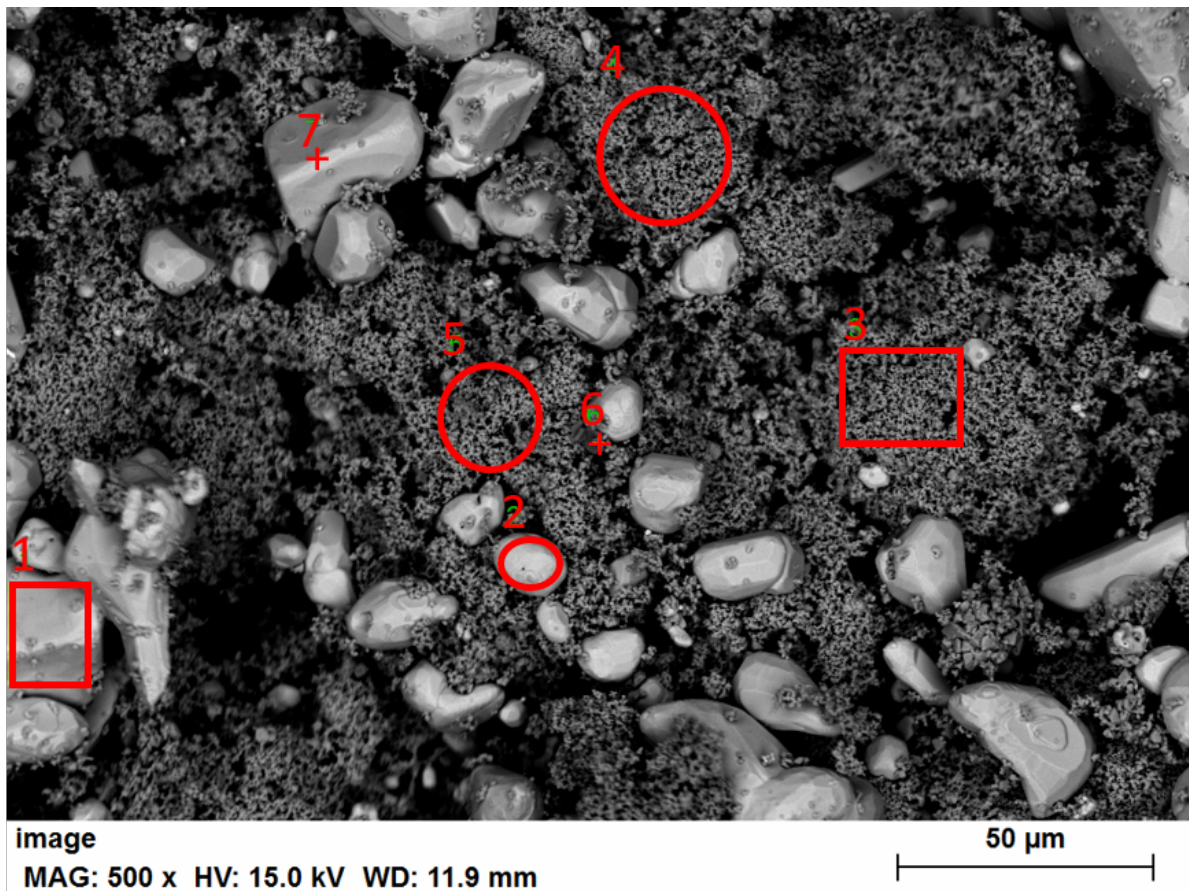


Figure C.17 – Photo de la zone analysée en EDS pour un bloc de $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{Cu}_{(s)}$ après l'essai E4

Table C.16 – Composition du bloc de magnétite après l'essai E4 obtenue par analyse EDS. Le pointé 6 est effectué sur un petit cristal noir partiellement caché par la croix

Zone	O (%at)	Na (%at)	P (%at)	Fe (%at)	Ni (%at)	Cu (%at)
1	9.8			6.4		83.8
2	6.9			6.5		86.6
3	45.8			53.4		0.8
4	48.5			50.2		1.3
5	45.6			53.2		1.2
6	58.3	20.2	9.8	3.8	7.9	
7				3.2		96.8

D - Fichiers de PhreeqCEA

Encadré D.1 - Fichier *OUT* pour la simulation de l'exemple 3

Input file: IN
 Output file: OUT
 Database file: BD-CEA

 Reading data base.

SOLUTION_MASTER_SPECIES
 SOLUTION_SPECIES
 PHASES
 END

 Reading input data for simulation 1.

KNOBS
 iterations 1000
 step_size 5.
 SELECTED_OUTPUT
 file /home/vital/Bureau/EssaiPhreeqCEA/Tableau_Resultats
 high_precision true
 simulation false
 state false
 solution false
 distance false
 time false
 step false
 pe false
 totals Cu
 equilibrium_phases Cu(s) Cu2O(s) CuO(s)
 EQUILIBRIUM_PHASES
 Cu(s) 0.0 0.0
 Cu2O(s) 0.0 0.0
 CuO(s) 0.0 1.0
 SOLUTION Ex_3
 temp 100.0
 pH 7 charge
 pe 0
 units mol/kgw
 Cu 0.0
 O(0) 0.5
 END

 Beginning of initial solution calculations.

Initial solution 1. Ex_3

-----Solution_composition-----

Elements	Molality	Moles
O(0)	5.000e-01	5.000e-01

-----Description of solution-----

pH	=	6.127	Charge balance
pe	=	0.000	
Activity of water	=	0.996	
Ionic strength	=	7.477e-07	
Mass of water (kg)	=	1.000e+00	
Total alkalinity (eq/kg)	=	0.000e+00	
Total carbon (mol/kg)	=	0.000e+00	
Total CO2 (mol/kg)	=	0.000e+00	

Temperature (deg C) = 100.000
 Electrical balance (eq) = 0.000e+00
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 0.00
 Iterations = 6
 Total H = 1.110169e+02
 Total O = 5.600844e+01

-----Redox couples-----

Redox couple	pe	Eh (volts)
O(-2)/O(0)	10.2535	0.7591

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
H+	7.477e-07	7.468e-07	-6.126	-6.127	-0.001
OH-	7.477e-07	7.468e-07	-6.126	-6.127	-0.001
H2O	5.551e+01	9.957e-01	1.744	-0.002	0.000
H(0)	9.138e-16				
H2	4.569e-16	4.569e-16	-15.340	-15.340	0.000
O(0)	5.000e-01				
O2	2.500e-01	2.500e-01	-0.602	-0.602	0.000

-----Saturation_indices-----

Phase	SI	log_IAP	log_KT	
H2(g)	-12.25	-15.34	-3.09	H2
H2O(g)	0.00	-0.00	-0.01	H2O
O2(g)	2.48	-0.60	-3.08	O2

Beginning of batch-reaction calculations.

Reaction step 1.

Using solution 1. Ex_3
Using pure phase assemblage 1.

-----Phase_assemblage-----

Phase	SI	log_IAP	log_KT	Moles_in_assemblage		
				Initial	Final	Delta
Cu(s)	-18.24	-30.63	-12.38	0.000e+00	0	0.000e+00
Cu2O(s)	-15.05	-15.22	-0.16	0.000e+00	0	0.000e+00
CuO(s)	-0.00	5.22	5.22	1.000e+00	1.000e+00	-1.008e-06

-----Solution_composition-----

Elements	Molality	Moles
Cu	1.008e-06	1.008e-06

-----Description of solution-----

pH = 6.395 Charge balance
 pe = 9.986 Adjusted to redox equilibrium
 Activity of water = 0.996
 Ionic strength = 1.413e-06
 Mass of water (kg) = 1.000e+00
 Total alkalinity (eq/kg) = 0.000e+00
 Total carbon (mol/kg) = 0.000e+00

Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+00
 Temperature (deg C) = 100.000
 Electrical balance (eq) = -1.694e-21
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -0.00
 Iterations = 21
 Total H = 1.110169e+02
 Total O = 5.600844e+01

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
OH-	1.386e-06	1.384e-06	-5.858	-5.859	-0.001
H+	4.036e-07	4.030e-07	-6.394	-6.395	-0.001
H2O	5.551e+01	9.957e-01	1.744	-0.002	0.000
Cu(1)	2.226e-14				
CuOH	1.227e-14	1.227e-14	-13.911	-13.911	0.000
Cu+	9.982e-15	9.966e-15	-14.001	-14.001	-0.001
Cu(OH)2-	1.958e-18	1.955e-18	-17.708	-17.709	-0.001
Cu(2)	1.008e-06				
CuOH+	9.287e-07	9.272e-07	-6.032	-6.033	-0.001
Cu(OH)2	5.174e-08	5.174e-08	-7.286	-7.286	0.000
Cu+2	2.703e-08	2.685e-08	-7.568	-7.571	-0.003
Cu(OH)3-	4.990e-12	4.982e-12	-11.302	-11.303	-0.001
Cu(OH)4-2	1.937e-16	1.925e-16	-15.713	-15.716	-0.003
H(0)	2.843e-36				
H2	1.421e-36	1.421e-36	-35.847	-35.847	0.000
O(0)	5.000e-01				
O2	2.500e-01	2.500e-01	-0.602	-0.602	0.000

-----Saturation_indices-----

Phase	SI	log_IAP	log_KT	
Cu(s)	-18.24	-30.63	-12.38	Cu
Cu2O(s)	-15.05	-15.22	-0.16	Cu2O
CuO(s)	-0.00	5.22	5.22	CuO
H2(g)	-32.76	-35.85	-3.09	H2
H2O(g)	0.00	-0.00	-0.01	H2O
O2(g)	2.48	-0.60	-3.08	O2

 End of simulation.

