



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. AURELIEN CHASSERY

le mardi 16 décembre 2014

Titre :

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION PHENOMENOLOGIQUE
DE L'HYDROLYSE DE SODIUM TRITIE - INFLUENCE DES
CONDITIONS OPERATOIRES SUR LA DISTRIBUTION DU TRITIUM
DANS LES EFFLUENTS

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

M. XAVIER JOULIA

Rapporteurs :

M. ANDRÉ LAURENT, INP DE NANCY

M. PIERRE CEZAC, UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Membre(s) du jury :

M. CHRISTIAN LATGE, CEA CADARACHE, Président

Mme HELENE LORCET, CEA CADARACHE, Membre

M. PHILIPPE COTTIGNIES, CEA MARCOULE, Membre

M. XAVIER JOULIA, INP TOULOUSE, Membre

À ma mère

À Romain et Florent

À la mémoire de mon père

Remerciements

Ce mémoire de thèse marque l'aboutissement d'un travail de trois courtes et intenses années passées au CEA à Cadarache ainsi qu'au Laboratoire de Génie Chimique à Toulouse. J'adresse mes profonds remerciements à toutes les personnes qui, de près ou de moins près, y ont collaboré et ont rendu cette expérience très enrichissante scientifiquement, et plus encore humainement.

Je tiens à remercier tout particulièrement Hélène Lorcet, qui a eu le courage et la patience d'encadrer mon travail au CEA. Merci Hélène pour tes précieux conseils, ton implication et ton soutien dans chacune des étapes de cette thèse. J'ai beaucoup apprécié travailler avec toi et suis honoré et fier d'avoir été le premier thésard dont tu as encadré le travail.

Merci également à Xavier Joulia pour avoir assuré la direction de cette thèse. Merci pour votre support, vos conseils et votre disponibilité, surtout lors de mes séjours à Toulouse et dans les derniers mois difficiles de rédaction. J'ai apprécié la pertinence de vos remarques et ai appris, je pense, beaucoup de votre rigueur scientifique.

Merci à Christian Latgé, encyclopédie vivante sur la purification du sodium et les RNR en général, pour son implication et son intérêt envers mes travaux. Votre aide m'aura été précieuse. Je vous remercie également pour avoir présidé mon jury de thèse, j'en suis très honoré.

J'adresse ma profonde reconnaissance aux rapporteurs de ce mémoire, André Laurent et Pierre Cézac, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'étudier ce travail de thèse. Merci également à Philippe Cottignies d'avoir accepté d'intégrer le jury. Merci à vous pour l'intérêt que vous avez porté à l'étude de mon manuscrit.

Merci à Joël Godlewski pour ses précieux conseils. Et à travers toi, je remercie mon sponsor, PXDEM, pour m'avoir fourni tout l'équipement nécessaire à la réalisation de cette thèse dans d'excellentes conditions.

Un grand merci également à Jean Peybernès, pour son support et pour m'avoir accueilli dans son laboratoire durant ces trois belles années. Je remercie donc le Laboratoire de Traitement et d'étude du Risque Sodium dans son intégralité, qui en plus d'Hélène, Joël et Jean, se compose des experts en sodium suivants : Cynthia, Bruno, Coralie, Janick, Serge, Laure, Thierry, François, Carole, Alex, Lionel et bien sûr, Béatrice, qui a su de nombreuses fois m'aider efficacement à résoudre mes soucis administratifs. Merci aux LTRSiens de passage (plus ou moins long) : Marie-Jo, Michel, Nicolas, Arnaud, Patrick, Mégane, Cyril, Kévin B., Marie, Cédric, Gauthier, Nhi, Thomas, Charlotte, Florian et Cébastien. Vous avez tous contribué à la bonne ambiance qui règne au sein de ce labo et qui a permis d'alléger le poids de cette lourde charge de travail et de stress que fut cette expérience. Je garderai

notamment en mémoire de nombreux moments de convivialité partagés autour de cafés, gâteaux, pots, repas, raclettes au jambon allégé...

Merci à Christophe Perrais pour m'avoir accueilli au sein du LIPC afin que je puisse y réaliser mes essais. Je remercie particulièrement mes collaborateurs au LIPC, Pierre, Karine et Anna, pour votre aide et votre expertise en matière de tritium et d'hydrolyse de sodium tritié. Merci beaucoup pour m'avoir rendu disponible le laboratoire et l'équipement nécessaire à la réalisation de mes essais, et ce chaque fois que j'en ai eu le besoin. Merci à Cyril et à Audrey pour votre collaboration précieuse à ces essais d'hydrolyse. Merci aux autres LIPCIens, avec qui j'ai moins collaboré mais dont la sympathie aura été grandement appréciée : Aurore, Brigitte, Serge, Laurent, Michèle et Thierry, grâce à qui j'ai débuté mon parcours au CEA. Et je n'oublie pas, évidemment, Nicole.

Merci également à Éric Hervieu, chef du STCP, ainsi qu'à Richard Mazoyer, Claude Berton et Michel Soucille pour leurs conseils et l'intérêt porté à mes travaux de recherche.

Je remercie ensuite mes nombreux et précieux amis thésards (ou pas), avec qui j'ai partagé de grands moments de convivialité. Merci à Daniele, pour ton support et ton amitié, et ce depuis mon premier jour de stage au CEA. Merci à Leïla, Johann, Francesco, Alice, Anna, Linards, Thomas, Nicolas(s), Nayiri, Marie(s), Sofia, Matthias, Mathieu, Fei-Fei et tous ceux que j'oublie (veuillez m'en excuser) pour tous les bons moments partagés avec vous durant ces années passées au CEA. Un merci particulier à Kevin, ami et collègue de promo UTC, de stage, puis de thèse. Merci pour ton amitié, ton écoute et ton soutien durant toutes ces années.

Merci également à mes compères de l'aviron, avec qui j'ai pu ramer (autrement), et ainsi évacuer une partie du poids que la lourde thèse pèse sur nos épaules de thésards.

Merci énormément à Jérémy, pour ton soutien et pour tous les bons moments partagés avec toi et notamment ceux passés autour des meilleures tables de la région, la tienne arrivant en première position dans mon classement. LIPCien, thésard, rameur, j'aurais pu intégrer ces remerciements te concernant dans beaucoup des paragraphes qui précèdent, mais je n'ai pas su me décider alors je t'en ai dédié un rien qu'à toi. La classe non ?

Et enfin, je tiens à adresser mes plus profonds remerciements aux personnes que je ne pourrai jamais assez remercier pour leur soutien quotidien et inconditionnel, ma famille. Merci du fond du cœur pour tout !

Table des matières

Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xv
Nomenclature.....	xvii
Introduction générale.....	21
Contexte et enjeux de l'étude	25
La pollution et la purification du sodium dans les RNR.....	26
1 Le sodium dans les Réacteurs à Neutrons Rapides.....	26
2 Le tritium dans les RNR-Na	30
3 Les pièges froids : systèmes de purification du sodium [1], [2].....	32
Le traitement du sodium métallique.....	34
1 Les procédés de traitement du sodium métallique [1]	34
2 ELA : Enceinte de Lavage en Actif [13], [14].....	37
La problématique liée au tritium	40
1 Généralités sur le tritium.....	40
2 Retour d'expériences menées sur l'hydrolyse de sodium tritié	41
Conclusions	44
État de l'art sur l'hydrolyse de sodium tritié	47
Étude de la réaction sodium-eau	48
1 Les réactions chimiques mises en jeu dans le système Na-H-O	48
2 Étude phénoménologique de la réaction sodium-eau	54
3 Les produits de la réaction sodium-eau	58
Les mécanismes impliqués dans la répartition du tritium en phase gazeuse.....	68
1 Oxydation.....	68
2 Échange isotopique	69
Conclusion.....	71

Stratégie de l'étude.....	73
Description phénoménologique.....	74
1 L'hydrolyse de sodium	74
2 Le comportement du tritium	76
3 Développement d'un dispositif expérimental	79
Quantifications préliminaires	81
1 Phénomènes de conduction.....	82
2 Phénomènes de convection	82
3 Simulation des transferts thermiques dans un échantillon de sodium	84
Stratégie mise en œuvre	86
Moyens expérimentaux	89
Dispositif mis en œuvre pour la réalisation d'hydrolyses de sodium tritié.....	90
1 Le réacteur.....	90
2 Le dispositif de piégeage du tritium.....	91
3 Instrumentation	92
4 Éléments de sûreté	93
5 Moyens analytiques mis en œuvre.....	94
Caractérisation des échantillons utilisés.....	95
Déroulement d'un essai.....	97
Programme expérimental	98
Exploitation des résultats d'un essai	101
1 Grandeurs mesurées	101
2 Grandeurs calculées	102
3 Bilans matière	105
4 Réconciliation des données.....	107
5 Bilan énergie	109
Conclusion.....	111
Qualification des moyens expérimentaux	113
Qualification du dispositif de piégeage du tritium.....	114
1 Evaluation de l'efficacité du dispositif de piégeage du tritium du dispositif expérimental	114
2 Efficacité du four à oxydation chimique.....	118

Qualification de l'opération de distillation.....	119
Étude des thermocouples.....	122
Validation des bilans matière et énergie.....	126
1 Présentation des essais de validation	126
2 Validation des bilans matière.....	127
3 Validation des bilans énergie	130
Conclusions	134
Analyse des résultats expérimentaux	135
Présentation des résultats	136
1 Observations expérimentales	136
2 Données quantitatives pour chaque essai.....	152
Étude paramétrique	167
1 Présentation générale de la répartition du tritium.....	167
2 Étude de l'influence du débit d'eau	169
3 Étude de l'influence du débit d'argon.....	175
4 Étude de l'influence de la masse initiale des échantillons.....	176
5 Influence de l'activité massique totale de l'échantillon sur la répartition du tritium.....	177
6 Conclusions sur l'étude paramétrique.....	181
Discussion sur la répartition du tritium.....	182
Conclusions	186
Conclusions & perspectives	191
Références bibliographiques	199
Annexes.....	205
Annexe A – Fonctionnement des pièges froids.....	207
Annexe B – Incertitudes	211
Annexe C – Tableau récapitulatif des paramètres d'essais	216

Liste des figures

Figure 1-1 : Schéma d'un réacteur à neutron rapides.....	28
Figure 1-2 : Origine des principales sources de pollution dans le circuit primaire.....	29
Figure 1-3 : Origine des principales sources de pollution dans un circuit secondaire.....	29
Figure 1-4 : Principe de fonctionnement du procédé NOAH [10].....	35
Figure 1-5 : Représentation 3D de l'enceinte réactionnelle de l'installation de lavage ELA.....	39
Figure 1-6 : Analyse de la répartition du tritium dans les effluents gazeux selon ses formes HT et HTO.....	42
Figure 1-7 : Répartition du tritium selon ses formes chimiques HT et HTO.....	42
Figure 2-1 : Diagramme pression-composition pour le système Na-NaH, d'après Meacham et al. [1].	49
Figure 2-2 : Variation de l'enthalpie libre de la réaction (2-13) en fonction de la température entre 300 et 1200 K.....	53
Figure 2-3 : Modèle de superposition des couches dans le cas d'une opération de lavage à la vapeur d'eau [19].....	57
Figure 2-4 : Solubilité au sein du système NaOH-H ₂ O.....	60
Figure 2-5 : Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur du système NaOH-H ₂ O à 100°C.....	66
Figure 2-6 : Limites d'inflammabilité et d'explosivité de l'hydrogène dans l'air aux conditions normales de température et de pression.....	67
Figure 2-7 : Évolution de la constante de l'équilibre d'échange isotopique entre HT et H ₂ O en fonction de la température [49].....	70
Figure 3-1 : Comparaison des temps caractéristiques de transfert de chaleur par conduction.....	82
Figure 3-2 : Comparaison du phénomène de convection dans l'argon avec les phénomènes de conduction dans les autres milieux.....	84
Figure 3-3 : Mise en évidence de la fusion du sodium proche de la surface réactionnelle.....	85
Figure 3-4 : Représentation schématique des moyens mis en œuvre pour identifier les mécanismes impliqués dans la répartition du tritium.....	88
Figure 4-1 : Schéma du montage expérimental utilisé pour caractériser la répartition du tritium lors de l'hydrolyse de sodium tritié.....	90
Figure 4-2 : Réacteur d'hydrolyse.....	91
Figure 4-3 : Dispositif de piégeage du tritium.....	92
Figure 4-4 : Détermination des concentrations en H et O dans les échantillons.....	95
Figure 4-5 : Tronçon de tube de la ligne A3VM35 et échantillon hydrolysé.....	96
Figure 4-6 : Schéma du bilan matière appliqué au réacteur.....	106

Figure 5-1 : Représentation de la chaîne de barboteurs en amont du four à oxydation.	115
Figure 5-2 : Représentation de la réduction du CuO en Cu dans le four à la fin d'un essai.....	118
Figure 5-3 : Dispositif de distillation.....	119
Figure 5-4 : Géométrie utilisée pour modéliser la conduction dans le thermocouple.	122
Figure 5-5 : Maillage du système Eau-Sodium-Thermocouple (3842 éléments).....	123
Figure 5-6 : Résultat de simulation des transferts thermiques par conduction dans le système hydroxyde de sodium-sodium-thermocouple.	124
Figure 5-7 : Évolution des températures à l'extrémité du thermocouple (TC), sur le dessous de l'amas de sodium (Na), en surface supérieure de la couche d'hydroxyde de sodium (T NaOH) et à l'interface entre l'hydroxyde de sodium et le sodium (T interface NaOH/Na).	125
Figure 5-8 : a. Grille en acier. b. Réacteur calorifugé. c. Grille en céramique.....	127
Figure 5-9 : Modélisation des transferts thermiques dans la grille en acier.	131
Figure 5-10 : Modélisation des transferts thermiques dans la grille en céramique.	132
Figure 6-1 : Dispositif expérimental mis en œuvre pour les essais de visualisation rapide et IR.	137
Figure 6-2 : Phénomènes observés suite à l'ajoute d'une goutte d'eau sur du sodium.	138
Figure 6-3 : Identification d'une couche solide formée en surface de l'échantillon.	139
Figure 6-4 : Dissolution de la soude périphérique.....	139
Figure 6-5 : Phénomène observé d'absorption de l'eau à travers la couche de produit formée.	140
Figure 6-6 : Étalement et solidification de la soude au fond du réacteur.	140
Figure 6-7 : Températures fournies par différents thermocouples placés dans l'échantillon lors de l'essai E3.5.	142
Figure 6-8 : Évolution des températures mesurées par les thermocouples placés dans les échantillons pour les essais à faible débit d'eau (5 ml/h).	143
Figure 6-9 : Évolution des températures mesurées par les thermocouples placés dans les échantillons pour les essais à débits d'eau croissants.	143
Figure 6-10 : Essai Visu1 : Impact de la première goutte, diffusion de la chaleur dans l'échantillon.	144
Figure 6-11 : Évolution des températures au cours de l'essai Visu2.....	144
Figure 6-12 : Comparaison des températures mesurées par thermocouple et par imagerie IR pour l'essai Visu1.	145
Figure 6-13 : Comparaison des températures mesurées par thermocouple pour l'essai E5 et par imagerie IR pour l'essai Visu2 (essais réalisés dans les mêmes conditions opératoires, $Q_{eau} = 15$ ml/h, $m_{éch} = 4$ g).....	146
Figure 6-14 : Influence du débit d'argon sur l'échauffement des gaz (Q_{Ar} indiqué entre parenthèses, $Q_{H_2O} = 5$ ml/h).	147
Figure 6-15 : Influence du débit d'eau sur l'échauffement des gaz (Q_{H_2O} indiqué entre parenthèses, $Q_{Ar} = 4,5$ l/min).....	148

Figure 6-16 : Concentrations massiques en NaOH relevées dans les effluents liquides pour chaque essai. Q_{Ar} variable ; Q_{eau} variable ; $m_{éch}$ variable.....	149
Figure 6-17 : Comportement de la croute d'hydroxyde de sodium et du film de soude formés lorsque l'énergie générée par les réactions est supérieure à celle nécessaire à l'échauffement et à la fusion du sodium.....	150
Figure 6-18 : Modélisation phénoménologique d'une hydrolyse de sodium.....	151
Figure 6-19 : Bilan matière sur l'eau.....	160
Figure 6-20 : Bilan matière sur H_2	161
Figure 6-21 : Bilan matière sur NaOH.....	162
Figure 6-22 : Résultats de la réconciliation sur les produits de réaction.....	163
Figure 6-23 : Compositions initiales des échantillons calculées.....	165
Figure 6-24 : Répartition molaire du tritium dans l'effluent gazeux sous ses formes HT(g) et HTO(v) Q_{Ar} variable ; Q_{eau} variable ; $m_{éch}$ variable.....	167
Figure 6-25 : Répartition molaire du tritium entre l'effluent liquide et l'effluent gazeux. Q_{Ar} variable ; Q_{eau} variable ; $m_{éch}$ variable.....	168
Figure 6-26 : Répartition molaire du tritium selon sa forme chimique HT/HTO. Q_{Ar} variable ; Q_{eau} variable ; $m_{éch}$ variable.....	168
Figure 6-27 : Répartition molaire de l'eau tritiée entre l'effluent liquide et l'effluent gazeux. Q_{Ar} variable ; Q_{eau} variable ; $m_{éch}$ variable.....	169
Figure 6-28 : Répartition de l'eau pour chaque essai.....	170
Figure 6-29 : Répartition de l'excès d'eau rapporté à la quantité de sodium traité pour chaque essai.....	171
Figure 6-30 : Vaporisation de l'eau en excès.....	172
Figure 6-31 : Analogie entre la vaporisation de l'eau et la vaporisation de l'eau tritiée.....	173
Figure 6-32 : Évolution de la température et du taux de vaporisation de HTO en fonction de la puissance disponible.....	174
Figure 6-33 : Influence du débit d'argon sur la répartition de l'eau et de l'eau tritiée au sein des effluents.....	175
Figure 6-34 : Influence de la masse initiale de l'échantillon sur la répartition de l'eau et de l'eau tritiée.....	176
Figure 6-35 : Influence de la surface spécifique sur la répartition de l'eau.....	177
Figure 6-36 : Influence de l'activité massique totale sur la répartition du tritium entre ses formes HT et HTO.....	178
Figure 6-37 : Évolution du ratio HT/(HT+HTO) en fonction de l'activité massique totale.....	179
Figure 6-38 : Influence de l'activité massique totale sur la répartition du tritium entre ses formes HT et HTO (étendue).....	180
Figure 6-39 : Évolution du ratio HT/(HT+HTO) en fonction de l'activité massique totale (étendue).....	181

Figure 6-40 : Modèle phénoménologique de la répartition du tritium lors d'une hydrolyse de sodium à la goutte d'eau.	188
Figure 6-41 : Répartition du tritium dans les effluents issus de l'hydrolyse de sodium.	189
Figure Ccl-1 : Estimation de la répartition du tritium selon ses formes HT et HTO réalisée à partir de résultats d'hydrolyse de sodium primaire de SUPERPHENIX.....	197
Figure B-1 : Disposition des systèmes de purification (SP) primaire (I) et secondaire (II).	207
Figure B-2 : Températures de saturation correspondant aux solubilités limites d'hydrogène et d'oxygène.....	209
Figure B-3 : Principe de purification par cristallisation dans un piège froid.....	210