 End of run.

Encadré D.2 - Fichier *OUT* pour la simulation des conditions de l'essai E4

Input file: IN
Output file: OUT
Database file: BD-CEA

Reading data base.

SOLUTION_MASTER_SPECIES
SOLUTION_SPECIES
PHASES
END

Reading input data for simulation 1.

KNOBS
iterations 1000
step_size 5.
SELECTED_OUTPUT
file Tableau_Resultats
high_precision true
simulation false
state false
solution false
distance false
time false
step false
pe false
totals Cu Fe Na P
equilibrium_phases Cu(s) Cu2O(s) CuO(s) CuFe2O4(s) Fe(s) FeFe2O4(s) Fe2O3(s)
Fe(OH)2(s) Fe(OH)3(s) CuHPO4(s) CuHPO4:H2O(s) FePO4(s) FePO4:2H2O(s) FePO4:4H2O(s)
H3PO4(s) Na2Fe2O4(s) Na2HPO4(s) Na2HPO4:12H2O(s) Na2HPO4:7H2O(s) Na2O(s) Na3PO4(s)
NaH2PO4(s) NaOH(s)
EQUILIBRIUM_PHASES
Cu(s) 0.0 0.044
Cu2O(s) 0.0 0.0
CuO(s) 0.0 0.0157
CuFe2O4(s) 0.0 0.0
Fe(s) 0.0 0.0
FeFe2O4(s) 0.0 0.0306
Fe2O3(s) 0.0 0.0
Fe(OH)2(s) 0.0 0.0
Fe(OH)3(s) 0.0 0.0
CuHPO4(s) 0.0 0.0
CuHPO4:H2O(s) 0.0 0.0
FePO4(s) 0.0 0.0
FePO4:2H2O(s) 0.0 0.0
FePO4:4H2O(s) 0.0 0.0
H3PO4(s) 0.0 0.0
Na2Fe2O4(s) 0.0 0.0
Na2HPO4(s) 0.0 0.0
Na2HPO4:12H2O(s) 0.0 0.0
Na2HPO4:7H2O(s) 0.0 0.0
Na2O(s) 0.0 0.0
Na3PO4(s) 0.0 0.0
NaH2PO4(s) 0.0 0.0
NaOH(s) 0.0 0.0
SOLUTION Simulation_essai_E4
temp 250.0
pH 7 charge
pe -5.0
water 0.0378
units mol/kgw
Cu 0.0

```

Fe 0.0
Na 0.40433
P 0.16847
O(0) 0.0
H(0) 2.8e-05
END

```

Beginning of initial solution calculations.

Initial solution 1. Simulation_essai_E4

-----Solution_composition-----

Elements	Molality	Moles
H(0)	2.800e-05	1.058e-06
Na	4.043e-01	1.528e-02
P	1.685e-01	6.368e-03

-----Description of solution-----

```

pH = 9.760      Charge balance
pe = -5.000
Activity of water = 0.989
Ionic strength = 5.735e-01
Mass of water (kg) = 3.780e-02
Total alkalinity (eq/kg) = 0.000e+00
Total carbon (mol/kg) = 0.000e+00
Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+00
Temperature (deg C) = 250.000
Electrical balance (eq) = -8.674e-18
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -0.00
Iterations = 9
Total H = 4.205323e+00
Total O = 2.126223e+00

```

-----Redox couples-----

Redox couple	pe	Eh (volts)
H(0)/H(1)	-8.6741	-0.9004

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
OH-	6.592e-02	3.651e-02	-1.181	-1.438	-0.257
H+	3.135e-10	1.737e-10	-9.504	-9.760	-0.257
H2O	5.551e+01	9.892e-01	1.744	-0.005	0.000
H(0)	2.800e-05				
H2	1.400e-05	1.598e-05	-4.854	-4.797	0.057
Na(1)	4.043e-01				
Na+	4.015e-01	2.224e-01	-0.396	-0.653	-0.257
NaH2PO4	1.788e-03	2.040e-03	-2.748	-2.690	0.057
NaOH	1.063e-03	1.214e-03	-2.973	-2.916	0.057
NaHPO4-	6.866e-07	3.803e-07	-6.163	-6.420	-0.257
Na3PO4	1.693e-07	1.932e-07	-6.771	-6.714	0.057
Na2HPO4	3.183e-11	3.632e-11	-10.497	-10.440	0.057
O(0)	1.607e-24				
O2	8.036e-25	9.170e-25	-24.095	-24.038	0.057
P(5)	1.685e-01				
HP04-2	1.626e-01	1.530e-02	-0.789	-1.815	-1.026
P04-3	3.152e-03	1.546e-05	-2.501	-4.811	-2.309
NaH2PO4	1.788e-03	2.040e-03	-2.748	-2.690	0.057
H2PO4-	9.566e-04	5.298e-04	-3.019	-3.276	-0.257

NaHP04-	6.866e-07	3.803e-07	-6.163	-6.420	-0.257
Na3P04	1.693e-07	1.932e-07	-6.771	-6.714	0.057
H3P04	4.012e-10	4.578e-10	-9.397	-9.339	0.057
Na2HP04	3.183e-11	3.632e-11	-10.497	-10.440	0.057

-----Saturation_indices-----

Phase	SI	log_IAP	log_KT	
H2(g)	-2.17	-4.80	-2.62	H2
H2O(g)	1.59	-0.00	-1.60	H2O
H3P04(g)	-13.31	-9.34	3.97	H3P04
H3P04(s)	-18.13	-21.34	-3.21	H3P04
Na(s)	-19.98	6.71	26.68	Na
Na2HP04(s)	-1.28	-3.12	-1.84	Na2HP04
Na2HP04:12H2O(s)	-10.92	-3.18	7.74	Na2HP04:12H2O
Na2HP04:7H2O(s)	-6.70	-3.15	3.54	Na2HP04:7H2O
Na2O(s)	-23.60	-4.18	19.42	Na2O
Na3P04(s)	-1.22	-6.77	-5.55	Na3P04
NaH2P04(s)	-5.13	-3.93	1.21	NaH2P04
NaOH(s)	-4.78	-2.09	2.69	NaOH
O2(g)	-21.42	-24.04	-2.62	O2

Beginning of batch-reaction calculations.

Reaction step 1.

Using solution 1. Simulation_essai_E4
Using pure phase assemblage 1.

-----Phase_assemblage-----

Phase	SI	log_IAP	log_KT	Moles_in_assemblage		
				Initial	Final	Delta
Cu(s)	-0.00	-9.08	-9.08	4.400e-02	5.890e-02	1.490e-02
Cu2O(s)	-0.00	0.95	0.95	0.000e+00	3.995e-04	3.995e-04
CuFe2O4(s)	-2.79	-9.44	-6.65	0.000e+00	0	0.000e+00
CuHP04(s)	-20.73	-8.62	12.11	0.000e+00	0	0.000e+00
CuHP04:H2O(s)	-14.57	-8.62	5.94	0.000e+00	0	0.000e+00
CuO(s)	-2.30	0.72	3.02	1.570e-02	0	-1.570e-02
Fe(OH)2(s)	-10.87	-26.48	-15.61	0.000e+00	0	0.000e+00
Fe(OH)3(s)	-14.43	-38.66	-24.23	0.000e+00	0	0.000e+00
Fe(s)	-14.46	-13.88	0.58	0.000e+00	0	0.000e+00
Fe2O3(s)	-0.00	-10.16	-10.16	0.000e+00	4.590e-02	4.590e-02
FeFe2O4(s)	-1.94	-14.24	-12.30	3.060e-02	0	-3.060e-02
FeP04(s)	-7.20	-14.41	-7.21	0.000e+00	0	0.000e+00
FeP04:2H2O(s)	-9.61	-14.42	-4.81	0.000e+00	0	0.000e+00
FeP04:4H2O(s)	-76.61	-39.18	37.43	0.000e+00	0	0.000e+00
H3P04(s)	-18.13	-21.34	-3.21	0.000e+00	0	0.000e+00
Na2Fe2O4(s)	-7.04	8.05	15.09	0.000e+00	0	0.000e+00
Na2HP04(s)	-1.28	-3.12	-1.84	0.000e+00	0	0.000e+00
Na2HP04:12H2O(s)	-10.92	-3.18	7.74	0.000e+00	0	0.000e+00
Na2HP04:7H2O(s)	-6.70	-3.15	3.54	0.000e+00	0	0.000e+00
Na2O(s)	-23.60	-4.18	19.42	0.000e+00	0	0.000e+00
Na3P04(s)	-1.22	-6.77	-5.55	0.000e+00	0	0.000e+00
NaH2P04(s)	-5.13	-3.93	1.21	0.000e+00	0	0.000e+00
NaOH(s)	-4.78	-2.09	2.69	0.000e+00	0	0.000e+00

-----Solution_composition-----

Elements	Molality	Moles
Cu	1.432e-09	5.414e-11
Fe	5.216e-08	1.972e-09

Na 4.043e-01 1.528e-02
P 1.685e-01 6.368e-03

-----Description of solution-----

pH = 9.760 Charge balance
pe = -6.173 Adjusted to redox equilibrium
Activity of water = 0.989
Ionic strength = 5.735e-01
Mass of water (kg) = 3.780e-02
Total alkalinity (eq/kg) = 0.000e+00
Total carbon (mol/kg) = 0.000e+00
Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+00
Temperature (deg C) = 250.000
Electrical balance (eq) = 4.987e-18
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 0.00
Iterations = 11
Total H = 4.205323e+00
Total O = 2.126224e+00

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
OH-	6.592e-02	3.651e-02	-1.181	-1.438	-0.257
H+	3.135e-10	1.737e-10	-9.504	-9.760	-0.257
H2O	5.551e+01	9.892e-01	1.744	-0.005	0.000
Cu(1)	9.448e-10				
Cu+	9.448e-10	5.233e-10	-9.025	-9.281	-0.257
Cu(2)	4.875e-10				
Cu(OH)2	4.874e-10	5.562e-10	-9.312	-9.255	0.057
Cu(OH)+	4.274e-14	2.367e-14	-13.369	-13.626	-0.257
Cu+2	1.691e-18	1.591e-19	-17.772	-18.798	-1.026
Fe(2)	1.981e-09				
Fe(OH)3-	1.981e-09	1.097e-09	-8.703	-8.960	-0.257
Fe(OH)+	1.626e-13	9.006e-14	-12.789	-13.045	-0.257
Fe+2	2.655e-23	2.499e-24	-22.576	-23.602	-1.026
Fe(OH)2	1.252e-31	1.429e-31	-30.902	-30.845	0.057
Fe(3)	5.018e-08				
Fe(OH)4-	5.018e-08	2.779e-08	-7.300	-7.556	-0.257
Fe(OH)3	1.777e-12	2.028e-12	-11.750	-11.693	0.057
Fe(OH)2+	1.840e-16	1.019e-16	-15.735	-15.992	-0.257
Fe(OH)+2	1.032e-23	9.710e-25	-22.986	-24.013	-1.026
Fe+3	9.075e-33	4.451e-35	-32.042	-34.352	-2.309
H(0)	2.789e-10				
H2	1.394e-10	1.591e-10	-9.856	-9.798	0.057
Na(1)	4.043e-01				
Na+	4.015e-01	2.224e-01	-0.396	-0.653	-0.257
NaH2PO4	1.788e-03	2.040e-03	-2.748	-2.690	0.057
NaOH	1.063e-03	1.214e-03	-2.973	-2.916	0.057
NaHPO4-	6.866e-07	3.803e-07	-6.163	-6.420	-0.257
Na3PO4	1.693e-07	1.932e-07	-6.771	-6.714	0.057
Na2HPO4	3.183e-11	3.632e-11	-10.497	-10.440	0.057
O(0)	3.258e-29				
O2	1.629e-29	1.859e-29	-28.788	-28.731	0.057
P(5)	1.685e-01				
HP04-2	1.626e-01	1.530e-02	-0.789	-1.815	-1.026
P04-3	3.152e-03	1.546e-05	-2.501	-4.811	-2.309
NaH2P04	1.788e-03	2.040e-03	-2.748	-2.690	0.057
H2P04-	9.566e-04	5.298e-04	-3.019	-3.276	-0.257
NaHPO4-	6.866e-07	3.803e-07	-6.163	-6.420	-0.257
Na3P04	1.693e-07	1.932e-07	-6.771	-6.714	0.057
H3P04	4.012e-10	4.578e-10	-9.397	-9.339	0.057
Na2HP04	3.183e-11	3.632e-11	-10.497	-10.440	0.057

-----Saturation_indices-----

Phase	SI	log_IAP	log_KT	
Cu(s)	-0.00	-9.08	-9.08	Cu
Cu2O(s)	-0.00	0.95	0.95	Cu2O
CuFe2O4(s)	-2.79	-9.44	-6.65	CuFe2O4
CuHPO4(s)	-20.73	-8.62	12.11	CuHPO4
CuHPO4:H2O(s)	-14.57	-8.62	5.94	CuHPO4:H2O
CuO(s)	-2.30	0.72	3.02	CuO
Fe(OH)2(s)	-10.87	-26.48	-15.61	Fe(OH)2
Fe(OH)3(s)	-14.43	-38.66	-24.23	Fe(OH)3
Fe(s)	-14.46	-13.88	0.58	Fe
Fe2O3(s)	-0.00	-10.16	-10.16	Fe2O3
FeFe2O4(s)	-1.94	-14.24	-12.30	FeFe2O4
FePO4(s)	-7.20	-14.41	-7.21	FePO4
FePO4:2H2O(s)	-9.61	-14.42	-4.81	FePO4:2H2O
FePO4:4H2O(s)	-76.61	-39.18	37.43	FePO4:4H2O
H2(g)	-7.17	-9.80	-2.62	H2
H2O(g)	1.59	-0.00	-1.60	H2O
H3PO4(g)	-13.31	-9.34	3.97	H3PO4
H3PO4(s)	-18.13	-21.34	-3.21	H3PO4
Na(s)	-22.48	4.21	26.68	Na
Na2Fe2O4(s)	-7.04	8.05	15.09	Na2Fe2O4
Na2HPO4(s)	-1.28	-3.12	-1.84	Na2HPO4
Na2HPO4:12H2O(s)	-10.92	-3.18	7.74	Na2HPO4:12H2O
Na2HPO4:7H2O(s)	-6.70	-3.15	3.54	Na2HPO4:7H2O
Na2O(s)	-23.60	-4.18	19.42	Na2O
Na3PO4(s)	-1.22	-6.77	-5.55	Na3PO4
NaH2PO4(s)	-5.13	-3.93	1.21	NaH2PO4
NaOH(s)	-4.78	-2.09	2.69	NaOH
O2(g)	-26.11	-28.73	-2.62	O2

End of simulation.

End of run.

Bibliographie

- [1] SFEN. Le nucléaire et l'environnement, 2015.
- [2] RTE. Bilan électrique 2021 - Une production d'électricité assurée à plus de 92% par des sources n'émettant pas de gaz à effet de serre, February 2022.
- [3] C. Fribourg. Navires à propulsion nucléaire. *Techniques de l'Ingénieur*, 2001.
- [4] C. Fribourg. Réacteurs nucléaires de propulsion navale. *Techniques de l'Ingénieur*, January 2002.
- [5] J.-P. Hutin and D. Minière. *La maintenance des centrales nucléaires*. Lavoisier : Tec & Doc, Paris, 2016.
- [6] EDF. Source RTE - Bilan électrique 2017, 2017.
- [7] P. Coppelani, N. Hassenboehler, and J. Joseph. *La chaudière des réacteurs à eau sous pression*. EDP Sciences, Les Ulis, France, 2004.
- [8] P. Combrade and F. Vaillant. Corrosion des alliages de nickel et des aciers inoxydables en milieux REP pollués ou confinés. *Techniques de l'Ingénieur*, January 2014.
- [9] J. Riznic. *Steam Generators for Nuclear Power Plants*. Elsevier, 2017.
- [10] J. Mandula. *Nuclear power plant design characteristics structure of nuclear power plant design characteristics in the IAEA Power Reactor Information System (PRIS)*. International Atomic Energy Agency, Vienna, 2007.
- [11] A. Stutzmann, S. Leclercq, and C. Mansour. Chimie des milieux primaire et secondaire des centrales nucléaires REP françaises. *Techniques de l'Ingénieur*, October 2015.
- [12] R. Brazzini. The use of titanium tubes in French sea-water cooled nuclear plant condensers. In H. Kimura and O. Izumi, editors, *Titanium '80, science and technology: Proceedings of the Fourth International Conference on Titanium*, volume 4, pages 3045–3052, Kyoto, Japan, May 1980. Metallurgical Society of AIME.
- [13] J.-P. Berge and J. Samman. Connaitre les phénomènes de corrosion pour organiser les programmes d'END dans les centrales nucléaires. Technical Report INIS-FR-316, INIS, 2001.
- [14] C. A. Powell and T. M. Harold. Copper-nickel alloys for seawater corrosion resistance and anti-fouling - A state of the art review. pages 00627/2–00627/17, Orlando, FL, March 2000.
- [15] P. Hartmann, F. Bordet, C. Chevalier, J.-L. Colin, M. Khalanski, and P.-Y. Hémidy. Centrales nucléaires et environnement - Prélèvements d'eau et rejets. Technical report, EDF - Disvision Production Nucléaire, Site Cap Ampère, St Denis, France, 2020.