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Caractéristiques nucléaires du tritium [16]	40
Tableau 2-1 : Effets des surfaces métalliques et de l'humidité sur l'oxydation du tritium.	68
Tableau 3-1 : Paramètres opératoires considérés pour le calcul de la quantité de tritium maximale convertie en HTO par échange isotopique catalysé par le rayonnement β^-	78
Tableau 3-2 : Paramètres opératoires utilisés.	81
Tableau 3-3 : Propriétés physiques des différents constituants du système réactionnel étudié.....	81
Tableau 4-1 : Instrumentation	93
Tableau 4-2 : Comparaison des conductivités thermiques entre le sodium et une solution de soude. ...	99
Tableau 4-3 : Grille d'essais.....	100
Tableau 4-4 : Mesures réalisées à chaque essai.....	101
Tableau 4-5 : Caractéristiques des débitmètres à flotteur.....	102
Tableau 5-1 : Efficacité des barboteurs.	116
Tableau 5-2 : Bilan de masse sur l'opération de distillation.	120
Tableau 5-3 : Propriétés physiques des matériaux utilisées pour simuler la conduction dans le thermocouple.....	123
Tableau 5-4 : Paramètres utilisés pour les essais de validation V1, V2 et V3.	127
Tableau 5-5 : Validation des bilans matières.	129
Tableau 5-6 : Présentation des données réconciliées pour les essais V1, V2, V3.....	129
Tableau 5-7 : Quantités d'énergie mises en jeu lors des essais V1, V2 et V3.....	131
Tableau 5-8 : Estimation des pertes attribuées à l'inertie thermique des grilles.	132
Tableau 6-1 : Paramètres des essais de visualisation.	136
Tableau 6-2 : Répartition du tritium dans les effluents.	153
Tableau 6-3 : Quantités de matière mises en jeu (mesures brutes).....	155
Tableau 6-4 : Quantités de matière mises en jeu (mesures réconciliées) (en noir les valeurs mesurées, en bleu les valeurs réconciliées et en rouge les valeurs calculées) (* = réconcilié).	156
Tableau 6-5 : Quantités d'énergie mises en jeu.....	158
Tableau 6-6 : Compositions initiales des échantillons.	164
Tableau 6-7 : Représentations volumiques des échantillons.....	166
Tableau 6-8 : Résultats complémentaires d'analyses de la répartition du tritium.	179
Tableau 6-9 : Constantes utilisées dans les corrélations (6-14) et (6-17) déterminées à partir de résultats d'hydrolyse de sodium primaire de SUPERPHENIX.....	183

Tableau 6-10 : Constantes utilisées dans les corrélations (6-14) et (6-17) déterminées à partir de résultats d'hydrolyse de sodium secondaire de PHENIX.....	184
Tableau Ccl-1 : Paramètres opératoires considérés pour le calcul de la quantité de tritium maximale convertie en HTO par échange isotopique catalysé par le rayonnement β^-	196

Nomenclature

Acronymes	
Symbole	Description
ASTRID	Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration
DESORA	Destruction du Sodium de RApsodie
EI	Echangeur Intermédiaire
ELA	Enceinte de Lavage en Actif
EPR	European Pressurized Reactor
GV	Générateur de Vapeur
H	Hydrogène
H ₂ O	Eau
HT	Hydrogène tritié
HTO	Eau tritiée
JEPP	Jour Equivalent Pleine Puissance
KNK2	Kompakte Natriumgekühlte Kernreaktoranlage Karlsruhe
LII	Limite Inférieure d'Inflammabilité
Na	Sodium
Na ₂ O	Oxyde de Sodium
NaOH	Hydroxyde de Sodium
NaH	Hydruure de Sodium
NaT	Hydruure de Sodium tritié
NOAH	Procédé de traitement du sodium (anagramme de NaOH)
Nu	Nombre de Nusselt
O	Oxygène
Pe	Nombre de Peclet
PEELA	Pilote Expérimental représentatif de l'installation ELA
PF	Piège Froid
PFR	Prototype Fast Reactor
Pr	Nombre de Prandtl
PX	PHENIX
Re	Nombre de Reynolds
REP	Réacteur à Eau Pressurisée
REX	Retour d'EXpérience
RNR	Réacteur à Neutrons Rapides
RSE	Réaction Sodium-Eau
SCE	Système de Conversion de l'Énergie
SFR	Sodium Fast Reactor
SP	Système de Purification

SPX	SUPERPHENIX
T	Tritium

Lettres latines		
Symbole	Description	Unité
\bar{a}	rayon ionique effectif	[nm]
A	activité	[dpm] ou [Bq]
A	constante de Debye-Hückel	[d.v.]
B	constante de Debye-Hückel	[d.v.]
C	concentration	[ppm] ou [ppb]
C	critère de réconciliation	[s.d.]
d	densité	[s.d.]
e	charge de l'électron	[C]
f	fugacité	[Pa]
F	constante de Faraday	[C/mol]
F	débit molaire	[mol/min]
G	enthalpie libre	[J]
h	enthalpie molaire ou massique	[J/mol] ou [J/g]
h	hauteur	[mm]
H	enthalpie	[J]
HR	humidité relative	[%]
I	force ionique	[mol/kg _{solvant}]
k	constante cinétique	[d.v.]
k_B	constante de Boltzmann	[J/K]
K	constante d'équilibre chimique	[s.d.]
K	facteur correctif	[s.d.]
K_S	constante de Sievert	[ppm.Torr ^{-1/2}]
m	masse	[g]
m	molalité	[mol/kg _{solvant}]
M	masse molaire	[kg/mol]
n	nombre de moles	[mol]
N_A	nombre d'Avogadro	[mol ⁻¹]
P	pression totale	[bar]
p_i	pression partielle du constituant i	[bar] ou [Torr]
q	paramètre d'aire surfacique	[s.d.]
Q	chaleur	[J]
Q	débit volumique	[ml/h] ou [l/min]
\dot{Q}	débit massique	[g/min]
r	paramètre de volume	[s.d.]
R	constante des gaz parfaits	[J/mol/K]

t	temps	[min]
T	température	[°C]
Td	point de rosée	[°C]
u	paramètre d'énergie d'interaction	[s.d.]
U	énergie interne	[J]
V	volume	[ml]
x	titre molaire en phase liquide	[s.d.]
\bar{x}	titre massique en phase liquide	[s.d.]
y	titre molaire en phase gazeuse	[s.d.]
\bar{y}	titre massique en phase gazeuse	[s.d.]
y_T	rendement de fission ternaire	[s.d.]
z	titre molaire	[s.d.]
\bar{z}	titre massique	[s.d.]
z	nombre de charge	[s.d.]
Z	nombre de coordination	[s.d.]

Lettres grecques

Symbole	Description	Unité
γ	coefficient d'activité	[s.d.]
ϵ	constante diélectrique de l'eau	[F/m]
ϵ_0	permittivité du vide	[F/m]
θ	fraction d'aire surfacique	[s.d.]
μ	potentiel chimique	[J/mol]
ν	coefficient stœchiométrique	[s.d.]
ξ	avancement	[mol]
ρ	masse volumique	[g/l]
σ	écart type	[d.v.]
ζ	potentiel ionique	[s.d.]
φ	coefficient de fugacité	[s.d.]
ϕ	fraction de volume	[s.d.]
ψ	paramètre de contribution pour le calcul du terme résiduel dans UQSW	[s.d.]

Indices

Symbole	Description
béch	bécher
Bi	barboteur i (i = 1 à 5)
d	dilution
dew	dew point = point de rosée

e	entrée
éch	échantillon
f	formation
g	effluent gazeux
l	effluent liquide
m	massique
n	normal
PE	prise d'essai
PF	point froid
r	réaction
R	réacteur
rel	relative
s	sortie
tot	totale
v	vaporisation

Exposants	
Symbole	Description
0	état initial
0	état standard
∞	à dilution infinie
aq	aqueux
E	excès
f	final
f	fusion
GP	gaz parfait
i	initial
L	état liquide
pur	corps pur
s	état solide
sat	à saturation
V	état vapeur

[s.d.] : sans dimension

[d.v.] : dimension variable

Introduction générale

Les réacteurs à eau qui équipent actuellement le parc nucléaire français ont pour inconvénient de ne pouvoir utiliser qu'environ 2% du potentiel énergétique de l'uranium naturel nécessaire aux réactions de fission. En maintenant l'utilisation de tels systèmes, les ressources conventionnelles en uranium naturel pourraient être épuisées d'ici une centaine d'années et le marché de l'uranium pourrait commencer à se tendre dès le milieu du siècle. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles solutions technologiques permettant une meilleure gestion du combustible uranium. C'est dans ce cadre que sont développées de nouvelles filières de Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR). Plusieurs technologies existent, dépendant fortement du fluide caloporteur envisagé : sodium, plomb ou eutectique plomb-bismuth, enfin hélium. Toutefois la filière la plus mature est celle refroidie au sodium. (RNR-Na). Ces RNR-Na présentent deux avantages essentiels :

- utiliser l'uranium appauvri (^{238}U) (issu des usines d'enrichissement en ^{235}U du combustible destiné pour les Réacteurs à Eau Pressurisée) et le plutonium 239 fissile issu du retraitement du combustible irradié de ces mêmes REPs,
- la possibilité de transmuter les actinides mineurs issus du retraitement (américium, neptunium), en réduisant ainsi l'inventaire de ces déchets à vie longue.

Ils permettent aussi d'élargir le spectre d'utilisation de l'uranium (uranium naturel, uranium appauvri, mais aussi uranium de retraitement) en exploitant la totalité de son potentiel énergétique, notamment sa fraction majoritaire (plus de 99 %) en isotope 238 non fissile, grâce à la possibilité de sa conversion en plutonium 239 (fissile) sous l'effet des neutrons rapides. Ce type de réacteurs permettrait une utilisation des réserves disponibles en uranium pour une production d'énergie sur plusieurs milliers d'années ainsi qu'une gestion durable des déchets et matières radioactives, en réduisant notablement leur inventaire.

De nombreuses études portent actuellement sur le développement des RNR et en particulier sur le sodium, fluide caloporteur pour ces réacteurs de quatrième génération. Les propriétés physiques de ce métal font de lui un caloporteur très attractif pour les RNR. Il présente une large plage de température à l'état liquide sous pression atmosphérique, une conductivité thermique environ 100 fois supérieure à celle de l'eau, une viscosité et une masse volumique voisines de celles de l'eau ; il est, de plus, peu corrosif pour les circuits dans les conditions de pureté spécifiées en réacteurs. Enfin, compte tenu de sa très large utilisation notamment dans l'industrie chimique et métallurgique (pour purifier le tantale, le silicium...), son prix sur le marché est relativement bas.

Cependant, le caractère réducteur du sodium lui confère des propriétés chimiques moins avantageuses pour son exploitation dans les réacteurs. Au contact de l'eau, il génère de l'hydroxyde de sodium, très corrosif sous certaines conditions, de l'hydrogène, et d'importantes quantités d'énergie, et, à l'état liquide, il réagit au contact de l'air, par combustion, d'intensité variable selon qu'il est en nappe ou pulvérisé. Cette forte réactivité chimique conduit à prendre les mesures de sûreté nécessaires à son

exploitation. Lors d'opérations de maintenance ou de démantèlement du réacteur, il est préférable de neutraliser le sodium résiduel présent dans les circuits ou éléments à manipuler, afin de s'affranchir de tout risque chimique lié à une interaction non désirée entre le sodium et l'air ou l'eau.

Plusieurs solutions technologiques existent ou sont en cours de développement pour le traitement du sodium. Ces divers procédés peuvent répondre à des besoins de traitement différents, selon que le sodium à détruire est soit en grandes quantités, soit seulement sous forme de films ou d'amas résiduels, facilement accessibles au traitement, ou accumulés dans des zones de rétention. L'une de ces solutions réside dans la mise en œuvre, de façon progressive et contrôlée, de la réaction chimique entre le sodium et l'eau, profitant ainsi de sa réactivité chimique. Ces opérations d'hydrolyse sont généralement réalisées sous balayage de gaz inerte. La réaction chimique est maîtrisée en limitant et contrôlant l'apport d'eau mise en contact avec le sodium, et en suivant la production d'hydrogène, généré par la réaction. Un tel procédé génère un effluent liquide, composé d'une solution de soude aqueuse, et un effluent gazeux, composé de l'hydrogène produit par la réaction chimique, de vapeur d'eau et du gaz inerte de balayage. Une installation mettant en œuvre ce procédé d'hydrolyse est actuellement en cours d'étude, plus particulièrement dédiée au traitement de déchets sodés à forte radioactivité. Le sodium, au cours de son exploitation dans les différents circuits d'un réacteur, peut contenir en très faible quantité de l'oxygène, de l'hydrogène et, à l'état de traces, son isotope radioactif, le tritium, ainsi que d'autres isotopes tels que les produits de corrosion activés (^{54}Mn , ^{60}Co ...) et les produits de fission ^{137}Cs , introduits essentiellement lors d'éventuelles ruptures de gaines des assemblages combustibles. Pendant la durée de fonctionnement d'un réacteur, une grande partie de ces impuretés est piégée dans des systèmes de purification appelés « pièges froids ». Leur fonctionnement repose sur l'abaissement de la température du sodium à des valeurs suffisamment basses pour provoquer la cristallisation des deux impuretés principales oxygène et hydrogène sous forme respectivement de Na_2O et NaH , ainsi que l'adsorption d'autres impuretés. Les cristaux sont formés et retenus dans le piège froid. Ces dispositifs, de par leur rôle, concentrent donc une grande partie des impuretés qui sont présentes dans le sodium au cours des cycles de fonctionnement du réacteur. Ainsi les pièges froids piègent en continu l'hydrogène et les flux extrêmement faibles de tritium, contrôlant ainsi les rejets à l'environnement. Lors de leur traitement par hydrolyse, le devenir des quantités de tritium accumulées pendant plusieurs années (estimées par exemple à 450 TBq pour le piège froid primaire du réacteur PHENIX, soit environ 1,25 g de tritium) doit être étudié afin de fournir les données d'entrée nécessaires pour les dossiers de sûreté et permettre de définir, si besoin, des équipements de retraitement des rejets pour limiter les impacts radiologiques sur l'environnement, sous forme d'eau tritiée.

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier, de mettre en évidence et de modéliser les phénomènes physico-chimiques rencontrés lors d'une opération de traitement du sodium par hydrolyse et d'évaluer

l'impact de certains de ces phénomènes sur la répartition du tritium dans les effluents produits. Ce manuscrit de thèse, synthétisant ces travaux, est structuré en six chapitres.

Le premier chapitre présente plus en détails les éléments nécessaires à la compréhension du contexte et des enjeux liés à cette étude. Une présentation de quelques résultats d'analyse du tritium dans les effluents issus de précédentes opérations d'hydrolyse de sodium tritié mettent notamment en évidence une grande disparité dans les résultats et le besoin de réaliser une étude expérimentale approfondie.

Le deuxième chapitre présente des éléments théoriques, issus de la bibliographie, sur l'étude des interactions se produisant entre les différents éléments du système ternaire Na-H-O, sur les équilibres thermodynamiques entre les différentes phases d'un système NaOH-H₂O et sur le comportement du tritium. L'étude de ces éléments est utile à l'établissement d'un modèle phénoménologique de l'hydrolyse du sodium tritié.

Le troisième chapitre expose la stratégie globale adoptée au cours de cette étude. Il permet de donner une vision globale du travail réalisé et d'explicitier la façon dont les différentes parties s'articulent pour atteindre les objectifs visés. Sur la base des éléments bibliographiques et du retour d'expériences sur l'hydrolyse de sodium tritié, des hypothèses sont émises sur les mécanismes impliqués au cours de l'hydrolyse et sur la distribution du tritium dans les effluents générés. Une méthodologie expérimentale est élaborée dans le but de conforter et vérifier la modélisation proposée.

Le dispositif expérimental conçu est présenté en détails dans le quatrième chapitre. Le programme des essais d'une analyse de sensibilité permettant de tester l'influence de divers paramètres sur l'hydrolyse est alors présenté et le mode d'exploitation de l'ensemble des données acquises au cours d'un essai est détaillé.

Le cinquième chapitre qualifie différents éléments du dispositif d'essais, afin de s'assurer de la qualité et de la fiabilité des mesures acquises. L'efficacité du dispositif utilisé pour le piégeage du tritium sur la ligne de l'effluent gazeux est évaluée.

Les résultats acquis sont exploités dans le sixième chapitre. Une première partie présente les conclusions des observations réalisées lors des essais, à l'œil nu et à l'aide de systèmes de visualisation rapide, infrarouge et haute définition. Ces observations, associées aux mesures de températures effectuées lors des essais, permettent une caractérisation plus détaillée de l'opération d'hydrolyse de sodium tritié réalisée lors de ces expériences. Une deuxième partie présente les résultats sur l'influence des débits d'eau et d'argon de balayage, de la masse initiale de l'échantillon et de la concentration totale en tritium sur la répartition des différents éléments du système, plus particulièrement le tritium, dans les effluents.

Enfin, une conclusion synthétise ces travaux et des perspectives de recherche et industrielles sont proposées.

Chapitre 1

Contexte et enjeux de l'étude

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre des opérations de traitement du sodium, fluide caloporteur des Réacteurs à Neutrons Rapides. Ces opérations sont mises en œuvre, en phase d'exploitation pour nettoyer les composants sortis du réacteur (pompes, Echangeurs Intermédiaires, assemblages etc...) afin de réaliser leur maintenance, inspection/contrôle et/ou évacuation et, d'autre part, lors du démantèlement pour éliminer tout l'inventaire sodium du réacteur. Cette étude est plus particulièrement dédiée à l'hydrolyse du sodium contaminé en tritium et aborde en particulier la prédiction de la distribution en tritium entre les effluents liquide et gazeux, générés par l'hydrolyse. Ce chapitre présente le contexte général de cette étude, en précisant :

- pourquoi et comment le sodium doit être purifié dans un réacteur à neutrons rapides,
- pourquoi et comment le sodium est traité lors des opérations de maintenance ou de démantèlement des composants du réacteur,
- comment se comporte le tritium lors de ces différentes opérations, au regard des résultats d'essais disponibles au début de cette étude.

La pollution et la purification du sodium dans les RNR

1

1 Le sodium dans les Réacteurs à Neutrons Rapides

Du fait de sa faible section efficace de capture neutronique, le sodium a été choisi très rapidement comme fluide caloporteur pour les Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR), aux Etats-Unis, en Europe, en Russie, au Japon, en Inde, et plus récemment en Chine et en Corée du Sud. De plus, ses propriétés physico-chimiques sont très attractives : en effet il présente une large plage de température à l'état liquide sous pression atmosphérique, une conductibilité thermique environ 100 fois supérieure à celle de l'eau à 100°C, une viscosité et une masse volumique voisines de celles de l'eau ; il est de plus peu corrosif pour les circuits dans les conditions de pureté en oxygène spécifiées en réacteurs ($[O] < 3 \text{ mg}_O/\text{kg}_{Na}$).

Par ailleurs, le sodium est le plus commun des métaux alcalins. Largement répandu dans la nature, c'est le sixième élément le plus abondant qui compose la croûte terrestre (2,8%), sans compter les vastes quantités sous forme de chlorure de sodium contenues dans les mers et océans. Il est largement utilisé dans l'industrie chimique et métallurgique ; de ce fait son coût est relativement faible : Il est produit par électrolyse depuis la fin du 19^{ème} siècle, notamment en France à l'Usine MSSA de Pomblières Saint Marcel, en Savoie.