- [16] M.-C. Bardet, F. Covard, and O. Javay. Rapport de l'ASN sur l'état de la sûreté nucléaire et de la radioprotection en France en 2021. Technical report, Autorité de Sûreté Nucléaire, Montrouge, France, May 2022.
- [17] T. Dupuy. *Modélisation des transferts thermiques dans les dépôts d'encrassement des générateurs de vapeur*. PhD thesis, Ecole centrale de Marseille, October 2019.
- [18] Y. Xie and J. Zhang. Corrosion and deposition on the secondary circuit of steam generators. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 53(10) :1455–1466, October 2016.
- [19] R. W. Staehle, J. A. Gorman, and A. R. McIlree, editors. *Control of corrosion on the secondary side of steam generators : proceedings of the meeting, "Improving the understanding and control of corrosion on the secondary side of steam generators", held at the Airlie Conference Center, Airlie, Virginia, October 9 - 13, 1995*, volume 28. NACE International, Houston, 1996.
- [20] F. Nordmann and J.-M. Fiquet. Selection criteria for the best secondary water chemistry. *Nuclear Engineering and Design*, 160(1-2) :193–201, February 1996.
- [21] A. Drexler, S. Weiss, F. Roumiguere, and J. Fandrich. Water chemistry operation experience and steam generator maintenance measures in PWRs. Erlangen (Germany), 2010.
- [22] M. A. Rodríguez. Corrosion control of nuclear steam generators under normal operation and plant-outage conditions : a review. *Corrosion Reviews*, 38(3) :195–230, June 2020.
- [23] V. M. Marcy and S. L. Halstead. Improved basis for coordinated phosphate-pH control of boiler water. *Combustion*, pages 45–47, January 1964.
- [24] I. M. Baghni and A. I. Zwebek. Using of congruent phosphate as equilibrium phosphate boilers water treatment. volume 110, pages 159–169. WIT Transactions on The Built Environment, September 2009.
- [25] R. Jr. Varrin. Characterization of PWR steam generator deposits. Technical report EPRI-TR-106048, EPRI, 1996.
- [26] S. Klimas, D. Guzonas, and C. W. Turner. Identification and testing of amines for steam generator chemistry and deposit control. Technical report 1002773, Chalk River Laboratories, Chalk River, Ontario, Canada K0J 1J0, December 2002.
- [27] S. Klimas, K. Fruzzetti, C. W. Turner, P. V. Balakrishnan, G. L. Strati, and R. L. Tapping. Identification and testing of amines for steam generator corrosion and fouling control. pages 271–278. Engineering Conferences International Symposium Series, May 2003.
- [28] L. Caruso and H. T. Michels. The resistance of copper-nickel alloys to ammonia corrosion in simulated steam condenser environments. *Materials Performance*, 12 :35–39, January 1981.

- [29] D. A. Palmer, P. Benezeth, J. M. Simonson, and A. Y. Petrov. The Transport and Chemistry of Copper in Power Plants as Determined by Laboratory Experiments. Technical report, OSTI, June 2000.
- [30] D. A. Palmer. Behavior of aqueous electrolytes in steam cycles. Technical report 1003993, EPRI, 2001.
- [31] EDF. Rapport annuel d'information du public relatif aux installations nucléaires de base de Dampierre-en-Burly. Technical report, EDF, Dampierre-en-Burly, 2016.
- [32] R. D. Varrin. Deposit accumulation in PWR steam generators. In *Steam Generators for Nuclear Power Plants*, pages 323–363. Elsevier, 2017.
- [33] H.-P. Hermansson. The Stability of Magnetite and its Significance as a Passivating Film in the Repository Environment. Technical Report SKI Report 2004 :07, SKI, January 2004.
- [34] S.-H. Jeon, S. Hong, H.-C. Kwon, and D. H. Hur. Characteristics of steam generator tube deposits in an operating pressurized water reactor. *Journal of Nuclear Materials*, 507 :371–380, August 2018.
- [35] P. R. Tremaine and J. C. LeBlanc. The solubility of magnetite and the hydrolysis and oxidation of Fe^{2+} in water to 300°C . *Journal of Solution Chemistry*, 9(6) :415–442, 1980.
- [36] S. E. Ziemniak and E. P. Opalka. Magnetite stability in aqueous sodium phosphate solutions at elevated temperatures. In *Sixth international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems : water reactors*, pages 929–935. Gold R. E. and Simonen E. P., Knolls Atomic Power Laboratory, Schenectady, NY (United States), 1993.
- [37] S. Delaunay, C. Mansour, E.-M. Pavageau, G. Cote, G. Lefèvre, and M. Fédoroff. Formation and deposition of iron oxides on stainless steel and carbon steel in conditions of secondary circuits of pressurized water reactors. *Corrosion*, 67(1) :015003–1 – 015003–10, January 2011.
- [38] S. Delaunay. *Réactivité de la magnétite dans les conditions représentatives du circuit secondaire des réacteurs à eau sous pression*. Génie des Procédés et Technologies Avancées, Université Pierre et Marie Curie, October 2010.
- [39] G. J. Abraham, R. Bhambroo, V. Kain, R. Shekhar, G. K. Dey, and V. S. Raja. Electrochemical characterization of oxide film formed at high temperature on Alloy 690. *Nuclear Engineering and Design*, 243 :69–75, February 2012.
- [40] W. Kuang, X. Wu, and E.-H. Han. Influence of dissolved oxygen concentration on the oxide film formed on Alloy 690 in high temperature water. *Corrosion Science*, 69 :197–204, April 2013.
- [41] A. M. Iglesias and M. A. C. Raffo Calderon. Thermal resistance contributions of oxides growth on Incoloy 800 steam generator tubes. *Nuclear Engineering and Design*, 219(1) :1–10, January 2003.

- [42] M. G. Alvarez, A. M. Olmedo, and M. Villegas. Corrosion behaviour of Alloy 800 in high temperature aqueous solutions : long term autoclave studies. *Journal of Nuclear Materials*, 229 :93–101, 1996.
- [43] B. Stellwag. The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water. *Corrosion Science*, 40(2-3) :337–370, 1998.
- [44] J. N. Bridson, S. E. Quinlan, and P. R. Tremaine. Synthesis and crystal structure of maricite and sodium iron(III) hydroxyphosphate. *Chemistry of Materials*, 10(3) :763–768, March 1998.
- [45] P. R. Tremaine and C. Xiao. Enthalpies of formation and heat capacity functions for maricite, $\text{NaFePO}_4(\text{cr})$, and sodium iron(III) hydroxy phosphate, $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{Na}_4/3\text{H}_2/3\text{O})(\text{cr})$. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 31(10) :1307–1320, October 1999.
- [46] S. Quinlan, D. Chvedov, L. N. Trevani, and P. R. Tremaine. Thermodynamics of the Sodium–Iron–Phosphate–Water System Under Hydrothermal Conditions : The Gibbs Energy of Formation of Sodium Iron(III) Hydroxy Phosphate, $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{Na}_4/3\text{H}_2/3\text{O})$, from Solubility Measurements in Equilibrium with Hematite at 498–598 K. *Journal of Solution Chemistry*, 44(5) :1121–1140, May 2015.
- [47] R. Svoboda and D. A. Palmer. Behaviour of Copper in Generator Stator Cooling-Water Systems. Berlin, September 2008.
- [48] G. Hultquist, P. Szakálos, M. J. Graham, A. B. Belonoshko, G. I. Sproule, L. Gråsjö, P. Dorogokupets, B. Danilov, T. AAstrup, G. Wikmark, G.-K. Chuah, J.-C. Eriksson, and A. Rosengren. Water Corrodes Copper. *Catalysis Letters*, 132(3-4) :311–316, October 2009.
- [49] G. Hultquist, M. J. Graham, P. Szakalos, G. I. Sproule, A. Rosengren, and L. Gråsjö. Hydrogen gas production during corrosion of copper by water. *Corrosion Science*, 53(1) :310–319, January 2011.
- [50] G. Hultquist, M. J. Graham, O. Kodra, S. Moisa, R. Liu, U. Bexell, and J. L. Smialek. Corrosion of copper in distilled water without O_2 and the detection of produced hydrogen. *Corrosion Science*, 95 :162–167, 2015.
- [51] P. Szakálos, G. Hultquist, and G. Wikmark. Corrosion of Copper by Water. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10(11) :C63–C67, 2007.
- [52] A. Hedin, A. J. Johansson, C. Lilja, M. Boman, P. Berastegui, R. Berger, and M. Ottosson. Corrosion of copper in pure O_2 -free water? *Corrosion Science*, 137 :1–12, 2018.
- [53] M. Boman, M. Ottosson, R. Berger, Y. Andersson, M. Hahlin, F. Björefors, and T. Gustafsson. Corrosion of copper in ultrapure water. Technical Report SKB R-14-07, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co (SKB), Uppsala University, Department of Chemistry – Ångström Laboratory, April 2014.
- [54] M. Pourbaix. Cuivre. In *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, volume 14, pages 384–392. 1963.