Les Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au sodium comportent trois circuits d'échange thermique (Figure 1-1):

- Le circuit primaire véhicule du sodium actif : il est activé en ^{22}Na et ^{24}Na et contaminé par les produits de corrosion activés (^{60}Co , ^{54}Mn ...) issus des gaines métalliques de combustible dans le cœur ou par les produits de fission issus d'éventuelles ruptures de gaine; toutefois le retour d'expérience a montré que son niveau d'activité est relativement faible du fait du caractère faiblement corrosif du sodium de haute pureté, en comparaison avec d'autres filières telles que celles de deuxième et troisième générations, refroidies à l'eau. Son rôle est de transmettre la puissance thermique du cœur aux circuits intermédiaires à travers les échangeurs de chaleur intermédiaires : la pompe primaire refoule le sodium « froid » à l'entrée du cœur (T de l'ordre de 400 °C) puis, en sortie du cœur, le sodium « chaud » (T de l'ordre de 550 °C) est dirigé vers les échangeurs intermédiaires (EI).
- Les circuits intermédiaires, dénommés parfois secondaires, sont indépendants les uns des autres. Ils sont couplés thermiquement au circuit primaire par les échangeurs intermédiaires. Ils transmettent la puissance thermique du cœur vers le Système de Conversion d'Energie (SCE) qui est classiquement constitué d'un cycle de Rankine (eau-vapeur produite dans des Générateurs de Vapeur). Pour le réacteur ASTRID (Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration), développé depuis 2010 en France, une voie innovante, basée sur un cycle de Brayton à l'azote pur, a été choisie comme système de référence. Le choix de ce type de SCE est une option parmi d'autres pour réduire ou éliminer le risque de réaction Na-eau pouvant avoir lieu dans un Générateur de vapeur.
- Les circuits tertiaires, dans lesquels circule de l'eau, sont couplés aux circuits secondaires par les générateurs de vapeur. Cette eau se vaporise par échange thermique avec le sodium chaud, provenant des échangeurs intermédiaires. La vapeur générée servira à activer le groupe turboalternateur pour la production d'électricité puis sera à nouveau condensée.

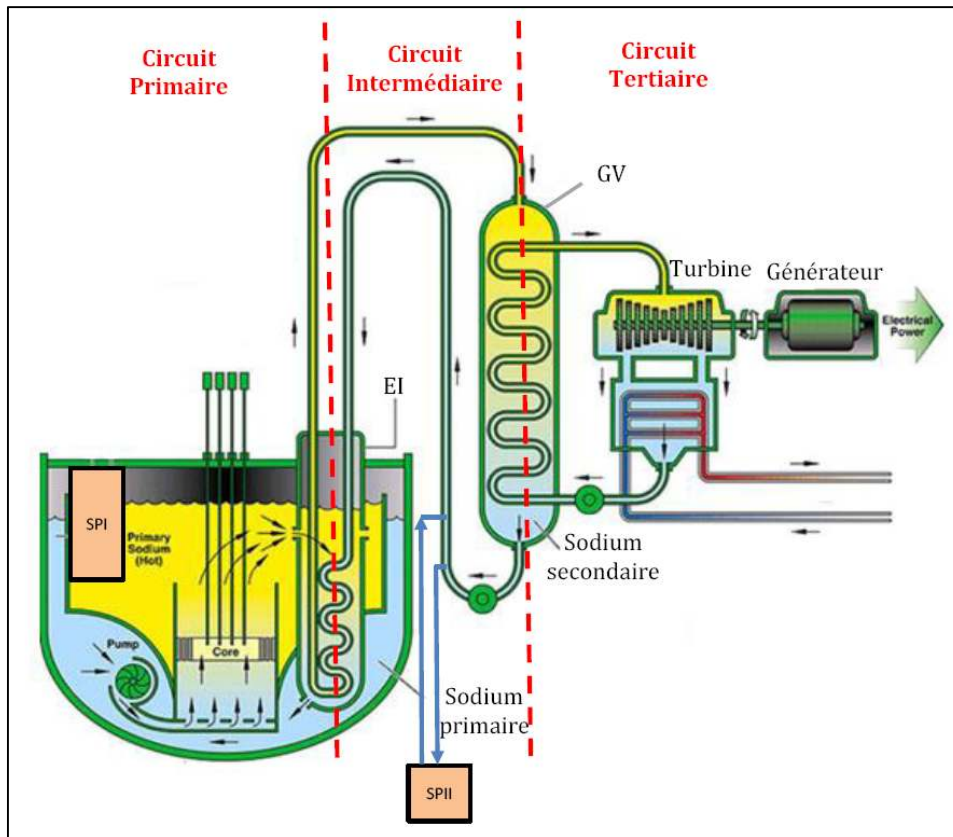


Figure 1-1 : Schéma d'un réacteur à neutron rapides.

Le sodium, au cours de son parcours dans ces différents circuits, peut se charger en impuretés, principalement en oxygène et hydrogène dissous. Lors des opérations de manutention des assemblages combustibles, dans le circuit primaire, ou lors d'opérations exceptionnelles de manutention de gros composants, de très faibles quantités de pollution, notamment d'oxygène issu de l'air ou d'oxydes métalliques présents sur les surfaces métalliques, et de traces d'humidité, peuvent être introduites dans le sodium, en raison de son caractère très réducteur.

Dans le cas classique d'un circuit tertiaire en eau, la source principale en impuretés du circuit intermédiaire est liée à la diffusion continue d'un faible flux d'hydrogène au travers des parois tubulaires des générateurs de vapeur (GV) : il est produit dans le circuit tertiaire par corrosion aqueuse des parois du circuit et par décomposition thermique partielle de l'hydrazine ajoutée à l'eau pour limiter la corrosion en réduisant la teneur en oxygène dissous. Les entrées d'air lors des opérations de maintenance peuvent, quant à elles, introduire périodiquement une quantité très faible d'oxygène ou de vapeur d'eau.

La Figure 1-2 rappelle de manière très synthétique les principales sources de pollution du sodium dans le circuit primaire d'une RNR-Na évoquées ci-dessus.

La Figure 1-3 rappelle de manière très synthétique l'origine des principales sources de pollution du sodium dans les circuits intermédiaires d'un RNR-Na.

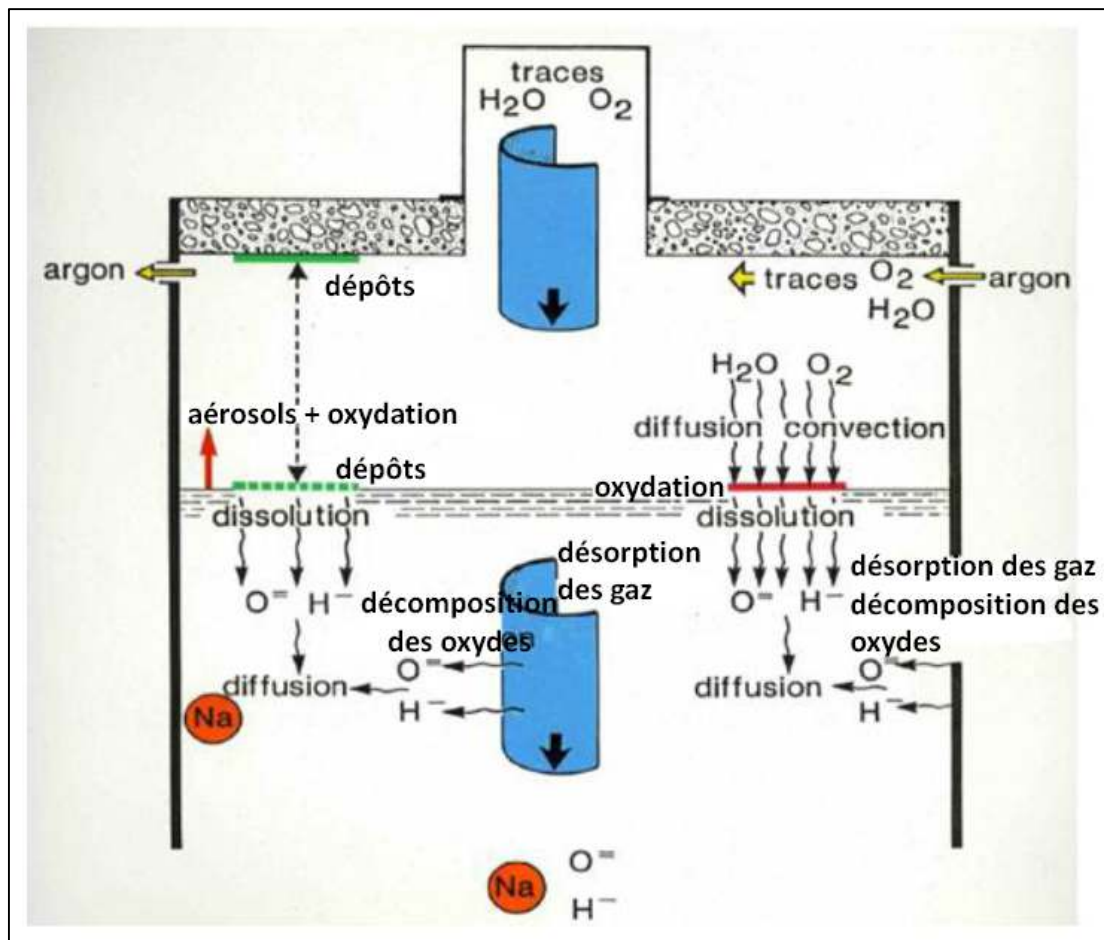


Figure 1-2 : Origine des principales sources de pollution dans le circuit primaire.

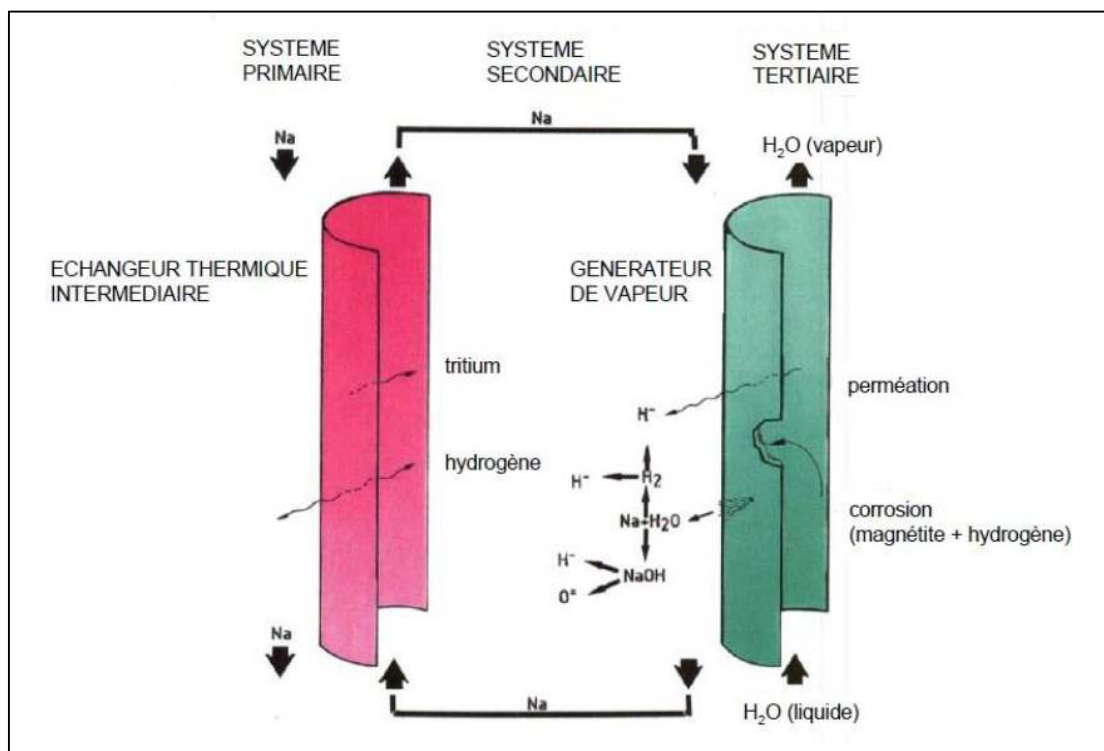


Figure 1-3 : Origine des principales sources de pollution dans un circuit secondaire.

Les teneurs en impuretés doivent être maintenues inférieures aux valeurs imposées par les règles générales d'exploitation des réacteurs afin de ne pas dépasser quelques ppm ($\text{mg}/\text{kg}_{\text{Na}}$) pour l'oxygène et la centaine de ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{Na}}$) pour l'hydrogène. En effet, la pollution en oxygène favorise, au fil du temps une corrosion des surfaces métalliques dans les zones chaudes (gaines de combustible essentiellement) et induit par dissolution le transfert de leurs éléments constitutifs (Fe, Mn, Cr, Ni, Co ...) vers le reste du circuit primaire et plus particulièrement les parois plus froides des échangeurs. La formation et le dépôt de leurs isotopes radioactifs (^{54}Mn , ^{51}Cr , ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{59}Fe) rend alors nécessaire une opération de décontamination des surfaces métalliques avant toute opération de maintenance. Quant à la pollution en hydrogène dans le circuit intermédiaire, sa teneur est contrôlée à un niveau relativement bas afin que l'exploitant du RNR-Na soit en mesure de détecter au plus tôt l'hydrogène produit par une éventuelle réaction sodium/eau susceptible de se produire lors d'une fuite d'eau à travers les tubes des générateurs de vapeur. Un niveau plus important en impureté d'hydrogène (> 100 ppb) pourrait masquer les petites fuites, dont la propagation conduirait à une fuite de plus en plus importante, voire à la rupture d'un nombre de tubes des GV plus conséquent.

Par ailleurs, pour de très fortes concentrations, ces polluants peuvent cristalliser sous forme d'oxyde et d'hydruure de sodium sur les parois froides des circuits. Ces dépôts pourraient conduire à un éventuel bouchage de sections rétrécies, à la réduction du coefficient de transfert des échangeurs de chaleurs de circuits auxiliaires.

2 Le tritium dans les RNR-Na

Le tritium, isotope radioactif de l'hydrogène, est produit dans le cœur d'un RNR-Na par les réactions nucléaires suivantes :

- les réactions de fissions ternaires dans le combustible :

un noyau subissant une fission a une certaine probabilité de se séparer en 3 fragments, le troisième fragment étant un noyau léger, alpha (He) ou tritium (^3H). Ce type de fission a lieu environ une fois toutes les 10.000 fissions. L'occurrence de la formation d'un noyau de tritium lors d'une fission ternaire est exprimée par un rendement de fission ternaire, y_T . Ce rendement est différent pour chaque noyau fissile. Cependant, étant donné que la majeure partie des fissions est due au ^{239}Pu (60 à 80 %), que la valeur du rendement de fission ternaire pour cet isotope est majorante ($1,45 \cdot 10^{-4} \pm 6,58 \cdot 10^{-5}$ contre $1,06 \cdot 10^{-4} \pm 4,10 \cdot 10^{-5}$ pour ^{238}U et $1,43 \cdot 10^{-4} \pm 3,90 \cdot 10^{-5}$ pour ^{235}U [1]), le rendement moyen peut être assimilé à celui du ^{239}Pu pour un calcul conservatif de production de tritium. À titre d'exemple, et à partir de cette hypothèse, en considérant que 100 % du tritium produit dans le combustible passe dans le circuit primaire par diffusion au travers de la gaine de combustible, la quantité de tritium produit par les réactions de fissions ternaires au sein du réacteur PHENIX et passant dans le sodium primaire a été évaluée à $0,388 \text{ TBq} \cdot \text{JEPP}^{-1}$ (Jour Equivalent Pleine Puissance) [2] ; cette valeur, bien

que très faible au regard d'autres filières, constitue donc une valeur enveloppe de la valeur réelle relâchée en sodium.

- Les réactions nucléaires dans les barres de commande :

les barres de commande contiennent essentiellement du carbure de bore enrichi, à un taux variable suivant les réacteurs, avec l'isotope du bore ^{10}B (environ 48 % pour PHENIX).

La réaction prépondérante de formation du tritium est :



Les réactions suivantes se produisent également :



Le tritium produit dans les barres de commande forme avec le lithium des hydrures LiT très stables. Un autre composé très stable est également formé en plus faible proportion : le méthane tritié CT_4 . Ainsi, seule une fraction de la quantité de tritium produite dans les barres passe dans le sodium primaire. Cette quantité a été estimée à $0,26\ \text{TBq}\cdot\text{JEPP}^{-1}$ pour PHENIX [2].

- Activation partielle des impuretés, bore et lithium, présentes en très faibles quantités dans le sodium de qualité nucléaire (respectivement $[\text{B}] < 5\text{ppm}$ et $[\text{Li}] < 5\text{ppm}$ dans la spécification actuelle de fabrication), le combustible et les matériaux de structure.

La quantité de tritium théorique totale diffusant dans le sodium primaire du réacteur PHENIX est donc estimée à la valeur enveloppe de $0,65\ \text{TBq}\cdot\text{JEPP}^{-1}$ [2].

Le tritium, de manière analogue à l'hydrogène, va ensuite pouvoir diffuser à travers les parois des échangeurs intermédiaires pour se retrouver dans le circuit intermédiaire.

La synthèse ainsi présentée de la pollution du sodium dans les différents circuits d'un RNR indique que, pour fonctionner correctement, la qualité du fluide caloporteur, notamment en ce qui concerne les teneurs en oxygène et hydrogène, doit être maîtrisée. Pour ce faire, des systèmes de purification du sodium, les pièges froids, ont été mis en place pour assurer le piégeage de ces impuretés selon un principe de cristallisation par refroidissement du sodium liquide.

3 Les pièges froids : systèmes de purification du sodium[3], [4]

Comme il a été indiqué précédemment, il est impératif de contrôler et maîtriser :

- La teneur en oxygène dissout dans le sodium pour limiter la corrosion, notamment dans le circuit primaire,
- La teneur en hydrogène pour permettre la détection rapide d'une éventuelle entrée d'eau dans le circuit sodium, au niveau du générateur de vapeur.

Les concentrations limites à respecter, imposées par les contraintes énoncées ci-dessus et préconisées en France suite au retour d'expérience issu des divers réacteurs expérimentaux, sont de :

$$[O] < 3 \text{ ppm et } [H] < 0,1 \text{ ppm}$$

Un piège froid procède par abaissement de la solubilité en oxygène et hydrogène dans le sodium par refroidissement et rétention d'oxyde et d'hydrure de sodium sur un élément de garnissage métallique. Le système de fonctionnement d'un piège froid est détaillé en **Annexe A**.

Concernant le piégeage du tritium, dans les conditions de fonctionnement d'un RNR, il est présent dans des quantités trop faibles pour atteindre à lui seul sa saturation dans le sodium. Dans la mesure où le tritium est un isotope de l'hydrogène (trois isotopes : protium, deutérium et tritium), il est donc retenu dans les pièges froids comme l'hydrure dans le rapport de composition qu'il y a sous forme dissoute :

$$\frac{[T]_{Na}}{[H]_{Na}} = \frac{[NaT]}{[NaH]} \quad (1-4)$$

On évoque alors, par abus de langage, un mécanisme de piégeage par « co-cristallisation » avec le protium [5]. Nous préférons parler ici de co-piégeage. Un deuxième mécanisme pourrait participer au piégeage du tritium : l'échange isotopique entre un atome d'hydrogène déjà piégé sous forme d'hydrure et un atome de tritium dissout dans le sodium liquide :



Cet échange représenterait entre 10 et 20 % de la quantité de tritium piégé par co-piégeage [5]. Toutefois cet échange isotopique n'a jamais été confirmé expérimentalement.