- [55] B. Beverskog and I. Puigdomenech. Revised Pourbaix diagrams for iron at 25–300 °C. *Corrosion Science*, 38(12) :2121–2135, 1996.
- [56] P. A. Zhdan and J. E. Castle. Corrosion of brass in ultrapure water. *Surface and Interface Analysis*, 34(1) :180–184, August 2002.
- [57] J. E. Castle and M. Nasserian-Riabi. The oxidation of cupronickel alloys—I. XPS study of inter-diffusion. *Corrosion Science*, 15(6-12) :537–543, January 1975.
- [58] G. Plascencia, T. Utigard, and T. Marín. The oxidation resistance of copper-aluminum alloys at temperatures up to 1,000°C. *JOM*, 57(1) :80–84, January 2005.
- [59] C.R. Marks. Oxidation and reduction of copper and iron species in steam generator deposits - Effects of hydrazine, carbohydrazide and catalyzed hydrazine. Technical report INIS/34066661, INIS, 2000.
- [60] M. Vepsäläinen. Deposit formation in PWR steam generators. Technical Report VTT-R-00135-10, VTT, 2010.
- [61] D. A. Palmer. Solubility Measurements of Crystalline Cu₂O in Aqueous Solution as a Function of Temperature and pH. *Journal of Solution Chemistry*, 40(6) :1067–1093, 2011.
- [62] G.B. McGarvey and D. G. Owen. Interactions Between Iron Oxides and Copper Oxides Under Hydrothermal Conditions. Technical Report AECL-11348, AECL EACL, August 1995.
- [63] A. M. Sukhotin and K. M. Kartashova. The passivity of iron in acid and alkaline solutions. *Corrosion Science*, 5(5) :393–407, January 1965.
- [64] R. Barany, L. B. Pankratz, and W. W. Weller. *Thermodynamic properties of cuprous and cupric ferrites*. Report of investigations. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, University of Michigan, 1964.
- [65] D. Shishin. *Development of a thermodynamic database for copper smelting and converting*. PhD Génie métallurgique, Université de Montréal, 2013.
- [66] G. Lu, S. L. Bernasek, and J. Schwartz. Oxidation of a polycrystalline titanium surface by oxygen and water. *Surface Science*, 458(1-3) :80–90, June 2000.
- [67] D. P. Fernández, A. R. H. Goodwin, E. W. Lemmon, J. M. H. Levelt Sengers, and R. C. Williams. A Formulation for the Static Permittivity of Water and Steam at Temperatures from 238 K to 873 K at Pressures up to 1200 MPa, Including Derivatives and Debye–Hückel Coefficients. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26(4) :1125–1166, July 1997.
- [68] R. Deul, S. Rosenzweig, and E. U. Franck. The dielectric constant and density of benzene to 400 °C and 3000 bar. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 95(4) :515–519, April 1991.
- [69] D. A. Palmer. The solubility of crystalline cupric oxide in aqueous solution from 25 °C to 400 °C. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 114 :122–134, November 2017.

- [70] D. A. Palmer, P. Benezeth, and J. M. Simonson. Behavior of aqueous electrolytes in steam cycles - The final report on the solubility and volatility of copper(I) and copper(II) oxides. Technical report ORNL/TM-2005/534, 930698, EPRI, 2004.
- [71] D. A. Palmer, P. Bénézeth, and D. J. Wesolowski. Solubility of Nickel Oxide and Hydroxide in Water. Kyoto, January 2004.
- [72] M. Ball, A. Bursik, R. B. Dooley, M. Gruszkiewicz, D. A. Palmer, K. J. Shields, and J. M. Simonson. The volatility of impurities in water/steam cycles. Technical report 1001042, EPRI, Pablo Alto, CA, August 2001.
- [73] F. J. Pocock and J. F. Stewart. The Solubility of Copper and Its Oxides in Supercritical Steam. *Journal of Engineering for Power*, 85(1) :33-44, 1963.
- [74] F. H. Sweeton and C. F. Baes. The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2(4) :479-500, July 1970.
- [75] D. D. McDonald, G. R. Shierman, and P. Butler. The thermodynamics of metal-water systems at elevated temperatures. Part 2 : the iron-water system. Technical Report AECL-4137, Atomic Energy of Canada Limited, Whiteshell Nuclear Research Establishment, Pinawa, Manitoba, 1972.
- [76] P. Sturla. Phänomene der Oxydation (Und Ablagerung in Verdampfern Von Schwandgeschäufkessel und Problemen der Speiser Wasserbehandlung). Prague, October 1973.
- [77] R. B. Dooley. Flow-accelerated corrosion in fossil and combined cycle/HRSG plants. *PowerPlant Chemistry*, 10(2) :68-89, February 2008.
- [78] S. E. Ziemniak, M. E. Jones, and K. E. S. Combs. Copper(II) oxide solubility behavior in aqueous sodium phosphate solutions at elevated temperatures. *Journal of Solution Chemistry*, 21(2) :179-200, 1992.
- [79] K. J. Powell, P. L. Brown, R. H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, S. Sjöberg, and H. Wanner. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands Part 2 : The Cu²⁺-OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 79(5) :895-950, January 2007.
- [80] L. A. McDowell and H. L. Johnston. The Solubility of Cupric Oxide in Alkali and the Second Dissociation Constant of Cupric Acid. The Analysis of Very Small Amounts of Copper. *Journal of the American Chemical Society*, 58(10) :2009-2014, October 1936.
- [81] M. Navarro, P. M. May, G. Hefter, and E. Königsberger. Solubility of CuO(s) in highly alkaline solutions. *Hydrometallurgy*, 147-148 :68-72, August 2014.
- [82] L. N. Var'yash. Hydrolysis of Cu(II) at 25-350°C. *Geochemistry International*, 23(1) :82-92, 1985.
- [83] L. N. Var'yash. Equilibria in the Cu-Cu₂O-H₂O System at 150-450°C. *Geochemistry International*, 26(10) :80-90, 1989.

- [84] B. Hearn, M. R. Hunt, and A. Hayward. Solubility of cupric oxide in pure subcritical and supercritical water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 14(4) :442–447, October 1969.
- [85] D. A. Palmer, P. Bénézeth, C. Xiao, D. J. Wesolowski, and L. M. Anovitz. Solubility Measurements of Crystalline NiO in Aqueous Solution as a Function of Temperature and pH. *Journal of Solution Chemistry*, 40(4) :680–702, 2011.
- [86] P. R. Tremaine and J. C. Leblanc. The solubility of nickel oxide and hydrolysis of Ni²⁺ in water to 573 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 12(6) :521–538, 1980.
- [87] K. F. Lorking and J. E. O. Mayne. The corrosion of aluminium. *Journal of Applied Chemistry*, 11(5) :170–180, May 1961.
- [88] J. Schmidt and W. Vogelsberger. Dissolution kinetics of titanium dioxide nanoparticles : the observation of an unusual kinetic size effect. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(9) :3955–3963, March 2006.
- [89] C. W. Turner. Implications of steam generator fouling on the degradation of material and thermal performance. In J. T. Busby, G. Ilevbare, and P. L. Andresen, editors, *Proceedings of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors*, pages 2287–2301. Springer International Publishing, Cham, 2011.
- [90] C. W. Turner. Fouling Of Nuclear Steam Generators : Fundamental Studies, Operating Experience and Remedial Measures Using Chemical Additives. *AECL Nuclear Review*, 2(1) :61–88, June 2013.
- [91] C. W. Turner and L. Chi. Formation of corrosion products of carbon steel under condenser operating conditions. Report AECL-CW-127420-CONF-001, AECL EACL, Nuclear Plant Chemistry Conference, Paris (France), 2013.
- [92] C. W. Turner, M. E. Blimkie, and P. A. Lavoie. Physical and Chemical Factors Affecting Sludge Consolidation. Technical Report AECL-11674, Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River, Ontario (Canada), September 1997.
- [93] T. Prusek. *Modélisation et simulation numérique du colmatage à l'échelle du sous-canal dans les générateurs de vapeur*. PhD thesis, Aix-Marseille Université, November 2012.
- [94] H. E. C. Rummens, J. T. Rogers, and C. W. Turner. The Thermal Hydraulics of Tube Support Fouling in Nuclear Steam Generators. *Nuclear Technology*, 148(3) :268–286, 2004.
- [95] C. W. Turner, M. Huang, and A. McKay. Hideout, hideout return and crevice chemistry in nuclear steam generators. In *Steam Generators for Nuclear Power Plants*, pages 273–321. Elsevier, 2017.
- [96] J. Henshaw, J. C. McGurk, H. E. Sims, A. Tuson, S. Dickinson, and J. Deshon. A model of chemistry and thermal hydraulics in PWR fuel crud deposits. *Journal of Nuclear Materials*, 353(1-2) :1–11, July 2006.