La présence des impuretés (H, T et O) dans le sodium, à l'état dissoutes ou cristallisées dans les pièges froids, est à prendre en compte lors des opérations de lavage du sodium. Celles-ci vont en effet avoir un impact sur les réactions chimiques mises en jeu lors du traitement, et, pour l'impureté tritium, un impact environnemental au regard de sa concentration dans les effluents générés par les différents procédés de traitement mis en œuvre, qu'il conviendra de maîtriser.

Finalement, en ce qui concerna la composition du sodium, deux catégories peuvent être distinguées :

-
- La première concerne le sodium métallique des circuits, en masse ou sous forme de films résiduels, contenant de très faibles quantités d'impuretés sous formes dissoutes en phase d'exploitation.
 - La deuxième concerne les pièges froids, accumulateurs d'impuretés, oxyde de sodium, hydruure de sodium contaminé en tritium : sous forme de cristaux offrant ainsi une grande surface réactive.

Le traitement du sodium métallique

2

Le sodium, malgré les nombreux avantages physico-chimiques qu'il présente, et qui font de cet élément un caloporteur de choix pour les RNR-Na, présente l'inconvénient d'avoir une forte réactivité avec l'air et l'eau, en raison de son caractère fortement réducteur, comme tous les alcalins. Ainsi, au cours de certaines opérations de maintenance ou lors du démantèlement des RNR-Na, les éléments du réacteur doivent être lavés de tout sodium résiduel avant de pouvoir être manipulés en toute sécurité. Dans le paragraphe qui suit, nous présentons d'abord une liste, non exhaustive, des procédés les plus courants utilisés lors des opérations de traitement du sodium, avant de mettre l'accent sur le développement d'un procédé destiné en particulier à traiter des déchets sodés présentant une forte concentration en tritium.

1 Les procédés de traitement du sodium métallique[6]

Deux cas sont généralement distingués :

- le sodium « coulable »,
- le sodium « résiduel ».

1.1 Le sodium « coulable » [7]

En phase de démantèlement, une des étapes importantes vise à éliminer l'ensemble de l'inventaire sodium présent. Ainsi, les grandes capacités de sodium comme la cuve, les différents circuits d'un réacteur ou les réservoirs de stockage de sodium sont vidangés des quantités importantes de sodium qu'ils contiennent. Ce sodium, dit coulable, est ensuite traité par un procédé mettant en œuvre une réaction continue entre du sodium liquide et une solution aqueuse de soude.

Ce procédé, NOAH, a été développé par le CEA (brevet n°8606266 du 30 avril 1986 [8]). Il a entre autre été mis en œuvre dans l'installation DESORA pour la destruction de 37 tonnes de sodium primaire contaminé provenant du réacteur RAPSODIE. Il a permis de traiter ensuite les 1500 tonnes de sodium du réacteur PFR (Royaume-Uni) ainsi que celui de KNK2 (Allemagne) et SUPERPHENIX (5500 tonnes, France). Il est également prévu de l'utiliser pour le sodium du réacteur PHENIX, en phase de démantèlement.

Le principe de fonctionnement du procédé NOAH (Figure 1-4) consiste à injecter du sodium liquide à contre courant d'un jet d'eau immergé dans une enceinte confinée. La réaction chimique mise en œuvre étant exothermique ($\Delta H = 162$ kJ/mole de Na), l'enceinte est continuellement refroidie afin de maintenir la solution aqueuse de soude générée à environ 60 °C. La réaction entre le sodium et l'eau produit de l'hydroxyde de sodium et de l'hydrogène. Le sodium est rapidement dispersé dans l'eau sans réaction violente. La concentration en soude à l'intérieur de l'enceinte est continuellement ajustée

à 10 mol/L. La solution de soude contaminée sortant du procédé représente en volume environ quatre fois la quantité de sodium injecté. L'hydrogène généré est traité par passage dans un dévésiculateur pour retenir les gouttes d'eau, un condenseur, un sécheur et divers filtres avant de pouvoir être rejeté en respectant les limites imposées sur les rejets radioactifs et les règles de sécurité applicables à un rejet d'hydrogène (dilution à une valeur inférieure à la Limite Inférieure d'Explosivité, cheminée antidéflagrante...).

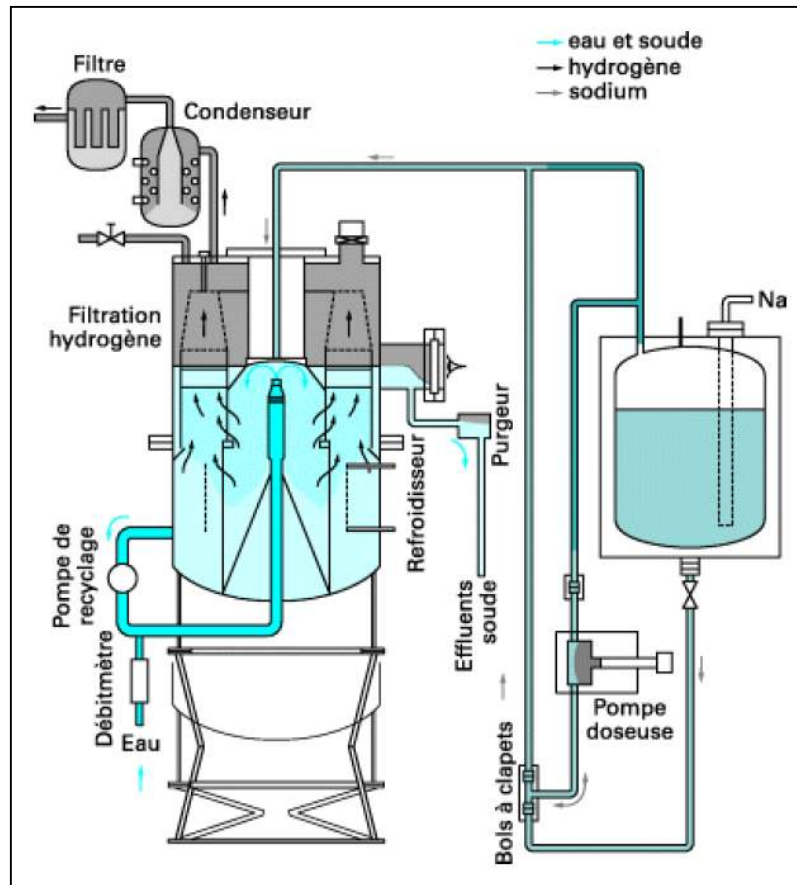


Figure 1-4 : Principe de fonctionnement du procédé NOAH [9].

1.2 Le sodium « résiduel »

En phase d'exploitation, les composants qui sont sortis du cœur lors des opérations de manutention, présentent, après égouttage un film de sodium résiduel dont l'épaisseur dépend des conditions d'égouttage (température, durée etc...). En effet, du fait de la bonne mouillabilité du sodium à chaud, il est généralement considéré, de manière enveloppe, que l'épaisseur de sodium est de 1 mm sur les parois horizontales et 30 μm sur les parois verticales. Il peut exister également des rétentions de sodium sous forme d'amas dans des zones des circuits non vidangeables par conception.

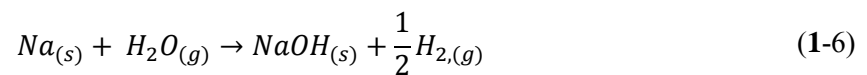
En phase de démantèlement, tout le sodium contenu dans les RNR-Na ne peut être traité par le procédé NOAH. En effet, pour les mêmes raisons, du sodium résiduel persiste sur les parois métalliques.

Des opérations de nettoyage du sodium doivent donc être réalisées afin de faciliter les opérations de manutention / maintenance sur ces composants et permettre l'évacuation des composants en tant que déchets.

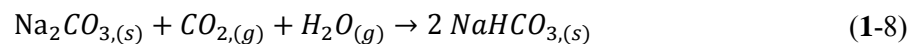
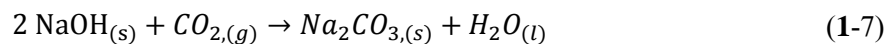
Ce sodium résiduel présent, sous forme de films et d'amas, dans les cuves, échangeurs et tout autre élément des circuits peut être traité de différentes manières. Deux d'entre elles sont décrites ci-dessous.

1.2.1 La carbonatation

La carbonatation consiste à traiter le sodium résiduel par un mélange gazeux composé d'azote, de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau. Ce procédé a été développé de manière à éviter tout risque de réaction violente avec l'eau. La vapeur d'eau réagit avec le sodium pour générer de la soude et de l'hydrogène selon la réaction suivante :



La soude produite est ensuite carbonatée selon les réactions (1-9) et (1-10) présentées ci-dessous.



Les carbonates générés sont chimiquement inertes. Ils sont ensuite dissous dans l'eau.

Le procédé a été appliqué avec succès au traitement du sodium résiduel du barillet de SUPERPHENIX [10].

1.2.2 L'hydrolyse

Lorsque les films et amas de sodium résiduel sont accessibles, ou rendus accessibles par des opérations de découpe préalable, ceux-ci peuvent être traités par hydrolyse. Plusieurs conditions de mise en œuvre de l'hydrolyse de sodium existent.

..1.2.2.1 Procédé d'hydrolyse en milieu semi-ouvert

Ce procédé est généralement utilisé pour traiter des quantités importantes de sodium non radioactif (plusieurs kilogrammes). Le sodium est placé dans une cuve cylindrique à l'intérieur d'une cellule blindée. L'eau est dirigée sur le sodium sous forme de jets à l'aide de lances manipulées par un opérateur situé à l'extérieur de la cellule. Cette opération est réalisée sous air. La réaction peut être ponctuellement violente.

..1.2.2.2 Procédé d'hydrolyse en puits de lavage

Les puits de lavage, utilisés également pour le lavage de composants irradiés, sont des enceintes fermées dans lesquelles la réaction entre le sodium et l'eau est mise en œuvre par aspersion de

gouttelettes (SUPERPHENIX) ou circulation de vapeur d'eau (PHENIX). L'enceinte est balayée par un courant de gaz inerte. Il peut y avoir ajout de dioxyde de carbone pour contrôler la réaction (PHENIX) [11].

Pour l'intégralité des procédés cités précédemment, le tritium, isotope radioactif de l'hydrogène, s'il est présent initialement dans le sodium, est retrouvé dans les divers effluents générés. La connaissance de cette répartition est primordiale pour le traitement et la gestion des effluents produits avant leur recyclage ou rejet dans l'environnement. Cette considération est d'autant plus importante que l'activité du sodium à traiter est élevée. Les composants d'un réacteur contenant du tritium en quantités significatives sont les pièges froids, qui, comme décrit en première partie de ce chapitre, de part leur fonction, retiennent les impuretés présentes dans le sodium dont le tritium par co-piégeage avec l'hydrogène. À titre d'exemple, l'activité en tritium dans le piège froid primaire de PHENIX a été estimée à 450 TBq au 01/01/2016 [2]. Le traitement de sodium avec des activités si élevées nécessite l'étude et la mise au point d'installations spécifiques. L'une d'entre elles, l'installation ELA (Enceinte de Lavage en Actif), est actuellement en cours de développement, notamment pour le lavage des pièges froids de PHENIX.

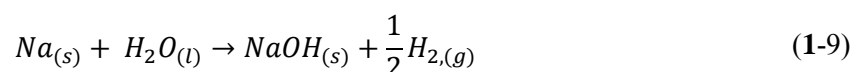
2 ELA : Enceinte de Lavage en Actif [12], [13]

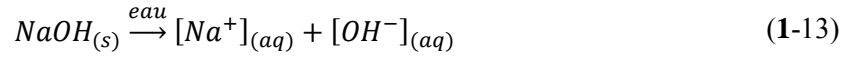
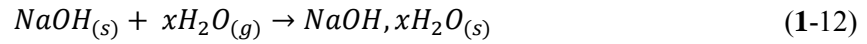
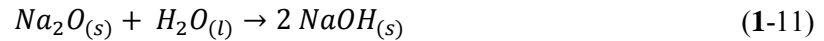
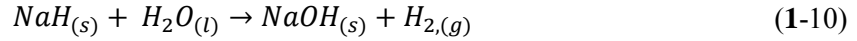
L'installation ELA a été définie pour traiter le sodium solide résiduel contenu dans certains déchets métalliques issus du démantèlement de PHENIX. Elle peut être assimilée à un puits de lavage de grande capacité permettant de traiter à la fois du sodium massif et du sodium divisé présent comme par exemple sur les pièges froids. La masse totale de sodium à traiter par ce procédé a été estimée à environ 6,5 tonnes. Les déchets à traiter dans l'installation ELA seront découpés puis disposés dans un panier de déchets, qui contiendra au maximum 70 kg de sodium. Chaque panier fera l'objet d'une campagne de lavage.

Le procédé mis en œuvre dans l'installation ELA repose sur une réaction d'hydrolyse continue et maîtrisée entre :

- différents composés sodés tels que le sodium métallique (Na) mais aussi des dérivés sodés présents majoritairement dans les pièges froids tels que l'hydrure et l'oxyde de sodium (NaH et Na₂O). Ces espèces sodées se trouvent sur les composants métalliques déposés dans le panier de lavage, lui-même positionné en partie haute de l'enceinte réactionnelle.
- l'eau, injectée sous forme divisée au moyen de buses.

Les principales réactions mises en jeu sont décrites par les équations suivantes :





Toutes ces réactions sont exothermiques, l'énergie générée par une mole de sodium est, respectivement pour chaque réaction : $\Delta_r H^0_{(1-11)} = -141 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{Na}}$, $\Delta_r H^0_{(1-12)} = -82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{Na}}$, $\Delta_r H^0_{(1-13)} = -76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{Na}}$ et, pour la réaction (1-15), la chaleur de mise en solution à dilution infinie de la soude à 20 °C, soit $-45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{Na}}$ [14].

Ces réactions d'hydrolyse génèrent une solution aqueuse de soude, corrosive, de l'hydrogène, explosif au contact de l'air dans certaines conditions de composition (faisant intervenir la fraction molaire de l'eau, selon le diagramme de Shapiro), et une quantité importante d'énergie. Le principe du procédé mis en œuvre résulte entre autres d'une mise en adéquation entre les principales caractéristiques et risques associés au traitement de sodium radioactif par hydrolyse, et les solutions techniques permettant d'assurer un traitement complet et total du déchet sodé tout en garantissant la sûreté du procédé. Les fonctions principales à remplir par l'installation ELA lors du traitement sodium concernent essentiellement :

- d'un point de vue procédé, le traitement du sodium,
- d'un point de vue sûreté :
 - la maîtrise de la réaction d'hydrolyse des objets sodés,
 - le refroidissement de l'enceinte réactionnelle afin d'éviter une fusion massive du sodium,
 - la gestion de l'hydrogène produit afin d'empêcher la formation d'un mélange explosif.

Afin de remplir ces fonctions, ELA a été conçue comme une enceinte réactionnelle composée d'un réservoir cylindrique vertical à fond bombé dans lequel un panier retient les composants sodés à traiter. Le sodium est traité progressivement par injection d'eau sous forme divisée, dispersée dans un fort courant d'azote gazeux ascendant. L'installation ELA a été dimensionnée pour traiter, en instantané et dans des conditions normales, $10 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ de sodium (autorisant un débit maximal de traitement de $20 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$). Une représentation en 3D de l'enceinte réactionnelle est fournie en Figure 1-5.

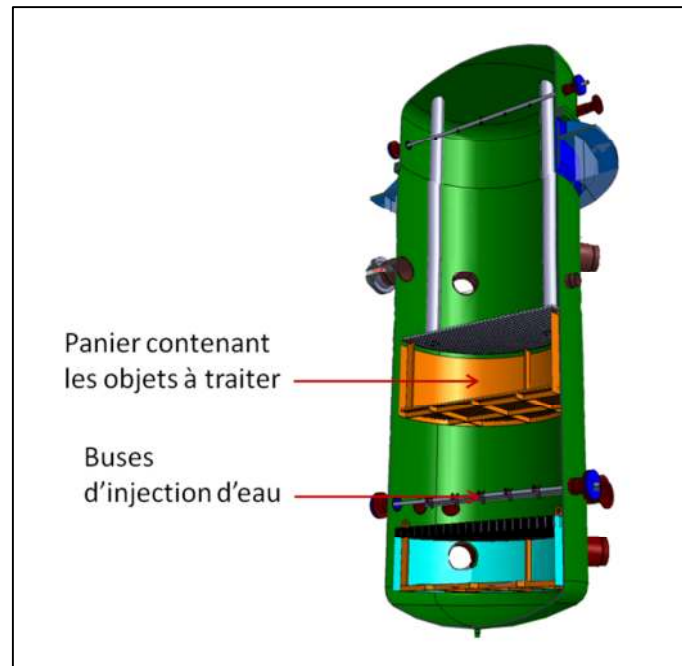


Figure 1-5 : Représentation 3D de l'enceinte réactionnelle de l'installation de lavage ELA.

Afin de maîtriser la réaction tout au long du traitement, l'eau est introduite de manière progressive et contrôlée, grâce au suivi en continu du dégagement d'hydrogène, et du bilan continu de masse de sodium traité. En fonctionnement normal, la teneur moyenne en hydrogène dans l'enceinte est pilotée de telle sorte qu'elle reste inférieure à 2 %vol.

L'enceinte est balayée par un fort courant d'azote afin d'une part de diluer et transporter l'hydrogène produit, et d'autre part, d'évacuer en continu l'énergie produite par la transformation chimique du sodium (via un circuit de recirculation traversant un échangeur).

L'effluent gazeux est évacué en partie haute de l'enceinte.

Une ligne d'évacuation de l'effluent liquide sort de l'enceinte en partie basse.

Afin de dimensionner les équipements nécessaires au traitement du tritium sur la ligne d'effluents gazeux, il est nécessaire de pouvoir estimer sa répartition exacte. En effet, la composition des effluents, surtout pour des installations mettant en œuvre des débits de traitement élevés, peut avoir des impacts environnementaux et industriels importants. Pour ce faire, une première étude des résultats d'analyses en tritium effectuées dans les effluents issus d'opérations d'hydrolyse de sodium au CEA est présentée dans la partie suivante.

La problématique liée au tritium

3

1 Généralités sur le tritium

Le tritium, symbolisé par ^3H ou T, est l'isotope radioactif de masse 3 de l'élément hydrogène. Il a été découvert en 1934 par Rutherford et identifié par Alvarez en 1937 [15]. Sa transformation radioactive, selon une période de 12,32 ans, conduit à un isotope stable de l'hélium (^3He), en émettant un électron (rayonnement β) de faible énergie. Les principales caractéristiques nucléaires du tritium sont répertoriées dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Caractéristiques nucléaires du tritium [15]

Période radioactive	12,32 ans
Activité massique	$3,6 \cdot 10^{14} \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$
Émission principale par désintégration (rendement d'émission)	$\beta^- E_{\text{max}} = 18,6 \text{ keV (100\%)}$
Énergie moyenne	$\beta^- E_{\text{moy}} = 5,7 \text{ keV}$
1 Unité Tritium	1 atome de T/ 10^{18} atomes d'H soit 0,118 Bq HTO/L

Le rayonnement β émis lors de la transformation radioactive du tritium étant de faible énergie, il est très peu pénétrant (parcours libre moyen dans l'eau inférieur à 1 μm) et, de ce fait, ne conduit à aucune irradiation externe des organismes vivants lorsqu'il est dans l'environnement. Par conséquent, l'irradiation d'un organisme ne peut se produire qu'après incorporation du tritium.

Il peut exister sous plusieurs formes chimiques, notamment :

- L'eau tritiée, légèrement plus lourde que l'eau légère H_2O , peut exister à l'état pur sous forme d'oxyde de tritium T_2O , ou sous forme diluée HTO (hydroxyde de tritium) dès que la proportion de tritium devient minoritaire. HTO est la forme la plus abondante du tritium dans le milieu naturel et les espèces vivantes.
- Le tritium gazeux T_2 ou HT : ces formes chimiques sont liées par l'équilibre en phase gazeuse :



- Le tritium organiquement lié (TOL) : l'hydrogène étant un constituant majeur de la matière vivante (avec le carbone, l'oxygène et l'azote), le tritium peut devenir un constituant de molécules organiques à l'occasion de processus de biosynthèse (par exemple la photosynthèse) et de métabolisme, mais aussi d'échange avec le milieu ambiant.

2 Retour d'expériences menées sur l'hydrolyse de sodium tritié

Trente quatre (34) résultats d'analyses de la répartition du tritium entre les phases liquide et gazeuse, deux (2) résultats de la répartition du tritium selon ses formes HT et HTO et huit (8) résultats de la répartition du tritium selon ses formes HT et HTO au sein de la phase gazeuse ont été regroupés. Ces résultats sont issus d'analyses effectuées au CEA et ayant pour but la détermination de la teneur en tritium dans les échantillons hydrolysés.

Les 34 échantillons ont été hydrolysés de différentes manières et donc selon des modes de mise en contact très différents :

- hydrolyse « à la goutte d'eau » :

Ces hydrolyses ont été réalisées en laboratoire (DTN/SMTA/LIPC), en introduisant l'eau goutte à goutte sur l'échantillon de sodium, sous balayage d'argon.

- en milieu semi-ouvert :

Il s'agit dans ce cas de destruction de sodium en arrosant celui-ci à l'aide d'une lance à eau. Ces opérations ont été réalisées à un rythme de destruction élevé de 20 kg par heure. L'atmosphère de la cellule de traitement est en air. Ces opérations sont réalisées dans l'installation SURBOUM, dédiée à ce type de traitement.

- par injection de sodium liquide dans une solution de soude :

Des échantillons de sodium liquide ont été injectés dans une solution de soude au rythme de 40 kg par heure. Ces opérations ont été effectuées dans l'installation DESORA.

Les origines du sodium diffèrent également (PHENIX, SUPERPHENIX, circuits 1^{aire}, 2^{aire}, ...) ainsi que leur composition (amas de sodium métallique, pièges froids contenant essentiellement de l'oxyde et/ou de l'hydruure de sodium, ...) ce qui engendre des différences importantes dans leurs activités en tritium (de quelques Bq/g à plus de 80 MBq/g). L'état dans lequel se trouvent les échantillons avant hydrolyse (plus ou moins carbonaté selon les conditions de stockage) influe également sur la répartition du tritium entre les effluents liquide et gazeux.

2.1 Présentation de la répartition du tritium selon ses formes HT et HTO dans l'effluent gazeux

En ce qui concerne la répartition du tritium selon ses formes HT et HTO au sein de la phase gazeuse, les deux résultats d'analyses proviennent de destructions de sodium effectuées à la lance en cellule de traitement (milieu semi-ouvert). Ils sont représentés sur la Figure 1-6. Ces hydrolyses ont été réalisées en air. Un pourcentage important du tritium est retrouvé sous la forme d'eau tritiée HTO dans les effluents gazeux (92 % et 80 %).

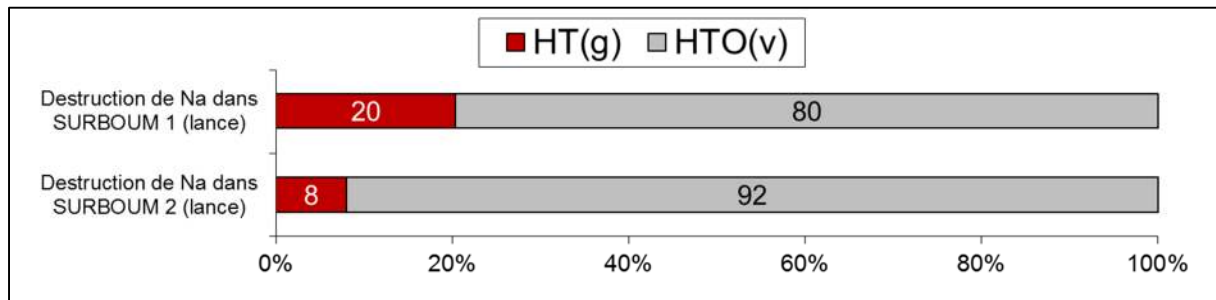


Figure 1-6 : Analyse de la répartition du tritium dans les effluents gazeux selon ses formes HT et HTO.

Le manque de résultats expérimentaux et d'informations sur ceux dont nous disposons nous empêche d'en tirer plus de conclusions.

2.2 Présentation de la répartition du tritium selon ses formes HT et HTO

La répartition du tritium, selon ses formes chimiques HT et HTO, et indépendamment de la nature physique de l'effluent (liquide ou gaz), est représentée sur la Figure 1-7 pour sept hydrolyses.

Deux d'entre elles ont été réalisées en cellule de traitement, à la lance. Le reste de ces résultats provient d'hydrolyses réalisées en milieu inerte, à la goutte d'eau, sur des échantillons de sodium provenant du réacteur SUPERPHENIX.

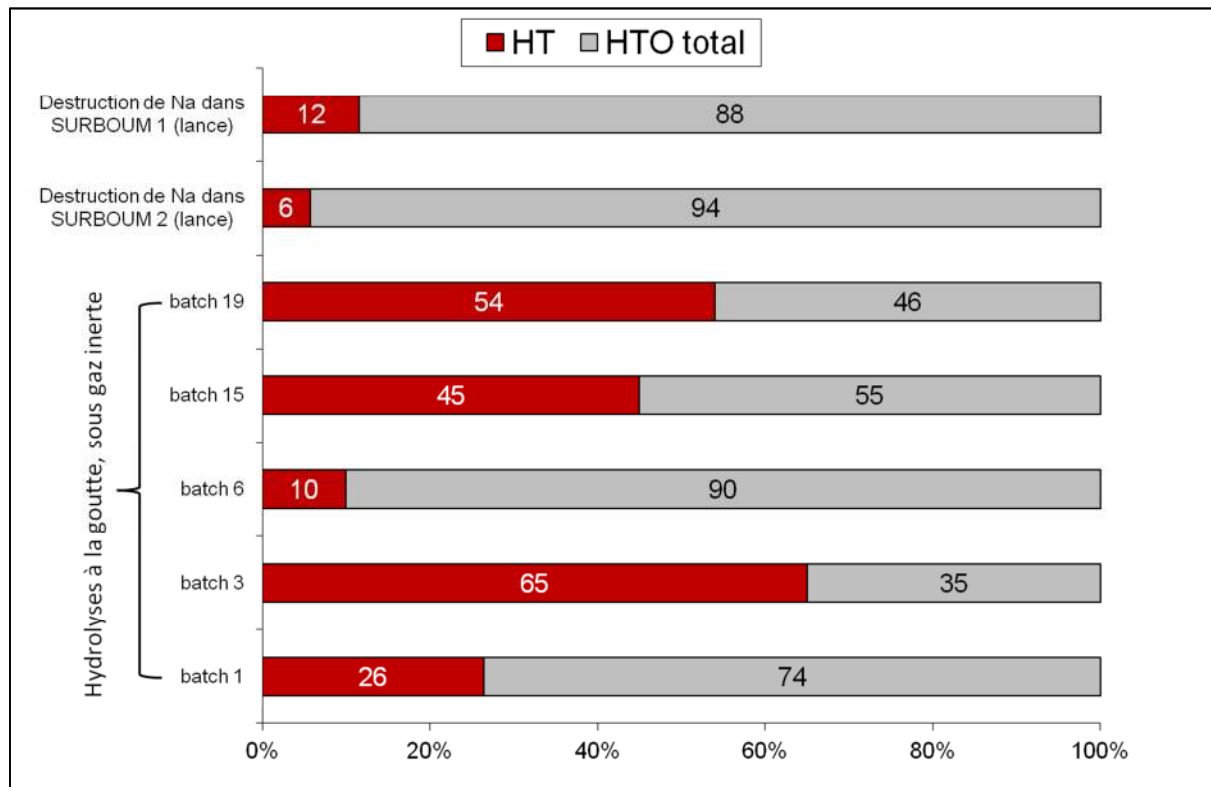


Figure 1-7 : Répartition du tritium selon ses formes chimiques HT et HTO.

Sur l'ensemble de ces résultats, très peu de conditions expérimentales sont précisées, et ceux-ci diffèrent considérablement d'une hydrolyse à l'autre.

Cette présentation du REX permet de justifier le besoin important de réaliser, dans le cadre de ce travail de thèse, des essais d'hydrolyses, réalisées selon un mode opératoire permettant une certaine reproductibilité et sur une installation suffisamment instrumentée pour une exploitation fiable des résultats.

Conclusions

4

Dans les différents circuits d'un Réacteur à Neutrons Rapides refroidi au sodium, la nécessité de maintenir le sodium purifié des impuretés qu'il peut contenir, comme l'oxygène, l'hydrogène et le tritium, a conduit à mettre au point et intégrer des dispositifs de purification. Ces pièges froids retiennent les impuretés par cristallisation de l'hydrure et de l'oxyde de sodium sur parois froides et maillages métalliques. Cette technique de purification du sodium, effectuée en mode continu, induit une grande disparité dans la distribution de l'oxyde et de l'hydrure de sodium dans le piège froid. Lors des opérations de maintenance ou de démantèlement des différents composants d'un réacteur, ceux-ci sont lavés de tout sodium résiduel avant manutention, afin d'éviter toute réaction non désirée entre le sodium et l'air ou l'eau. La composition du composé sodé à traiter (sodium métallique sous forme de bloc, de flaque ou de film résiduel, mélange oxyde-hydrure de sodium avec présence de sodium résiduel ...) va influencer le schéma réactionnel mis en jeu dans ces opérations de traitement.

Une attention toute particulière doit être portée au comportement du tritium lors de ces opérations de lavage. Celui-ci va en effet se répartir entre les effluents générés liquide et gazeux. L'influence de la présence de tritium dans les effluents est d'autant plus importante que celui-ci est présent à des concentrations élevées. Dans le cadre du démantèlement de PHENIX, un procédé de lavage par hydrolyse en enceinte inerte est actuellement à l'étude afin de traiter en particulier les pièges froids. Pour dimensionner les procédés nécessaires au traitement des effluents générés par ce procédé, afin que ceux-ci respectent les conditions de rejet en tritium, une connaissance approfondie des mécanismes responsables de la répartition du tritium dans les effluents est nécessaire.

Cette répartition est aujourd'hui méconnue et difficilement prévisible ; le retour d'expériences sur des opérations d'hydrolyses réalisées au CEA met en effet en évidence une grande disparité dans la composition des effluents étudiés. Ces compositions révèlent notamment la présence d'eau tritiée HTO dans les effluents liquide et gazeux. Au sein de l'effluent gazeux, les quantités sont a priori supérieures au tritium gazeux HT. HTO étant 10.000 fois plus radiotoxique que HT, la distribution du tritium dans les effluents, mais aussi au sein de l'effluent gazeux, selon les formes chimiques HT et HTO, peut avoir un impact potentiel sur l'environnement ; sa prise en compte au stade de la conception du traitement nécessite de mettre en œuvre des procédés de rétention tels que, à titre d'exemples, l'oxydation du tritium gazeux ou la condensation de l'eau tritiée.

Les objectifs et enjeux de ce travail de thèse sont donc d'identifier, d'étudier et de modéliser les phénomènes mis en jeu au cours de telles opérations d'hydrolyse d'amas de sodium sous diverses formes chimiques : sodium, oxyde de sodium, hydrure de sodium, ...) contenant du tritium dissous ou sous forme d'hydrure. La connaissance de ces phénomènes devrait permettre de déterminer ceux qui sont responsables de la répartition du tritium dans les effluents générés. Cette étude permettra à terme

de pouvoir prédire la composition des effluents pour aider au dimensionnement des procédés nécessaires à leur traitement.

Chapitre 2

État de l'art sur l'hydrolyse de sodium tritié

Étude de la réaction sodium-eau

1

Cette partie a pour objectif d'exposer les différentes interactions susceptibles de se produire au sein d'un système dans lequel une réaction sodium-eau serait en œuvre, mettant en jeu différentes espèces composées des éléments Na, H et O. En fonction des conditions de température et de pression, des interactions ont lieu au sein du sodium entre l'élément Na et les différentes impuretés qu'il peut contenir, principalement l'oxygène et l'hydrogène. Ces interactions peuvent être modifiées lorsque de l'eau est ajoutée au système, générant par réaction chimique de l'hydrogène et de l'hydroxyde de sodium. La composition finale du système dépend alors dans ce cas aussi du mode de mise en contact des réactifs. L'essentiel des données bibliographiques présentées dans ce chapitre sont issues d'études relatives à des milieux en excès de sodium où l'eau est immédiatement réduite (ex. : entrée d'eau dans un générateur de vapeur).

1 Les réactions chimiques mises en jeu dans le système Na-H-O

Nous avons vu précédemment que le sodium liquide, au cours de son parcours dans les différents circuits d'un Réacteur à Neutrons Rapides (RNR), pouvait se charger notamment en oxygène et hydrogène suite à diverses pollutions. Ces deux impuretés essentielles ont diverses conséquences qu'il convient de maîtriser, tout d'abord grâce à la mise en œuvre de stratégies de contrôle des entrées de pollution, par exemple lors d'opérations de réparation pouvant entraîner des entrées d'air humide, d'autre part grâce à la mise en œuvre de dispositifs de purification du sodium (pièges froids, filtres ...). Lors de ces diverses situations, des interactions entre le sodium et ces impuretés peuvent avoir lieu et générer de nouveaux composés chimiques. Cette partie présente une synthèse de ces différentes interactions susceptibles d'avoir lieu et décrit les produits susceptibles d'être formés.

1.1 Système Na-H

L'hydrogène dans le sodium provient principalement de la corrosion aqueuse des parois des Générateurs de Vapeur qui produit de l'hydrogène naissant à l'interface entre le métal constitutif du tube et la couche de magnétite Fe_3O_4 , qui diffuse vers le sodium du circuit intermédiaire. Une autre composante provient de la décomposition thermique partielle de l'hydrazine utilisée pour traiter l'eau vis-à-vis de l'oxygène dissous. Lors des pollutions exceptionnelles, il peut provenir principalement du gaz d'inertage des plenums (argon) suite à l'interaction du sodium avec l'humidité contenue dans le gaz ou sur les structures souillées en sodium, suite à une réparation. Il peut provenir aussi de la réaction sodium-eau générant des bulles d'hydrogène, dans le cas d'une entrée de vapeur d'eau sous pression dans le sodium au niveau du générateur de vapeur. Les différentes interactions

thermodynamiques possibles entre l'hydrogène et le sodium liquide sont présentées ci-après, sans aborder la composante cinétique des phénomènes.

1.1.1 Équilibre pression-composition

Deux isothermes du diagramme pression-composition pour le système Na-NaH sont représentées en Figure 2-1.

Au début de l'addition d'hydrogène dans le sodium, il y a formation d'une solution non saturée d'hydrogène dans le sodium liquide (zone ① de la Figure 2-1). La pression d'hydrogène est égale à zéro pour 100 %mol Na et croît jusqu'à ce que le point x soit atteint.

Au point x, la solution devient saturée et il y a précipitation d'une phase solide d'hydrure de sodium NaH. L'occurrence de cette précipitation dépend toutefois des conditions locales, c'est-à-dire présence ou non de cristaux d'hydrure, température de paroi froide... Il y a alors coexistence de trois phases sur les paliers x-y (zone ②), une phase gazeuse composée d'hydrogène $H_2(g)$, une phase liquide composée d'une solution d'ions hydrogène dissout dans le sodium, et une phase solide composée d'hydrure de sodium NaH. La pression d'hydrogène demeure constante sur ce palier. En y, tout le sodium liquide a disparu et il n'existe plus qu'un solide NaH(s,sln) en équilibre avec $H_2(g)$. La pression d'équilibre varie de nouveau avec la composition pour atteindre la tension de dissociation de l'hydrure pur pour la composition 100 %mol NaH.

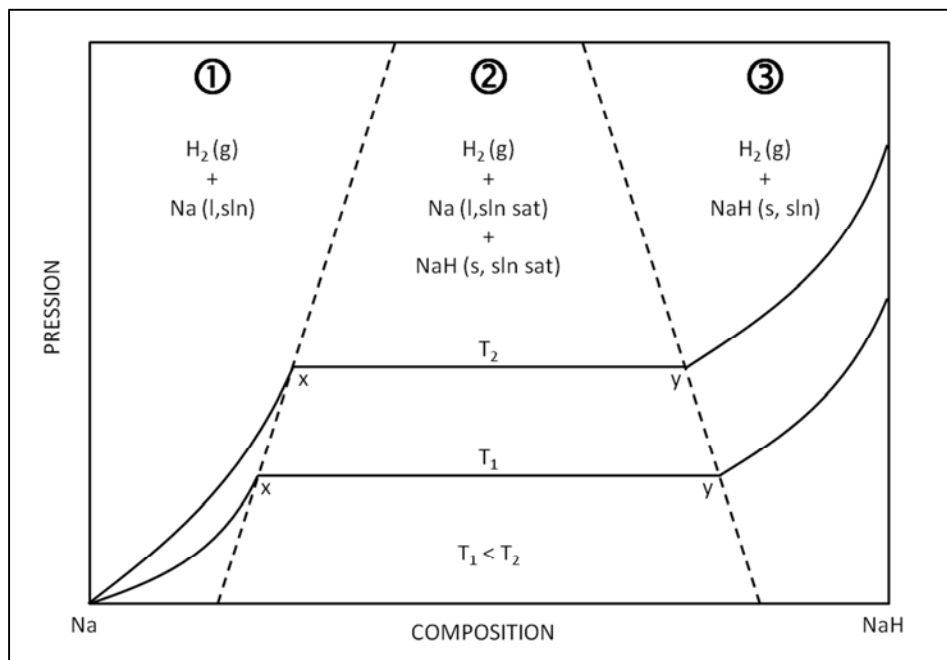


Figure 2-1 : Diagramme pression-composition pour le système Na-NaH, d'après Meacham et al. [16].

Dans la zone ①, à l'équilibre, la distribution de l'hydrogène entre la phase sodium et la phase gaz obéit à la loi de Sievert : la concentration en hydrogène dissout dans le sodium peut être déterminée en fonction de sa pression partielle dans le gaz de couverture par la relation suivante [17] :

$$C_H = K_S \times \sqrt{p_{H_2}} \quad (2-1)$$

avec C_H la concentration en hydrogène dans le sodium en ppm et

p_{H_2} la pression partielle d'hydrogène à l'équilibre en Torr.