- [97] I. ul Haq, N. Cinosi, M. Bluck, G. Hewitt, and S. Walker. Modelling heat transfer and dissolved species concentrations within PWR crud. *Nuclear Engineering and Design*, 241(1) :155–162, January 2011.
- [98] M. Roy, R. Abadie, D. You, B. Duprey, D. Durand, and A. Duprey. Effet des amines fil-mantes sur la séquestration/désséquestration de polluants dans les zones confinées de générateurs de vapeur. Rapport technique DPC/SECR/RT/2020/028, CEA, 2020.
- [99] ASN. Arrêt de réacteurs de centrales nucléaires, 2020.
- [100] M. A. Rodríguez, M. Belloni, F. Croatto, F. Ferrari, C. Herrera, M. Mendizabal, J. Montes, R. Saucedo, I. Rodríguez, and M. Chocron. Hide out return test and blowdown crud composition under ETA chemistry. page 14, Paris, France, September 2012.
- [101] R. Préa, P. Fillion, L. Matteo, G. Mauger, and A. Mekkas. CATHARE-3 V2.1 : The new industrial version of the CATHARE code. pages 730–742, Palaiseau, France, October 2020.
- [102] W. Wagner and A. Pruß. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31(2) :387–535, June 2002.
- [103] G. Hetsroni. Steam generators, nuclear. In *A-to-Z guide to thermodynamics, heat & mass transfer, and fluids engineering*, Thermopedia. Begellhouse, 2006.
- [104] J.-P. Hennebicq, R. Larminaux, and J. Tassart. Problèmes diphasiques rencontrés dans les générateurs de vapeur des chaudières nucléaires PWR Comportement transitoire aux faibles charges. *La Houille Blanche*, 65(6-7) :399–404, September 1979.
- [105] S. Lamiri. *Modélisation de procédés de génération de vapeur en dimensions finie et infinie*. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, November 2000.
- [106] R. Kommajosyula. *Development and assessment of a physics-based model for subcooled flow boiling with application to CFD*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, September 2020.
- [107] Z.-G. Sui, J. Yang, X.-Y. Zhang, and Y. Yao. Numerical investigation of the thermal-hydraulic characteristics of AP1000 steam generator U-tubes. *International Journal of Advanced Nuclear Reactor Design and Technology*, 2 :52–59, September 2020.
- [108] M. Ishii. One-dimensional drift-flux model and constitutive equations for relative motion between phases in various two-phase flow regimes. Technical Report ANL-77-47, 6871478, October 1977.
- [109] J. E. Burkell and J. W. T. Spinks. Measurements of self-diffusion in aqueous solutions of sodium dihydrogen phosphate. *Canadian Journal of Chemistry*, 30(4) :311–319, April 1952.

- [110] C. J. D. Fell and H. P. Hutchison. Diffusion coefficients for sodium and potassium chlorides in water at elevated temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 16(4) :427–429, October 1971.
- [111] M. Z. Southard, L. J. Dias, K. J. Himmelstein, and V. J. Stella. Experimental determinations of diffusion coefficients in dilute aqueous solution using the method of hydrodynamic stability. *Pharmaceutical Research*, 8(12) :1489–1494, December 1991.
- [112] P. W Atkins and J. De Paula. *Physical chemistry*. W.H. Freeman, New York, 2006.
- [113] E. L Cussler. *Diffusion : mass transfer in fluid systems*. Cambridge University Press, Leiden, 3rd edition, 2009.
- [114] R. Dou and M. Zheng. Analysis of corrosion of Al in thermal storage $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ by molecular dynamics. *Nanomaterials and Energy*, 9(1) :47–53, June 2020.
- [115] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8) :549–560, 1905.
- [116] M. L. Huber, R. A. Perkins, A. Laesecke, D. G. Friend, J. V. Sengers, M. J. Assael, I. N. Metaxa, E. Vogel, R. Mareš, and K. Miyagawa. New International Formulation for the Viscosity of H_2O . *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 38(2) :101–125, June 2009.
- [117] P. Alessi, M. Fermeglia, and I. Kikic. Significance of dilute regions. *Fluid Phase Equilibria*, 70(2-3) :239–250, December 1991.
- [118] Y. Marcus. Thermodynamics of solvation of ions. Part 6.—The standard partial molar volumes of aqueous ions at 298.15 K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89(4) :713–718, 1993.
- [119] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5) :751–767, September 1976.
- [120] A. Emanuel and D. R. Olander. Diffusion coefficients of copper sulfate in water and water in n-butyl alcohol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 8(1) :31–32, January 1963.
- [121] J. T. Hinatsu and F. R. Foulkes. Diffusion coefficients for copper (II) in aqueous cupric sulfate - sulfuric acid solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 136(1) :125–132, January 1989.
- [122] R. A. Noulty and D. G. Leaist. Diffusion in aqueous copper sulfate and copper sulfate-sulfuric acid solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 16(10) :813–825, October 1987.
- [123] T. I. Quickenden and X. Jiang. The diffusion coefficient of copper sulphate in aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 29(6) :693–700, June 1984.

- [124] A. C. F. Ribeiro, M. A. Estes, V. M. M. Lobo, A. J. M. Valente, S. M. N. Simões, A. J. F. N. Sobral, and H. D. Burrows. Diffusion Coefficients of Copper Chloride in Aqueous Solutions at 298.15 K and 310.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50(6) :1986–1990, November 2005.
- [125] E. N. Kimuli, I. I. Onyemelukwe, B. Benyahia, and C. D. Rielly. Characterisation of axial dispersion in a Meso-scale Oscillatory Baffled Crystalliser using a Numerical Approach. In *Computer Aided Chemical Engineering*, volume 40, pages 223–228. Elsevier, 2017.
- [126] L. Amir and M. Kern. A global method for coupling transport with chemistry in heterogeneous porous media. *Computational Geosciences*, 14(3) :465–481, June 2010.
- [127] D. Schulze-Makuch. Longitudinal dispersivity data and implications for scaling behavior. *Ground Water*, 43(3) :443–456, May 2005.
- [128] A. A. Kalinske and C. L. Pien. Eddy Diffusion. *Industrial & Engineering Chemistry*, 36(3) :220–223, March 1944.
- [129] L. V. Baldwin and T. J. Walsh. Turbulent diffusion in the core of fully developed pipe flow. *AIChE Journal*, 7(1) :53–61, March 1961.
- [130] D. L. Flint, H. Kada, and T. J. Hanratty. Point source turbulent diffusion in a pipe. *AIChE Journal*, 6(2) :325–331, June 1960.
- [131] A. Widiatmojo, K. Sasaki, N. P. Widodo, and Y. Sugai. Discrete Tracer Point Method to Evaluate Turbulent Diffusion in Circular Pipe Flow. *Journal of Flow Control, Measurement & Visualization*, 01(02) :57–68, 2013.
- [132] G. T. Csanady. Concentration fluctuations in turbulent diffusion. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 24(1) :21–28, January 1967.
- [133] B. Chaboyer and J.-P. Zahn. Effect of horizontal turbulent diffusion on transport by meridional circulation. *Astronomy and Astrophysics*, 253 :173–177, 1992.
- [134] G. I. Taylor. The dispersion of matter in turbulent flow through a pipe. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 223(1155) :446–468, May 1954.
- [135] S. Goldstein. *Modern Developments In Fluid Dynamics*, volume 2. 1938.
- [136] H. Schlichting and K. Gersten. *Boundary-Layer Theory*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017.
- [137] M. Belliard. Multigrid preconditioning of steam generator two-phase mixture balance equations in the Genepi software. *Progress in Computational Fluid Dynamics, An International Journal*, 6(8) :459, 2006.
- [138] M. Belliard. Numerical modeling of an in-vessel flow limiter using an immersed boundary approach. *Nuclear Engineering and Design*, 330 :437–449, April 2018.

- [139] A. M. A. Sattar. Gene Expression Models for the Prediction of Longitudinal Dispersion Coefficients in Transitional and Turbulent Pipe Flow. *Journal of Pipeline Systems Engineering and Practice*, 5(1), February 2014.
- [140] M. Najafzadeh and A. M. A. Sattar. Neuro-Fuzzy GMDH Approach to Predict Longitudinal Dispersion in Water Networks. *Water Resources Management*, 29(7) :2205–2219, May 2015.
- [141] F. Saberi-Movahed, M. Najafzadeh, and A. Mehrpooya. Receiving More Accurate Predictions for Longitudinal Dispersion Coefficients in Water Pipelines : Training Group Method of Data Handling Using Extreme Learning Machine Conceptions. *Water Resources Management*, 34(2) :529–561, January 2020.
- [142] S. Pascal-Ribot, E. Debec-Mathet, and D. Soussan. Simulation of sludge deposit onto a 900 MW steam generator tubesheet with the 3d code GENEPI. pages 240–256, Toronto, Ontario, June 1998. Canadian Nuclear Society.
- [143] C. P. Chen and P. E. Wood. A turbulence closure model for dilute gas-particle flows. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 63(3) :349–360, June 1985.
- [144] N. T. Basse. Turbulence intensity and the friction factor for smooth- and rough-wall pipe flow. *Fluids*, 2(2) :30, June 2017.
- [145] N. T. Basse. Turbulence intensity scaling : a fugue. *Fluids*, 4(4) :180, October 2019.
- [146] I. U. Haq, N. Cinosi, M. Bluck, G. Hewitt, and S. Walker. Modelling heat transfer and dissolved species concentrations within PWR crud. *Nuclear Engineering and Design*, 241(1) :155–162, January 2011.
- [147] C. Pan, B. G. Jones, and A. J. Machiels. Wick boiling performance in porous deposits with chimneys. In *Multiphase Flow and Heat Transfer*, volume 47 of *American Society of Mechanical Engineers(ASME)*, pages 15–24. American Society of Mechanical Engineers(ASME), August 1985.
- [148] C. Pan, B. G. Jones, and A. J. Machiels. Concentration levels of solutes in porous deposits with chimneys under wick boiling conditions. *Nuclear Engineering and Design*, 99 :317–327, February 1987.
- [149] S. Torquato and G. R. Stell. An equation for the latent heat of vaporization. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 21(3) :202–205, August 1982.
- [150] S.-H. Jeon, H.-S. Shim, J.-M. Lee, J. Han, and D. H. Hur. Simulation of Porous Magnetite Deposits on Steam Generator Tubes in Circulating Water at 270 °C. *Crystals*, 10(9) :729, August 2020.
- [151] P. Cohen. Heat and mass transport for boiling in porous deposits with chimneys. *American Institute of Chemical Engineers Symposium Series*, 70(138) :71–80, 1974.
- [152] R. W. Schrage. *A Theoretical Study of Interphase Mass Transfer*. Columbia University Press, December 1953.

- [153] A. Chandra and P. Keblinski. Investigating the validity of Schrage relationships for water using molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 153(12) :124505, September 2020.
- [154] J. H. Alexander and L. Luu. MULTEQ : Equilibrium of an electrolytic solution with vapor-liquid partitioning and precipitation : Volume 1 : User's manual, Revision 1. Technical report 89-014153, EPRI, May 1989.
- [155] D. L. Parkhurst and C. A. J. Appelo. *User's guide to PHREEQC (Version 2) : a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. Water-Resources Investigations Report 99-4259. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 1999.
- [156] D. L. Parkhurst and C. A. J. Appelo. *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 — A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*. Techniques and Methods 6-A43. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 2013.
- [157] Bureau d'Etudes Industrielles Energies Renouvelables et Environnement. Le logiciel géochimique PhreeqC, <http://hmf.enseeiht.fr/travaux/bei/beiere/content/le-logiciel-geochimique-phreeqc>.
- [158] J. W. Murray. Activity Scales and Activity Corrections, October 2001.
- [159] D. You. Présentation du module chimie pour PACTOLE : PHREEQC-CEA. Rapport technique NT-SECR-04-042, CEA, 2004.
- [160] W. L. Marshall and E. U. Franck. Ion product of water substance, 0–1000 °C, 1–10,000 bars New International Formulation and its background. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 10(2) :295–304, 1981.
- [161] W. Henry. III. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 93 :29–43, 1803.
- [162] R. F. Prini and R. Crovetto. Evaluation of Data on Solubility of Simple Apolar Gases in Light and Heavy Water at High Temperature. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18(3) :1231–1243, July 1989.
- [163] M. El Guendouzi and M. Marouani. Water activities and osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of nitrates at 25 °C by the hygrometric method. *Journal of Solution Chemistry*, 32(6) :535–546, 2003.
- [164] K. Kojima, S. Zhang, and T. Hiaki. Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and a database for systems including water. *Fluid Phase Equilibria*, 131(1-2) :145–179, May 1997.
- [165] A. Lach, L. André, A. Lassin, M. Azaroual, J.-P. Serin, and P. Cézac. A New Pitzer Parameterization for the Binary NaOH–H₂O and Ternary NaOH–NaCl–H₂O and NaOH–LiOH–H₂O

Systems up to NaOH Solid Salt Saturation, from 273.15 to 523.15 K and at Saturated Vapor Pressure. *Journal of Solution Chemistry*, 44(7) :1424–1451, July 2015.

- [166] M. El Guendouzi and M. Aboufaris. Comparative study of sodium phosphate and sodium sulfate in aqueous solutions at (298.15 to 353.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(8) :2308–2319, August 2015.
- [167] J. Balej. Water vapour partial pressures and water activities in potassium and sodium hydroxide solutions over wide concentration and temperature ranges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 10(4) :233–243, 1985.
- [168] D. You. Introduction des données du Zinc sélectionnées par EDF dans la base de données de PHREEQCEA. Rapport technique DPC/SECR/NT/2017/03, CEA, 2017.
- [169] P. Schindler, H. Althaus, F. Hofer, and W. Minder. Löslichkeitsprodukte von Zinkoxid, Kupferhydroxid und Kupferoxid in Abhängigkeit von Teilchengröße und molarer Oberfläche. Ein Beitrag zur Thermodynamik von Grenzflächen fest-flüssig. *Helvetica Chimica Acta*, 48(5) :1204–1215, 1965.
- [170] P. W. Schindler. Heterogeneous equilibria involving oxides, hydroxides, carbonates, and hydroxide carbonates. In W. Stumm, editor, *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*, volume 67 of *Advances in Chemistry*, pages 196–221. American Chemical Society, Washington, D.C., January 1967.
- [171] G. J. M. Heijne, W. E. Van der Linden, and G. Den Boef. The formation of mixed copper sulfide-silver sulfide membranes for coppers(II)-selective electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 98(2) :221–226, June 1978.
- [172] R. Stella and M. T. Ganzerli-Valentini. Copper ion-selective electrode for determination of inorganic copper species in fresh waters. *Analytical Chemistry*, 51(13) :2148–2151, November 1979.
- [173] A. J. Paulson and D. R. Kester. Copper(II) ion hydrolysis in aqueous solution. *Journal of Solution Chemistry*, 9(4) :269–277, 1980.
- [174] T. P. Dirkse, editor. *Copper, silver, gold and zinc, cadmium, mercury oxides and hydroxides*, volume 23 of *Solubility data series*. Pergamon Press, Oxford, 1986.
- [175] R. J. Candal, A. E. Regazzoni, and M. A. Blesa. Precipitation of copper(II) hydrous oxides and copper(II) basic salts. *Journal of Materials Chemistry*, 2(6) :657, 1992.
- [176] L. Hidmi and M. Edwards. Role of Temperature and pH in Cu(OH)₂ Solubility. *Environmental Science & Technology*, 33(15) :2607–2610, August 1999.
- [177] S. E. Ziemniak. Solubility Behavior and Phase Stability of Transition Metal Oxides in Alkaline Hydrothermal Environments. Technical Report LM-00K035, May 2000.
- [178] B. Beverskog and I. Puigdomenech. Revised Pourbaix diagrams for copper at 25 to 300°C. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(10) :3476–3483, 1997.

- [179] B. Beverskog and I. Puigdomenech. Revised Pourbaix diagrams for copper at 5-150°C. Technical report SKI Report 95 :73, INIS, October 1995.
- [180] C. G. McCarty and E. Vitz. pH Paradoxes : Demonstrating That It Is Not True That $\text{pH} \equiv -\log[\text{H}^+]$. *Journal of Chemical Education*, 83(5) :752–757, 2006.
- [181] PhreeqC. Aqueous molar volumes and density of solutions, 2015.
- [182] H. C. Helgeson, D. H. Kirkham, and G. C. Flowers. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures ; IV, Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 degrees C and 5kb. *American Journal of Science*, 281(10) :1249–1516, December 1981. Eq p165.
- [183] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. Schumm, I. Halow, S. Bailey, K. Churney, and R. Nuttall. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. *Journal of Physical Chemistry*, 11 :2–154, 1982.
- [184] G. H. Aylward and T. J. V. Findlay. *SI chemical data*. J. Wiley, Brisbane, 3rd ed edition, 1994.
- [185] E. L. Shock and H. C. Helgeson. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures : Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(8) :2009–2036, 1988.
- [186] E. L. Shock, D. C. Sassani, M. Willis, and D. A. Sverjensky. Inorganic species in geologic fluids : Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(5) :907–950, March 1997.
- [187] K. Sue, Y. Hakuta, R. L. Smith, T. Adschiri, and K. Arai. Solubility of Lead(II) Oxide and Copper(II) Oxide in Subcritical and Supercritical Water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 44(6) :1422–1426, November 1999.
- [188] S. E. Ziemniak. Metal oxide solubility behavior in high temperature aqueous solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 21(8) :745–760, 1992.
- [189] D. R. Lide, editor. *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. Chemical Rubber Company Press, Boca Raton, FL., 90 edition, 2009.
- [190] C. Laire, C. Goffin, and B. Mullier. Corrosion tests on Alloy 690 TT in simulated hideout media. volume 34, page 11, Avignon, France, April 2002. INIS.
- [191] P. Vieillard and Y. Tardy. Thermochemical Properties of Phosphates. In J. O. Nriagu and P. B. Moore, editors, *Phosphate Minerals*, pages 171–198. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1984.