K_S la constante de Sievert.

Une expression de cette constante a été déterminée en fonction de la température par Vissers et al. [18], en effectuant un ajustement par la méthode des moindres carrés de mesures comprises entre 370 °C et 500 °C.:

$$\log K_S = 0,860 - \frac{122,0}{T} \quad (2-2)$$

(K_S en ppm·Torr^{-1/2} et T la température en K)

La pression d'hydrogène à l'équilibre, lorsque le sodium est saturé en hydrogène (zone ② sur la Figure 2-1), est donnée par l'expression suivante, déterminée par Whittingham [17] :

$$\log p_{H_2}^{sat} = 13,82 - \frac{6122}{T} \quad (2-3)$$

avec $p_{H_2}^{sat}$ en Pa et T en K. Cette relation a été déterminée à partir de mesures effectuées entre 450 et 680 K.

1.1.2 Solubilité de l'hydrogène dans le sodium

Thompson [19] émet l'hypothèse, sur la base d'un modèle de solvation, que l'hydrogène soit en solution dans le sodium sous forme d'ions H⁻. Lorsque la limite de solubilité de l'hydrogène dans le sodium est atteinte, il peut cristalliser sous forme d'hydruure de sodium NaH. En pratique il faut atteindre une certaine sursaturation dans la solution pour qu'il puisse y avoir nucléation et croissance des cristaux formés. Dans les conditions habituelles de fonctionnement d'un RNR, la nucléation est hétérogène, sur des structures métalliques ou d'autres cristaux de NaH existants.

Plusieurs lois de solubilité ont été établies ; néanmoins de nombreux organismes utilisent généralement la loi établie par A. Whittingham [17]. À partir de l'exploitation de plusieurs résultats expérimentaux, il propose la relation suivante pour déterminer la solubilité de l'hydrogène dans le sodium liquide, valable entre 140 et 410 °C.

$$\log C_H^{sat} = 6,467 - \frac{3023}{T} \quad (2-4)$$

avec C_H^{sat} en ppm et T en K.

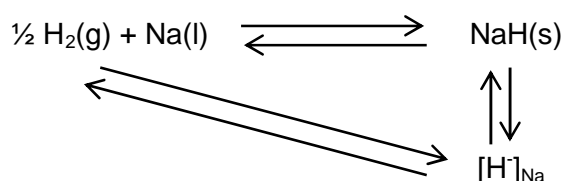
On peut noter que les relations (3-4), (3-2) et (3-3), déterminée à partir de sources différentes ne sont pas totalement cohérentes entre elles.

1.1.3 Équilibres en solution

Longton [20] indique que, pour des températures inférieures à la température de fusion de l'hydroxyde de sodium (316 °C), le sodium et l'hydrogène réagissent selon l'équilibre suivant, lorsque la pression partielle en hydrogène est supérieure à la pression de dissociation de NaH :



L'ensemble des processus décrits précédemment et intervenant dans les équilibres au sein du système Na-H peut être représenté sur le cycle de Born-Haber suivant [21] :



1.2 Système Na-O

Thomson déduit de son modèle théorique [19] que l'oxygène est stable en solution dans le sodium sous forme d'ions O^{2-} . Son comportement est similaire à celui de l'hydrogène, à savoir, lorsque la limite de solubilité de l'oxygène dans le sodium est atteinte, il peut cristalliser sous forme d'oxyde de sodium Na_2O . En pratique il faut atteindre une certaine sursaturation dans la solution pour qu'il puisse y avoir nucléation et croissance des cristaux formés. Dans les conditions habituelles de fonctionnement d'un RNR, la nucléation est hétérogène, sur des structures métalliques ou d'autres cristaux de Na_2O existants.

Le peroxyde de sodium Na_2O_2 et le superoxyde de sodium NaO_2 sont instables en présence d'un excès de sodium et s'ils se forment (par exemple Na_2O_2 en situation de feu Na), ils sont convertis en Na_2O selon les réactions suivantes :



Plusieurs lois de solubilité ont été établies ; néanmoins de nombreux organismes utilisent la loi établie par Noden [22] : il propose la relation suivante pour déterminer la solubilité de l'oxygène dans le sodium liquide, valable entre 110 et 555 °C :

$$\log C_0^{sat} = 6,257 - \frac{2444,5}{T} \quad (2-8)$$

avec C_0^{sat} en ppm et T en K.

Dans le sodium circulant à l'intérieur d'un réacteur, les éléments O et H sont souvent présents conjointement dans le sodium. L'ajout d'eau, dans le cadre du traitement du sodium étudié dans cette thèse, modifie également les équilibres et réactions mis en jeu. Le paragraphe suivant décrit les interactions susceptibles de se produire dans un système ternaire Na-H-O.

1.3 Système Na-H-O

La présence conjointe d'hydrogène et d'oxygène dans le sodium implique que l'on ait l'équilibre supplémentaire suivant [23] [24] :



Cet équilibre, en phase sodium, est déplacé vers la droite au-dessus de 400 °C. Une phase d'hydroxyde de sodium NaOH pourrait alors coexister avec la phase Na, uniquement si la pression partielle en hydrogène est supérieure à la pression d'équilibre établie par la loi de Sievert, ce qui n'est pratiquement jamais le cas en raison des opérations de balayage réduisant la pression partielle en hydrogène. Il est également à noter que la présence d'oxygène conduira à une modification de la constante de Sievert définie par l'équation (2-2) [23].

La concentration totale en hydrogène est donnée par la relation :

$$(C_{H^{-}})_{tot} = C_{H^{-}} + C_{OH^{-}} = C_{H^{-}} + K_{int} \cdot (C_{O^{2-}})_{tot} \quad (2-10)$$

où K_{int} est la constante thermodynamique de l'équilibre et $(C_{O^{2-}})_{tot}$ est la concentration totale en oxygène dans le sodium. La constante de Sievert K_S définie par l'équation (2-2) n'est applicable que pour $C_{H^{-}}$ et non pour $(C_{H^{-}})_{tot}$. Une déviation de cette constante a été expérimentalement observée en présence d'oxygène dans le sodium [23]. Une constante de Sievert apparente, prenant en compte cette influence de l'oxygène, a alors été définie :

$$K'_S(T, (C_{O^{2-}})_{tot}) = \frac{(C_{H^{-}})_{tot}}{\sqrt{p_{H_2}}} = \frac{C_{H^{-}}}{\sqrt{p_{H_2}}} \cdot [1 + K_{int} \cdot (C_{O^{2-}})_{tot}] \quad (2-11)$$

Une estimation de K'_S a été faite à partir de données expérimentales[23]. Ces données ont mises en évidence une influence négligeable de la température sur K'_S . La relation obtenue est la suivante :

$$K'_S = 120 + 0,737 \cdot (C_{O^{2-}})_{tot} \quad (2-12)$$

avec K'_S en ppm·bar^{-1/2} et pour $(C_{O^{2-}})_{tot} < 56$ ppm.

En excès de sodium et en présence d'hydroxyde de sodium, la réaction globale de décomposition de NaOH s'écrit [25] :



La variation de l'enthalpie libre de la réaction (2-13) en fonction de la température est représentée sur la Figure 2-2 entre 300 K et 1200 K [26].

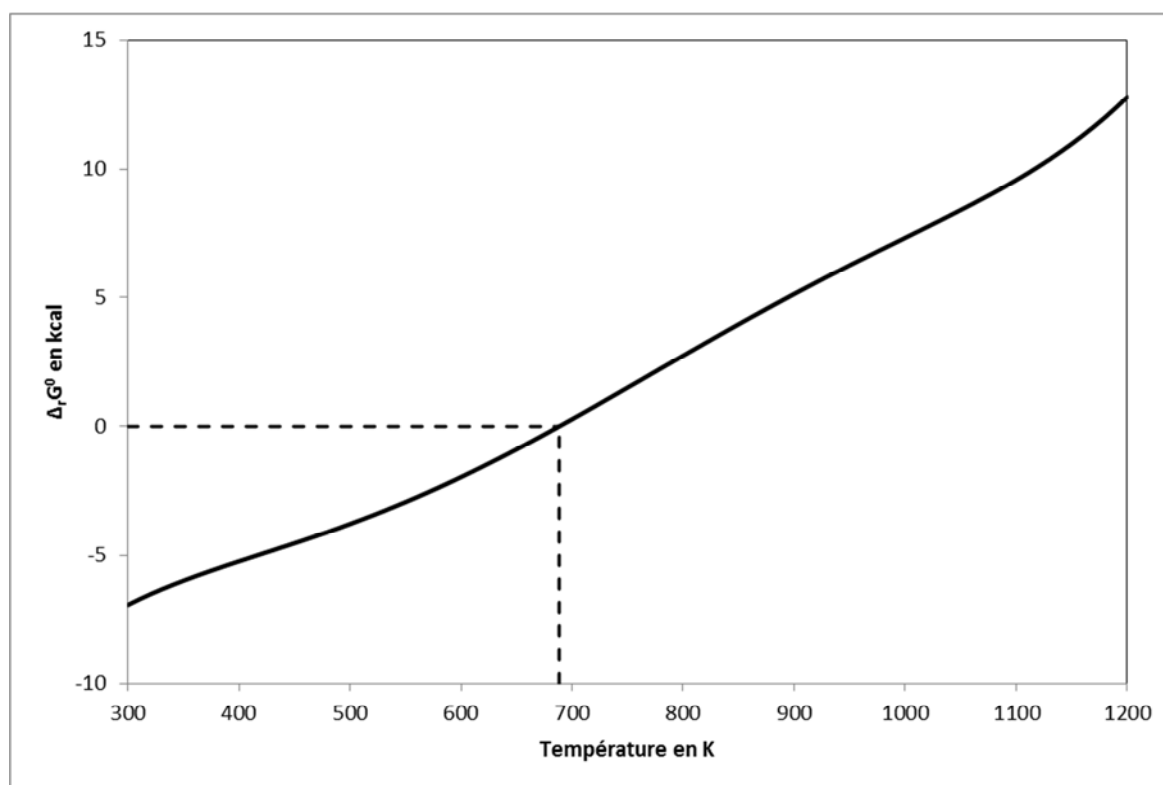


Figure 2-2 : Variation de l'enthalpie libre de la réaction (2-13) en fonction de la température entre 300 et 1200 K.

Les mécanismes réactionnels mis en jeu peuvent être détaillés comme suit :



- La réaction dans le sens 1 est thermodynamiquement possible pour des températures inférieures à 690 K, où son enthalpie libre est négative, cependant, d'après Williams[27], [26], sa cinétique n'est appréciable qu'à partir de 600 K.
- La réaction dans le sens 2 ne peut avoir lieu que pour des températures supérieures à 690 K, si la pression en hydrogène est supérieure à celle à l'équilibre, définie par la loi de Sievert (2-1). Si ce n'est pas le cas, alors NaOH est décomposée pour $T > 600$ K.
- De manière semi-empirique, la décomposition peut se traduire par une période de décomposition (« 1/2 vie » = $f(T)$) [17].
- Enfin, si $[\text{O}^{2-}] > [\text{O}^{2-}]^{\text{sat}}$ ou $[\text{H}^-] > [\text{H}^-]^{\text{sat}}$, les réactions suivantes peuvent avoir lieu (selon conditions locales) :



La majorité des études dont sont extraits les éléments présentés dans les paragraphes précédents ont été réalisées dans un contexte d'exploitation des Réacteurs à Neutrons Rapides. Dans le cadre de ce

travail de thèse, l'opération de traitement du sodium par hydrolyse implique la mise en œuvre de quantités d'eau en excès (et non de sodium). Les systèmes réactionnels à prendre en compte sont donc différents.

Lorsque de l'eau est ajoutée au système, les réactions suivantes sont susceptibles de se produire [28]:



Les réactions (2-17), (2-18) et (2-19) sont les réactions d'hydrolyses de Na, NaH et Na₂O. Elles sont thermodynamiquement possibles quelles que soient les proportions des réactifs mis en contact (excès de sodium ou excès d'eau) [28].

2 Étude phénoménologique de la réaction sodium-eau

La réaction chimique entre le sodium et l'eau, représentée par l'équation (2-17), a pour particularités la production d'une quantité importante d'énergie (141 kJ/mol_{Na} si le sodium est pris à l'état solide et l'eau à l'état liquide) et la génération d'hydroxyde de sodium et de dihydrogène.

La réaction sodium-eau est une réaction surfacique entre deux phases généralement non homogène : d'un côté le sodium qui se trouve généralement soit sous forme solide ou liquide et, de l'autre, l'eau sous forme liquide ou vapeur.

La cinétique intrinsèque de cette réaction est généralement considérée comme étant instantanée par de nombreux auteurs [29], [30], [31], [32]. Rice et al. [31] indiquent que l'eau réagit avec le sodium pur avec une cinétique de l'ordre de la microseconde. Ashworth [32], en 1979, détermine expérimentalement une vitesse de réaction à 97,8 °C de $9,67 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mm}^{-2}$. Plus récemment, en 2012, Carnevali [33] mesure une vitesse de réaction, à la même température, de $1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mm}^{-2}$, en excellente correspondance avec celle définie par Ashworth.

En revanche la vitesse globale de la réaction va dépendre du mode et de la vitesse de mise en contact des réactifs. Selon les conditions de mise en contact, une barrière formée par les produits de la réaction peut venir limiter l'accès de l'eau au sodium allant même parfois jusqu'à stopper la réaction. Il a été reporté dans la littérature [32] que cette barrière diffusive peut être sous la forme d'une couche d'hydroxyde de sodium solide (à l'état anhydre ou de monohydrate NaOH, H₂O), ou sous la forme

d'une couche gazeuse composée d'hydrogène et de vapeur d'eau. Les études dont la réaction sodium-eau a fait l'objet ne se limitent donc pas qu'à l'aspect chimique de la réaction mais à l'ensemble des phénomènes impliqués lors d'une mise en contact entre le sodium et l'eau. Cette mise en contact peut se faire soit en excès sans limitation des réactifs, soit de façon limitée et volontaire par exemple dans les procédés de traitement du sodium. Dans ces derniers cas, la réaction est soit maîtrisée par le contrôle de l'ajout d'un des deux réactifs, soit limitée par l'ajout d'un composé limitant la réactivité du sodium avec l'eau. Une synthèse de ces différents cas est présentée dans ce chapitre.

2.1 Réaction sodium-eau en excès

Le REX disponible sur la phénoménologie d'une réaction sodium – eau en excès est issu soit d'études de R&D visant à quantifier les cinétiques réactionnelles et pour lesquelles, il est volontairement choisi de réaliser une mise en contact brutale entre le sodium et l'eau, soit du REX des dysfonctionnements recensés sur des installations telles que les puits de lavage.

2.1.1 Etudes de R&D

Un procédé dans lequel le lavage du sodium se fait par immersion dans une enceinte fermée a été mis en œuvre pour étudier le caractère violent de la réaction sodium-eau en absence d'oxygène [33], [34]. En effet, il a été montré que la mise en contact brutale de sodium avec de grandes quantités d'eau provoque la formation d'une couche gazeuse à l'interface entre le sodium et l'eau liquide. Cette couche gazeuse, composée d'hydrogène généré par la réaction et d'eau vaporisée, va être le siège d'instabilités menant à une mise en contact brutale entre de l'eau liquide froide et du sodium liquide chaud. Environ 20 % de l'énergie produite par les réaction se répartit dans la phase gazeuse, le reste dans la phase condensée.

2.1.2 Dysfonctionnement au sein d'un générateur de vapeur

Au sein d'un générateur de vapeur, l'eau circule dans les tubes à des températures comprises entre 260 et 480 °C, et à une pression de 17 MPa. Le sodium est quant à lui à une pression de l'ordre de 0,2 MPa et à des températures comprises entre 340 et 540 °C [32]. Lors d'une brèche accidentelle sur l'une des parois du générateur de vapeur, un jet d'eau liquide ou de vapeur d'eau vient en contact et réagit avec le sodium liquide. La réaction provoquée dans ce cas serait d'abord surfacique, où la vapeur d'eau et le sodium liquide réagiraient à l'interface liquide-gaz. L'énergie générée par cette réaction conduirait à la vaporisation du sodium, entraînant une réaction en phase gazeuse entre le sodium et l'eau.

Dans les deux cas évoqués ci-dessus, les phénomènes réactionnels sont violents, liés à des effets d'ondes de choc du fait de la formation d'une couche protectrice constituée par la bulle d'hydrogène qui isole thermiquement le système réactionnel et empêche l'évacuation de la chaleur de réaction.

2.2 Réaction sodium-eau maîtrisée avec limitation d'un des réactifs

Dans la plupart des cas, la maîtrise de la RSE passe par la limitation d'un des réactifs, en général l'eau. Cette limitation peut se faire de différentes manières :

- En contrôlant le débit d'injection d'eau (mise en œuvre pour les procédés avec de l'eau liquide type ELA ou Puits de lavage SPX).
- En contrôlant la forme sous laquelle l'eau est introduite dans l'enceinte réactionnelle : soit sous forme liquide dispersée ou non, soit sous forme de vapeur.
- En jouant sur la température du procédé.
- En jouant sur la nature des réactifs.

Ces points sont présentés par la suite en mettant en avant la phénoménologie mise en jeu, dans la mesure des données disponibles dans la littérature,

2.2.1 Réaction sodium solide / vapeur d'eau

Un procédé de lavage consiste à faire réagir du sodium solide, généralement déposé sur des structures sous forme de films de quelques millimètres d'épaisseur, avec de l'eau à l'état de vapeur transportée dans un courant de gaz inerte. Une modélisation de ce type de réaction a été proposée en référence [35] et repose sur les hypothèses suivantes :

- Au contact de la phase solide, l'eau contenue dans le gaz va réagir avec le sodium pour former de la soude selon la réaction (2-17).
- La soude réagit à son tour avec l'eau pour se stabiliser à son premier état d'hydratation NaOH, H₂O.
- L'eau contenue dans la couche de soude hydratée va réagir avec le sodium en contact. À l'interface sodium-soude, la teneur en eau est donc nulle tant que du sodium à l'état métallique est présent.
- Une couche de soude anhydre cristallisée sépare alors la phase de sodium solide (ou liquide) et la phase de soude hydratée.

Ces phénomènes sont présentés sur la Figure 2-3 ci-dessous.

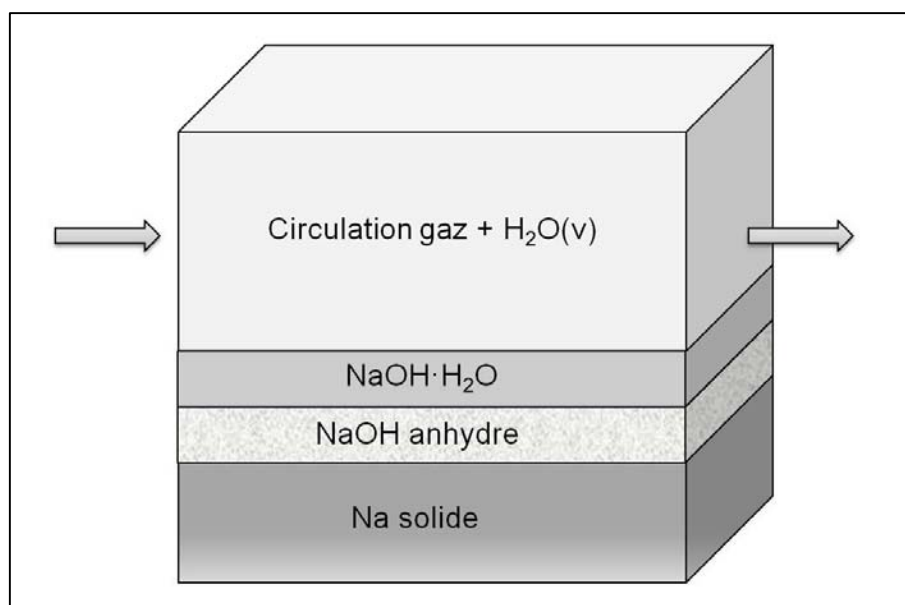


Figure 2-3 : Modèle de superposition des couches dans le cas d'une opération de lavage à la vapeur d'eau [35].

Le mélange gazeux peut contenir également du CO_2 , permettant ainsi la conversion de la soude sous forme de carbonates de sodium évitant ainsi les problèmes de corrosion.

A titre illustratif, ce type de procédé a été mis en œuvre de nombreuses fois :

- à PHENIX pour le traitement des assemblages irradiés, pour lesquels l'épaisseur du film de sodium est faible, estimé entre 10 et 30 μm ,
- pour le traitement des générateurs de vapeur de PHENIX pour inspection,
- pour les opérations de traitement des boucles secondaires par carbonatation (avec CO_2).

2.2.2 Réaction sodium solide / eau liquide

Pour les procédés mettant en œuvre une réaction entre du sodium solide et de l'eau liquide, la réaction est maîtrisée en contrôlant le débit d'eau et la forme sous laquelle elle est injectée (forme dispersée ou non).

Un procédé de lavage, mis en œuvre à SUPERPHENIX, consiste à immerger des assemblages ou divers composants contenant du sodium sous forme de films résiduels dans de l'eau. La réaction est maîtrisée en contrôlant la vitesse d'immersion [36].

Dans des procédés d'hydrolyse comme ELA ou en puits de lavage, la RSE peut être contrôlée en limitant l'ajout d'eau liquide sous forme divisée (gouttes). La phénoménologie mise en œuvre au cours d'une telle opération est aujourd'hui mal connue et est pour partie l'objet de ce travail de thèse. Une proposition de scénario est faite dans le chapitre suivant.

2.2.3 Limitation de la réactivité par l'ajout d'un réactif

Une solution proposée afin de réduire la réactivité du sodium avec l'eau consiste à procéder au lavage dans un milieu contenant initialement de la soude [32]. Cette solution est notamment utilisée dans le procédé NOAH pour le lavage de grandes quantités de sodium liquide [37]. L'utilisation de soude présente un optimum d'efficacité selon la concentration utilisée (une concentration de l'ordre de 10 M est utilisée pour atteindre un maximum d'efficacité [38]). Choi et al. [39] ont également montré que l'utilisation de solutions de soude à des concentrations et températures comprises respectivement entre 30 et 50 % masse et 30 °C et 60 °C permettait de limiter la vitesse de la réaction sodium-eau. Si l'ajout de soude permet de diminuer la cinétique globale de la réaction sodium-eau, l'utilisation de celle-ci amplifie les problèmes de corrosion dans les puits de lavage. D'autres solutions salines ont alors été étudiées pour limiter la cinétique de la réaction sodium-eau mais également limiter les risques de corrosion générés par l'utilisation de la soude. Lakshmanan et al. [40] ont ainsi mis en évidence que l'utilisation de sels d'Epsom ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) conduisait également à limiter la cinétique apparente de la RSE. Des expériences réalisées récemment au CEA mettent en évidence un ralentissement notable de la cinétique de la RSE lors de l'ajout des sels suivants : FeCl_3 (0,1 M), CuCl_2 (3 M), MgCl_2 (3 M), BaCl_2 (1,5 M), les sels de lithium (3 M), les sels d'acétate (3 M) et le sel tétrasodique de l'EDTA (Ethylène Diamine Tétra-Acétate), pour une concentration de 0,1 M [38].

3 Les produits de la réaction sodium-eau

Les paragraphes précédents ont montré la complexité des interactions pouvant se produire entre le sodium et divers éléments. Cette étude porte en particulier sur la réaction chimique entre le sodium et l'eau. Cette réaction, très exothermique, doit être contrôlée et maîtrisée pour être utilisée dans des procédés de destruction du sodium.

Le paragraphe précédent a permis d'exposer les différents modes de mise en contact des réactifs, dont certains sont contrôlés afin de maîtriser la réaction. Les produits générés par une RSE doivent également être considérés avec attention. Ceux-ci peuvent être mis en jeu dans de nombreux phénomènes physicochimiques influençant la phénoménologie globale de la réaction. La description et l'étude des phénomènes liés à ces produits sont présentées dans cette partie.

3.1 Hydroxyde de sodium

La solution de soude générée lors d'une réaction d'hydrolyse par aspersion va être le siège d'équilibres chimiques (dissociation), liquide-solide et liquide-vapeur déterminants pour la phénoménologie globale de la réaction. Ce paragraphe vise en particulier à présenter les équilibres liquide-solide responsables de la dissolution de la soude et les équilibres liquide-vapeur entre une solution aqueuse de soude, milieu électrolytique, et le milieu gazeux dans l'enceinte réactionnelle.

3.1.1 Généralités

L'hydroxyde de sodium est un solide blanc translucide et hygroscopique. Sa densité à 25 °C est égale à 2,02. Ses températures de fusion et d'ébullition à pression atmosphérique sont respectivement 318 °C et 1388 °C. NaOH est très soluble dans l'eau (1090 g.l⁻¹ à 20 °C) et cela d'autant plus que la température est élevée. La solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, appelée communément soude, est une solution transparente. À de fortes concentrations, elle est très corrosive (base forte avec un pH variant entre 12 et 14) [41].

Les corrélations utilisées pour la détermination des propriétés physiques d'une solution de soude, en fonction de la température et de sa concentration, sont regroupées dans la référence [42].

3.1.2 Étude de l'équilibre solide-liquide du système NaOH-H₂O

Les équilibres liquide-solide mettent en évidence 8 hydrates qui, pour une molécule NaOH, comportent respectivement 7, 5, 4 (deux variétés), 3,5, 3, 2 et 1 H₂O. Deux espèces sont entièrement métastables : NaOH,4H₂O β et NaOH,3H₂O. La Figure 2-4, réalisée à partir de mesures expérimentales regroupées dans les références [43], [44], [45], [46], représente le diagramme des équilibres stables.

Au voisinage de la température de fusion du sodium (97,8 °C), seuls NaOH,H₂O et NaOH peuvent être présent dans la phase solide.

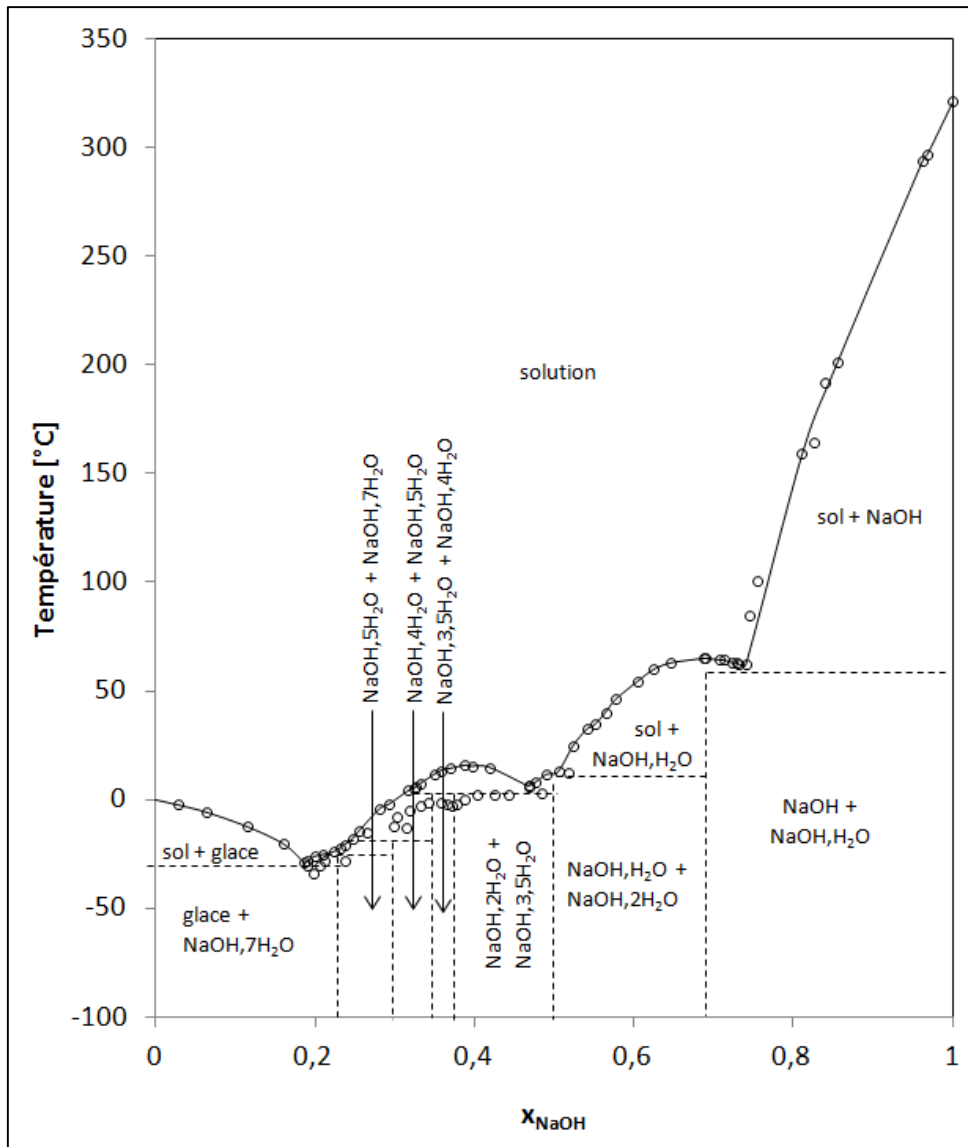


Figure 2-4 : Solubilité au sein du système NaOH-H₂O.

3.1.3 Étude de l'équilibre liquide-vapeur du système NaOH-H₂O

...3.1.3.1 Théorie sur les équilibres entre phase [47], [48], [49], [50]

Soit un système composé de deux phases liquide L et vapeur V. Ces deux phases sont considérées à l'équilibre thermodynamique lorsque :

- leurs températures sont égales : $T^L = T^V$
- leurs pressions sont égales : $P^L = P^V$
- les potentiels chimiques de chacun des constituants i présents dans les deux phases sont égaux : $\mu_i^L = \mu_i^V$

Pour un gaz parfait pur i , son potentiel chimique à la température T et pression P peut s'écrire :

$$\mu_i^{(GP,pur)}(T, P) = \mu_i^\phi(T, P_0) + RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (2-22)$$

où $\mu_i^\phi(T, P_0)$ correspond à son potentiel chimique état standard : corps pur i , état gaz parfait, à la pression P_0 de 1 bar (ou 1 atm) et à la température T du système.

Pour le même corps i , présent dans un mélange liquide ou vapeur de composition \mathbf{z} (vecteur des fractions molaires), la relation précédente peut être généralisée, en comparant toujours son potentiel chimique au potentiel chimique qu'il aurait dans l'état standard :

$$\mu_i(T, P, z) = \mu_i^\phi(T, P_0) + RT \ln \frac{f_i(T, P, z)}{P_0} \quad (2-23)$$

Dans cette relation, f_i est la fugacité du constituant i dans le mélange. La fugacité a la dimension d'une pression et dépend des variables d'état du mélange (température, pression, composition).

La condition d'équilibre chimique entre deux phases peut donc s'exprimer par l'égalité des fugacités pour chaque constituant :

$$f_i^L = f_i^V \quad (2-24)$$

Traitement par équation d'état ϕ - ϕ

L'expression de la fugacité du constituant i est de la même forme pour les deux phases, l'état de référence pour les phases liquide et vapeur étant le gaz parfait :

$$f_i = \phi_i(T, P, z) z_i P \quad (2-25)$$

Le coefficient de fugacité ϕ est déterminé pour chaque phase à partir d'une même équation d'état capable de rendre compte du comportement thermodynamique dans toute la zone fluide. Sur la base d'équations d'état classiques telles que Soave-Redlich et Kwong ou Peng-Robinson, le domaine d'application, tel que défini par Oellrich et al. [51], se limite à : "Systèmes constitués de fluides normaux, gaz rares, azote, oxygène, monoxyde de carbone, hydrocarbures et certains dérivés des hydrocarbures. Le dioxyde de carbone, l'hydrogène sulfureux, l'hydrogène et avec des limitations, quelques substances légèrement polaires peuvent être incluses". Cette approche ne sera alors pas utilisée pour notre système.

Traitement classique γ - ϕ

Dans cette approche, l'état de référence pour la phase vapeur est le gaz parfait. Les coefficients de fugacité des constituants en phase vapeur se calculent à partir d'une équation d'état. Par contre l'état de référence pour la phase liquide est le mélange idéal. Pour rendre compte de l'écart par rapport à l'idéalité de la phase liquide, l'expression de la fugacité de chacun de ses constituants fait intervenir un coefficient d'activité γ :

$$f_i^L(T, P, x) = \gamma_i(T, x) x_i f_i^{0L}(T, P) \quad (2-26)$$

où f_i^{0L} est la fugacité du liquide pur à T et P du mélange.

Les coefficients d'activité de chaque constituant du mélange sont déterminés à partir d'un modèle d'enthalpie libre d'excès G^E , à partir de la relation :

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2-27)$$

..3.1.3.2 *Les équilibres liquide-vapeur dans les solutions électrolytiques* [47], [48], [49], [50]

Une molécule d'électrolyte se représente par la formule chimique $A_{\nu_-}C_{\nu_+}$. Sa dissociation dépend fortement de la nature du solvant mis en œuvre. La dissociation de l'électrolyte peut être représentée par l'équilibre suivant :



avec ν_- et ν_+ les coefficients stœchiométriques de l'anion A et du cation C, z_- et z_+ les valeurs du nombre de charges porté par chaque ion.

La condition d'électroneutralité impose :

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0 \quad (2-29)$$

L'électrolyte est dit fort dans le cas d'une dissociation totale (déplacement de l'équilibre (2-28) entièrement vers la droite). Si la dissociation est partielle l'électrolyte est dit faible ; sont alors présents en solution la forme moléculaire, $A_{\nu_-}C_{\nu_+}$, ainsi que les espèces ioniques, A^{z_-} et C^{z_+} , produites par la dissociation.

Définition des potentiels chimiques dans les solutions d'électrolytes

L'état de référence utilisé dans les relations décrites précédemment, c'est-à-dire l'état de corps pur pris dans les mêmes conditions de température et pression que celles du mélange, ne peut s'appliquer aux solutions d'électrolytes. La notion d'état de référence corps pur n'a pas de signification pour les ions. On utilise alors un système de référence dissymétrique, le solvant étant défini par rapport au corps pur alors que les ions sont définis par rapport à un état de référence correspondant à la dilution infinie dans le solvant.

Les potentiels chimiques dans la solution électrolytique s'expriment par les relations suivantes.

Pour le solvant (indice 1) :

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, P) + R T \ln x_1 + R T \ln \gamma_1 \quad (2-30)$$

Pour le soluté (indice 2) :

$$\mu_{C^{z_+}} = \zeta_{C^{z_+}}^0(T, P) + R T \ln(\nu_+ m) + R T \ln \gamma_+ \quad (2-31)$$

$$\mu_{A^{z_-}} = \zeta_{A^{z_-}}^0(T, P) + R T \ln(\nu_- m) + R T \ln \gamma_- \quad (2-32)$$

Dans ces relations, m représente la molalité de l'électrolyte (mol/kg de solvant), ζ représente le potentiel ionique.

Il est impossible de faire varier le nombre de cations en maintenant constant le nombre d'anions et vice versa. Seul est accessible le potentiel de l'électrolyte $A_{\nu-}C_{\nu+}$ ou du soluté :

$$\mu_2 = \zeta_2^0(T, P) + R T \ln m + R T \ln \gamma_2 \quad (2-33)$$

On introduit alors un potentiel ionique moyen μ_{\pm} .

Dans le cas d'un électrolyte totalement dissocié, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_{A_{\nu-}C_{\nu+}} = \nu_- \mu_{A^{z-}} + \nu_+ \mu_{C^{z+}} \quad (2-34)$$

Le potentiel ionique moyen s'exprime par la relation :

$$\mu_{\pm} = \frac{\mu_{A_{\nu-}C_{\nu+}}}{\nu_- + \nu_+} = \frac{\nu_- \mu_{A^{z-}} + \nu_+ \mu_{C^{z+}}}{\nu_- + \nu_+} \quad (2-35)$$

Ou encore, en développant et posant $\nu_- + \nu_+ = \nu$:

$$\mu_{\pm}(T, P, m) = \frac{\nu_- \zeta_{A^{z-}}^0 + \nu_+ \zeta_{C^{z+}}^0}{\nu} + R T \ln[(\nu_- m)^{\nu_-} (\nu_+ m)^{\nu_+}]^{1/\nu} + R T \ln(\gamma_-^{\nu_-} \gamma_+^{\nu_+})^{1/\nu} \quad (2-36)$$

En introduisant le potentiel ionique moyen de référence ζ_{\pm}^0 la molalité ionique moyenne m_{\pm} et le coefficient ionique moyen γ_{\pm} :

$$\mu_{\pm}(T, P, m) = \zeta_{\pm}^0(T, P) + R T \ln m_{\pm} + R T \ln \gamma_{\pm} \quad (2-37)$$

avec :

$$\zeta_{\pm}^0(T, P) = \frac{\nu_- \zeta_{A^{z-}}^0 + \nu_+ \zeta_{C^{z+}}^0}{\nu} \quad (2-38)$$

$$m_{\pm} = [(\nu_- m)^{\nu_-} (\nu_+ m)^{\nu_+}]^{1/\nu} \quad (2-39)$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_-^{\nu_-} \gamma_+^{\nu_+})^{1/\nu} \quad (2-40)$$

Modèles thermodynamiques pour le calcul des coefficients d'activité

De nombreux modèles thermodynamiques ont été développés pour représenter le comportement de solutions d'électrolytes. Dans le cadre de cette thèse, les modèles UNIQUAC Electrolyte Sour Water [52], [53], [54], Sour Water [55], [56], [57] et ULPDHS [58] ont été évalués sur le système NaOH-H₂O. Les résultats de cette évaluation sont présentés au paragraphe 3.1.3.3 suivant. Nous décrirons ici succinctement le modèle retenu, à savoir le modèle de composition locale UNIQUAC Electrolyte Sour Water (UQSW), après avoir présenté le modèle de Debye-Hückel, à la base du développement de la partie électrostatique de UQSW.

Modèle de Debye-Hückel

La loi de Debye-Hückel étendue permet de calculer le coefficient d'activité ionique moyen γ_{\pm} dans le cas de sels de formule $A_{\nu-}C_{\nu+}$ entièrement dissociés et pour des forces ioniques I inférieures ou égales à 10^{-1} mol/kg de solvant.

$$\log_{10}(\gamma_{\pm}) = -(z_-z_+)A \frac{\sqrt{I}}{(1 + \bar{a}B\sqrt{I})} \quad (2-41)$$

avec :

- I la force ionique de la solution :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (2-42)$$

- C_i la concentration molaire ou molalité (mol/(kg de solvant)) de l'ion i de charge z_i
- \bar{a} le rayon ionique effectif en nm.