- [192] I. Puigdomenech and C. Taxen. Thermodynamic data for copper. Implications for the corrosion of copper under repository conditions. Technical report TR-00-13, INIS, 2000.
- [193] S. Aksu. Electrochemical equilibria of copper in aqueous phosphoric acid solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(11) :387–394, 2009.
- [194] G. Harrington. Hideout of Sodium Phosphates in Steam Generator Crevices, 2000.
- [195] D. Feron, D. You, and G. Turluer. Hideout and hideout return of tri-sodium phosphate in PWR steam generators. INIS-FR-1656, January 2002.
- [196] W. L. Marshall. Two-liquid-phase boundaries and critical phenomena at 275-400°C for high-temperature aqueous potassium phosphate and sodium phosphate solutions. Potential applications for steam generators. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 27(2) :175–180, April 1982.
- [197] A. J. Panson, G. Economy, C. T. Liu, T. S. Bulischeck, and W. T. Lindsay. Sodium Phosphate Solubility and Phase Relations Basis for Invariant Point Chemistry Control. *Journal of The Electrochemical Society*, 122(7) :915–918, July 1975.
- [198] P. Taylor, P. R. Tremaine, and M. G. Bailey. Sodium oxide-phosphorus(V) oxide-water phase diagram near 300 °C : Equilibrium solid phases. *Inorganic Chemistry*, 18(11) :2947–2953, November 1979.
- [199] M. Ristić, B. Hannoyer, S. Popović, S. Musić, and N. Bajraktaraj. Ferritization of copper ions in the Cu–Fe–O system. *Materials Science and Engineering : B*, 77(1) :73–82, August 2000.
- [200] H. Every, A. G. Bishop, M. Forsyth, and D. R. MacFarlane. Ion diffusion in molten salt mixtures. *Electrochimica Acta*, 45(8-9) :1279–1284, January 2000.
- [201] W. Zhang, X. Chen, Y. Wang, L. Wu, and Y. Hu. Experimental and Modeling of Conductivity for Electrolyte Solution Systems. *ACS Omega*, 5(35) :22465–22474, September 2020.
- [202] J. Y. Kim, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, and P. L. Lee. Reduction of CuO and Cu₂O with H₂ : H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides. *Journal of the American Chemical Society*, 125(35) :10684–10692, 2003.
- [203] K. C. Sabat, R. K. Paramguru, and B. K. Mishra. Reduction of Copper Oxide by Low-Temperature Hydrogen Plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 36(4) :1111–1124, July 2016.
- [204] M. Cavallini. Thermodynamics applied to iron smelting techniques. *Applied Physics A*, 113(4) :1049–1053, December 2013.
- [205] M. A. Brenner. How steam system chemistry and control affect steam side coil corrosion. Proceedings - 54th meeting of the Western Dry Kiln Association, Portland, Oregon, USA, 2004.

- [206] J. Zhao, J. Brugger, and A. Pring. Mechanism and kinetics of hydrothermal replacement of magnetite by hematite. *Geoscience Frontiers*, 10(1) :29–41, January 2019.
- [207] G. E. Hammond, A. J. Valocchi, and P. C. Lichtner. Application of Jacobian-free Newton–Krylov with physics-based preconditioning to biogeochemical transport. *Advances in Water Resources*, 28(4) :359–376, April 2005.
- [208] S. Kräutle and P. Knabner. A new numerical reduction scheme for fully coupled multicomponent transport-reaction problems in porous media : NUMERICAL REDUCTION SCHEME. *Water Resources Research*, 41(9), September 2005.
- [209] S. Kräutle and P. Knabner. A reduction scheme for coupled multicomponent transport-reaction problems in porous media : Generalization to problems with heterogeneous equilibrium reactions : REDUCTION SCHEME FOR MULTICOMPONENT TRANSPORT. *Water Resources Research*, 43(3), March 2007.
- [210] V. Guinot and B. Cappelaere. *Méthodes Numériques Appliquées (Résolution numérique des équations différentielles de l'ingénieur)*, 2005.
- [211] G. T. Yeh and V. S. Tripathi. A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components. *Water Resources Research*, 25(1) :93–108, January 1989.
- [212] V. Ponsin, B. Cochepein, and I. Munier. Effets des discontinuités et du transport convectif sur la dégradation des ouvrages cimentaires du futur stockage profond des déchets radioactifs. Technical report, Agence Nationale de gestion des Déchets radioactifs, Université Pierre et Marie Curie, September 2011.
- [213] T. Sanchez. *Etude comparative de la diffusion d'espèces anioniques et cationiques dans les matériaux cimentaires : étude expérimentale et numérique*. PhD Thesis, Université de La Rochelle, January 2018.
- [214] W. Sobieski and A. Trykozko. Discretisation of thermal diffusion equation in multilayer structures with variable material parameters and different thicknesses. *Journal of Applied Computer Science*, 26(2) :213–240, 2018.
- [215] G. Allaire. *Transport et diffusion - Méthodes numériques*, November 2016.
- [216] P. Siegel, R. Mosé, P. Ackerer, and J. Jaffre. Solution of the advection-diffusion equation using a combination of discontinuous and mixed finite elements. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 26(6) :595–613, 1997.
- [217] C. P. El Soueidy, A. Younes, and P. Ackerer. Solving the advection-diffusion equation on unstructured meshes with discontinuous/mixed finite elements and a local time stepping procedure. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 79(9) :1068–1093, 2009.
- [218] S.-H. Jeon, Y.-H. Son, W.-I. Choi, G. D. Song, and D. H. Hur. Simulating Porous Magnetite Layer Deposited on Alloy 690tt Steam Generator Tubes. *Materials*, 11(1), January 2018.

- [219] H. C. Helgeson and D. H. Kirkham. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures; II, Debye-Huckel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. *American Journal of Science*, 274(10) :1199–1261, December 1974.
- [220] C. W. Davies. The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates. *Journal of the Chemical Society*, pages 2093–2098, 1938.
- [221] J. N. Brønsted. Studies on solubility. IV. The principle of the specific interaction of ions. *Journal of the American Chemical Society*, 44(5) :877–898, May 1922.
- [222] G. Scatchard. Concentrated Solutions of Strong Electrolytes. *Chemical Reviews*, 19(3) :309–327, December 1936.
- [223] S. Dickinson, M. Bachet, R. Eaker, C. Marks, P. R. Tremaine, and D. Wells. Validity range of the Meissner activity coefficient model used in MULTEQ. page 16, Sapporo, Hokkaido (Japan), October 2014.
- [224] H. P. Meissner. Prediction of activity coefficients of strong electrolytes in aqueous systems. In S. A. Newman, H. E. Barner, M. Klein, and S. I. Sandler, editors, *Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications*, volume 133 of *ACS Symposium Series*. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, D. C., October 1980.
- [225] L. A. Bromley. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *AIChE Journal*, 19(2) :313–320, March 1973.
- [226] K. S. Pitzer. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(2) :268–277, January 1973.
- [227] R. M. Pytkowicz, editor. *Activity coefficients in electrolyte solutions - Volume II.*, volume 2. CRC Press, Boca Raton, Fla, 1979.
- [228] R. M. Pytkowicz, editor. *Activity coefficients in electrolyte solutions - Volume I.*, volume 1. CRC Press, West Palm Beach, Fla, 1979.
- [229] C. Christov and N. Moller. Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(6) :1309–1331, March 2004.
- [230] M. Caurie. Raoult's law, water activity and moisture availability in solutions. *Journal of Food Science*, 48(2) :648–649, March 1983.
- [231] D. You. Thermodynamique des solutions aqueuses diluées à haute température et à haute pression : Modèle de Helgeson-Kirkham-Flowers. Rapport technique RT SCCME 593, CEA, 2002.
- [232] J. D. Cox, D. D. Wagman, and V. A. Medvedev. CODATA - Key values for thermodynamics. *Hemisphere*, 1989.

- [233] O. Knacke, O. Kubaschewski, and K. Hesselmann, editors. *Thermochemical properties of inorganic substances*. Springer-Verlag; Verlag Stahleisen, Berlin; New York : Düsseldorf, 2nd ed edition, 1991.
- [234] N. V. Plyasunova, M. Wang, Y. Zhang, and M. Muhammed. Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions II. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Cu^{2+} at 298.15 K. *Hydrometallurgy*, 45(1-2) :37–51, 1997.
- [235] M. Edwards and J. F. Ferguson. Accelerated testing of copper corrosion. *Journal - American Water Works Association*, 85(10) :105–113, October 1993.
- [236] J. Gulens, P. K. Leeson, and L. Séguin. Kinetic influences on studies of copper(II) hydrolysis by copper ion-selective electrode. *Analytica Chimica Acta*, 156 :19–31, 1984.
- [237] A. D. Mah, L. B. Pankratz, W. W. Weller, and E. G. King. Thermodynamic data for cuprous and cupric oxides. Technical report Report 7026, US Dept of the Interior, Bureau of Mines, 1967.