A et B sont des paramètres fonctions de la température.

Une évaluation de A est donnée par l'équation :

$$A = \left(\frac{2\pi N_A}{1000}\right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{\epsilon k_B T \ln 10}\right)^{3/2} \quad (2-43)$$

où e est la charge de l'électron, N_A le nombre d'Avogadro, k_B la constante de Boltzmann, et ϵ la constante diélectrique de l'eau.

Modèle UNIQUAC Electrolyte Sour Water (UQSW)

Ce modèle permet de décrire les solutions électrolytiques où plusieurs équilibres peuvent être mis en jeu : ionique, solide-liquide, liquide-vapeur. Il comprend trois termes pour la détermination de l'enthalpie libre d'excès :

- un terme combinatoire qui résulte des différences de forme et de taille des espèces présentes,
- un terme résiduel qui résulte des interactions entre les différentes espèces présentes,
- une contribution de type Debye-Hückel pour prendre en compte les effets électrostatiques des ions dans la solution.

$$G^E = G_{\text{Combinatoire}}^E + G_{\text{Résiduel}}^E + G_{\text{Debye-Hückel}}^E \quad (2-44)$$

$$\frac{G_{\text{Combin}}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) - \frac{Z}{2} \sum_i q_i x_i \ln\left(\frac{\phi_i}{\theta_i}\right) \quad (2-45)$$

avec :

- $Z=10$ (nombre de coordination)

- x_i : fraction molaire
- ϕ_i : fraction de volume
- θ_i : fraction d'aire surfacique

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_l x_l r_l} \quad (2-46) \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_l x_l q_l} \quad (2-47)$$

$$\frac{G_{Resid}^E}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_k \theta_k \psi_{kl} \right) \quad (2-48)$$

où :

$$\psi_{kl} = \exp \left(- \frac{u_{kl} - u_{ll}}{T} \right) \quad (2-49)$$

u_{kl} et u_{ll} sont les paramètres d'énergie d'interaction et ils sont souvent considérés dépendants de la température avec l'expression suivante :

$$u_{kl} = u_{kl}^0 + u_{kl}^T (T - 298,15) \quad (2-50)$$

Ces deux termes sont basés sur une convention symétrique. Par contre le terme de Debye-Hückel est quant à lui basé sur une convention symétrique pour l'eau, mais asymétrique pour les ions.

$$\frac{G_{Debye-Hückel}^E}{RT} = -x_{H_2O} M_{H_2O} \frac{4A}{B^3} \left[\ln(1 + B\sqrt{I}) - B\sqrt{I} + \frac{B^2 I}{2} \right] \quad (2-51)$$

avec :

- x_{H_2O} : fraction molaire de l'eau
- M_{H_2O} : masse molaire de l'eau
- B : considéré constant et égal à $1,50 \text{ (kg} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2}$
- I : force ionique
- A : paramètre de Debye-Hückel

$$A = \frac{F^3}{4\pi N_A} \left[\frac{d}{2(\epsilon_0 D R T)^3} \right]^{1/2} \quad (2-52)$$

avec :

- F : constante de Faraday $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- N_A : nombre d'Avogadro $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- ϵ_0 : permittivité du vide $8,854 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2$
- R : constante des gaz parfait $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

- d : densité
- D : constante diélectrique

Entre 273,15 K et 383,15 K, A [$\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$] peut être approximé par la relation :

$$A = 1,131 + 1,335 \times 10^{-3}(T - 273,15) + 1,164 \times 10^{-5}(T - 273,15)^2 \quad (2-53)$$

Dans ce modèle, l'électrolyte peut être soit totalement soit partiellement dissocié.

..3.1.3.3 Application au système NaOH-H₂O

Une compilation de 452 mesures expérimentales de pressions partielles en eau au-dessus de solutions de soude de concentrations différentes a été effectuée dans le cadre de cette étude. Ces points de mesure sont issus des documents en références [59] et [60]. Les pressions partielles, comprises entre 0,18 kPa et 16,5 MPa, ont été mesurées pour des températures allant de 0 °C à 350 °C, et des titres massiques en soude compris entre 0 et 0,988.

La Figure 2-5 compare les résultats expérimentaux aux pressions de bulle calculées dans le cadre de ces travaux par les différents modèles thermodynamiques pour la température de 100 °C, qui est une température d'un grand intérêt dans notre application.

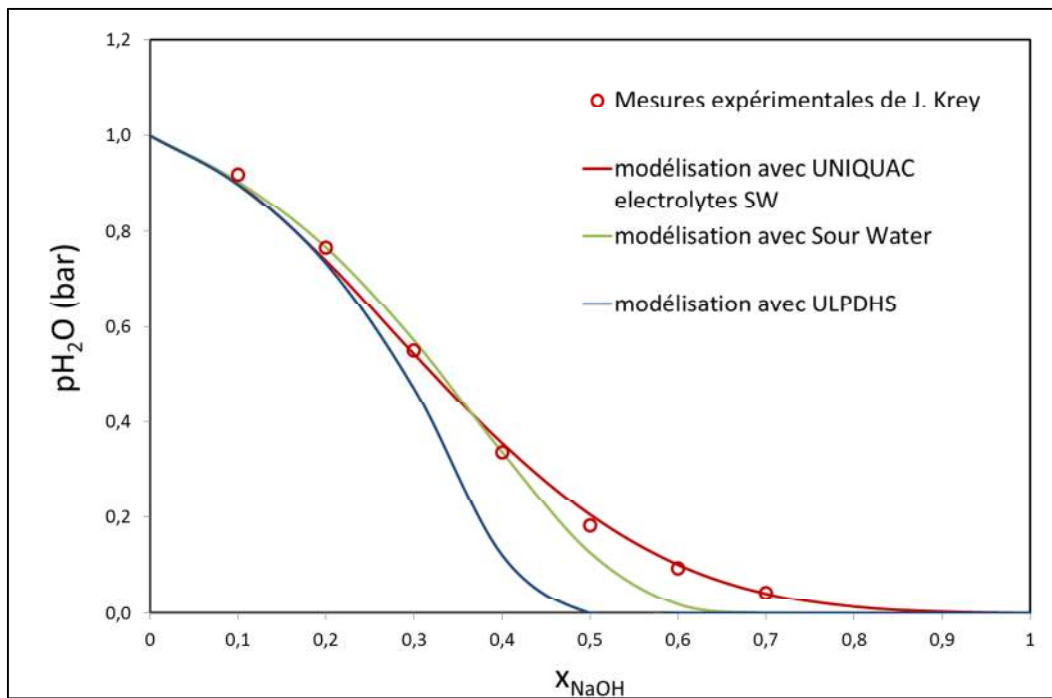


Figure 2-5 : Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur du système NaOH-H₂O à 100°C.

Le modèle UNIQAC Électrolyte Sour Water (UQSW) représente fidèlement les points expérimentaux obtenus par Krey. C'est ce modèle qui sera retenu pour notre étude.

3.2 H₂

Le dihydrogène sera considéré comme un incondensable, et donc présent uniquement en phase gaz, pour le calcul des équilibres liquide – vapeur. En effet, sa température normale d'ébullition est de 20,27 K.

Les interactions entre le dihydrogène et le sodium liquide ont été présentées au paragraphe **1.1.1** de ce chapitre.

L'une des particularités du dihydrogène est sa forte réactivité avec l'oxygène. Dans les procédés de lavage, il est nécessaire de maintenir la concentration volumique en hydrogène dans l'air sous la valeur de 4 % pour éviter toute inflammation ou détonation (cf. Figure 2-6).

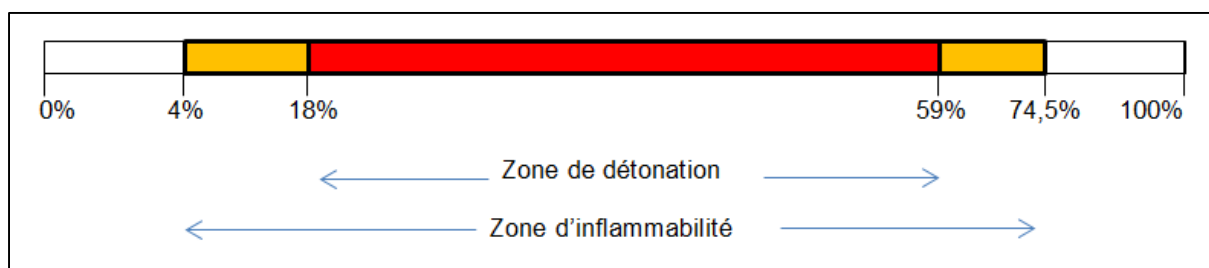


Figure 2-6 : Limites d'inflammabilité et d'explosivité de l'hydrogène dans l'air aux conditions normales de température et de pression.

Les mécanismes impliqués dans la répartition du tritium en phase gazeuse

2

Les résultats d'analyses du tritium dans les effluents gazeux issus d'opérations d'hydrolyse de sodium tritié et présentés au chapitre 1 mettent en évidence la présence de deux formes chimiques distinctes dans lesquelles le tritium est présent, l'hydrogène tritié HT et l'eau tritiée HTO. En phase gazeuse, HT peut être converti en HTO par deux mécanismes identifiés à ce jour, la réaction d'oxydation et le mécanisme d'échange isotopique.

1 Oxydation

La réaction d'oxydation entre le tritium gazeux et l'oxygène est définie par l'équation suivante :



Cette réaction est négligeable dans les conditions normales de température et de pression [61], à moins qu'elle soit catalysée par l'un des mécanismes catalytiques suivant :

- un catalyseur métallique (Pb, Pt, PtRh, CuO...),
- le rayonnement β^- induit par la décroissance du tritium,
- le rayonnement UV,
- l'humidité.

Eakins et Hutchinson [62] ont étudié l'influence de l'humidité et de différents catalyseurs métalliques sur la conversion du tritium. Des cinétiques d'ordre 2 ont été observées dans chacun des cas. Les valeurs des constantes cinétiques estimées sont présentées dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Effets des surfaces métalliques et de l'humidité sur l'oxydation du tritium.

Métal	Constantes cinétiques [$l \cdot Ci^{-1} \cdot h^{-1}$]	
	Air sec	Air humide
Aucun	$5,6 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-3}$
Cuivre	$6,0 \times 10^{-4}$	$8,6 \times 10^{-2}$
Acier	$4,2 \times 10^{-3}$	$6,1 \times 10^{-2}$
Aluminium	$3,9 \times 10^{-3}$	$9,6 \times 10^{-3}$
Platine	$2,4 \times 10^{-2}$	$8,6 \times 10^{-1}$
Cuivre, oxydé		$6,5 \times 10^{-2}$
Acier, oxydé		$7,4 \times 10^{-2}$

Aucune étude mentionnant le sodium métallique comme catalyseur de l'oxydation n'a été trouvée.

Plusieurs auteurs ont étudiés l'influence du rayonnement β^- sur la réaction d'oxydation. Dorfman et Hemmer [63], en 1954, déterminent une cinétique de réaction d'ordre 1 avec $k = 1,19 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ sur une gamme de concentrations en tritium comprises entre 94 et 324 $\text{Ci} \cdot \ell^{-1}$. En 1962, Castello et al. [64] étudièrent la cinétique de l'oxydation à des concentrations en tritium plus faibles. Pour des valeurs inférieures à 1 $\text{Ci} \cdot \ell^{-1}$, ils observèrent une cinétique d'ordre 2 avec une constante cinétique $k = 1,2 \times 10^{-3} \ell \cdot \text{Ci}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ dans l'oxygène pur et $k = 0,62 \times 10^{-3} \ell \cdot \text{Ci}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ dans l'air sec. Ils notèrent également une influence de l'humidité, avec une augmentation de la vitesse de réaction d'un facteur 3 lorsque de la vapeur d'eau était mélangée à l'oxygène. En 1975, Belovodskii et al. [65] étudièrent la cinétique de l'oxydation dans le système tritium/air sec/vapeur d'eau pour une gamme de concentration plus large (de $10^{-3} \text{ Ci} \cdot \ell^{-1}$ à $600 \text{ Ci} \cdot \ell^{-1}$). Aucune différence entre l'air sec et l'air humide ne fut mise en évidence. La loi cinétique qu'ils déterminèrent est la suivante :

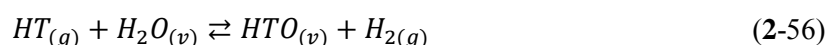
$$\frac{d(\text{HTO})}{dt} = 10^{-6} \times C_0^{5/3} \quad (2-55)$$

Avec $\frac{d(\text{HTO})}{dt}$ en $\text{Ci} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, et C_0 la concentration initiale en tritium exprimée en $\text{Ci} \cdot \ell^{-1}$.

L'influence de l'humidité observée dans certains cas peut être attribuée à la prédominance d'un autre mécanisme de conversion du tritium gazeux, l'échange isotopique entre HT et la vapeur d'eau.

2 Échange isotopique

En phase gazeuse, l'échange isotopique entre l'eau et l'hydrogène peut se produire selon l'équilibre suivant :



$$K = \frac{[\text{HTO}][\text{H}_2]}{[\text{HT}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (2-57)$$

La constante de cet équilibre, définie par l'équation (2-57), a été étudiée expérimentalement par Black et Taylor [66], et théoriquement par Libby [66], qui aboutirent à son expression en fonction de la température en Kelvin :

$$\log K = 0,292 \log T + \frac{336,5}{T} - 1,065 \quad (2-58)$$

L'équilibre thermodynamique favorise la présence de tritium sous forme HTO ($K = 6,11$ à 25°C et $3,14$ à 150°C).

Les variations de la constante K en fonction de la température sont représentées en Figure 2-7.

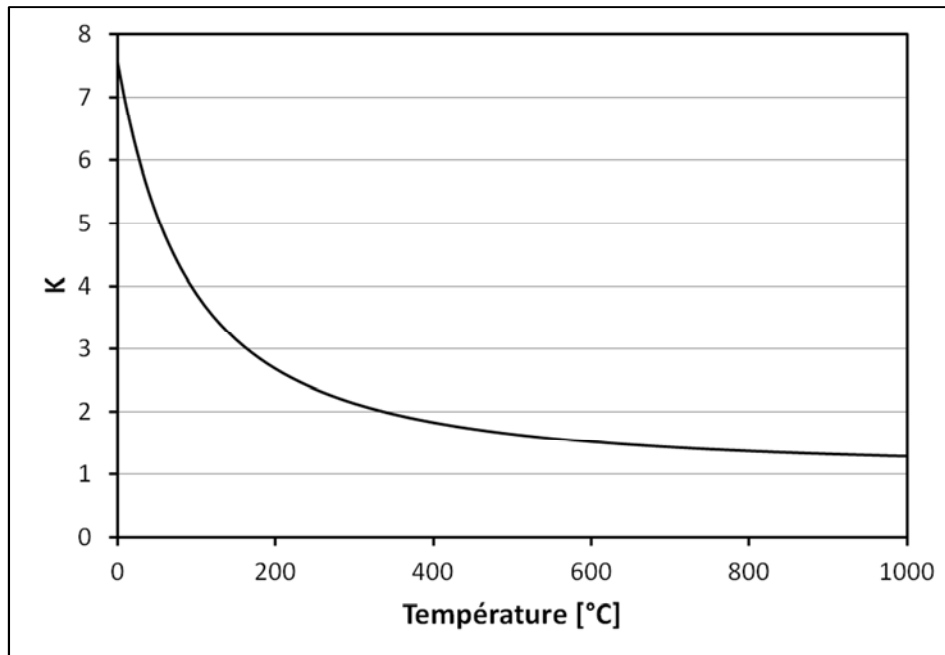


Figure 2-7 : Évolution de la constante de l'équilibre d'échange isotopique entre HT et H₂O en fonction de la température [66].

Cependant, d'après Horiuti et Polanyi[67], en absence de catalyseur, l'échange isotopique n'est pas réalisé du fait de limitation cinétique.

Les mécanismes catalytiques de cet échange identifiés à ce jour sont :

- la présence d'un catalyseur métallique (métal ou oxyde métallique),
- le rayonnement γ ou X,
- le rayonnement β .

Yang et Gevantman [68] étudièrent la catalyse de l'échange isotopique par les rayonnements et aboutirent à l'établissement de la loi cinétique de formation de HTO suivante :

$$\frac{d(HTO)}{dt} = 1,7 \times 10^{-3} \times C_0^2 \quad (2-59)$$

Avec $\frac{d(HTO)}{dt}$ en Ci·ℓ⁻¹·h⁻¹, et C₀ la concentration initiale en tritium exprimée en Ci·ℓ⁻¹, comprise entre 0,05 et 0,7 Ci·ℓ⁻¹.

Conclusion

3

Ce paragraphe a proposé un état de l'art des points importants de ce travail, à savoir :

- les différentes interactions possibles lors de la mise en contact d'eau avec du sodium provenant d'un RNR,
- les caractéristiques de la réaction sodium-eau,
- le comportement des produits issus de la réaction sodium-eau,
- le comportement du tritium en phase gazeuse.

Il ressort que les phénomènes impliqués dans la réaction sodium –eau sont nombreux et complexes. Avec le démantèlement des réacteurs à neutrons rapides du passé et la perspective d'ASTRID et de la 4^{ème} génération de réacteurs, de nouveaux travaux de R&D sont menés sur cette thématique. Leur lecture illustre bien que, malgré une meilleure compréhension des phénomènes impliqués, du travail reste à faire pour décrypter complètement cette réaction et arriver à la modéliser.

La prépondérance des phénomènes identifiés dans ce chapitre dépend de nombreux paramètres tels que le mode de mise en contact entre les réactifs ou les conditions opératoires, de pression, de température dans lesquelles sont effectuées les réactions. D'un point de vue procédé, la capacité à évacuer les produits de la réaction et l'énergie générée est primordiale pour aboutir à un procédé efficace et sûr. Les effets de la réaction seront d'autant plus maîtrisés que l'énergie produite et les produits de réaction seront facilement extraits du système réactionnel.

En ce qui concerne le tritium, les deux modes de conversion possibles de la forme HT en HTO ont été présentés. L'étude du REX sur les rejets tritiés issus d'opérations d'hydrolyse (cf. chapitre 1) ont en effet mis en évidence la coexistence de ces deux espèces en phase gazeuse.

Une sélection des phénomènes physico-chimiques associés à une hydrolyse de sodium tritiés dans des conditions opératoires définies va par la suite permettre d'établir un scénario hypothétique d'une hydrolyse et de définir les moyens expérimentaux nécessaires à l'étude des phénomènes mis en jeu.

Chapitre 3

Stratégie de l'étude

Ce chapitre présente la stratégie adoptée afin d'étudier et de comprendre les phénomènes physico-chimiques impliqués lors d'une opération d'hydrolyse de sodium tritié. L'identification et l'étude des phénomènes prépondérants vont contribuer à la compréhension de la répartition du tritium entre les effluents et selon ses formes chimiques HT et HTO.

Une première partie de ce chapitre présente une identification des réactions chimiques et des phénomènes physiques mis en œuvre au cours de l'hydrolyse et de la distribution du tritium dans les effluents. Cette identification est réalisée à partir des données fournies par l'état de l'art présenté au chapitre 2. La stratégie expérimentale mise en œuvre afin de valider les conclusions de l'étude phénoménologique est ensuite présentée.

En deuxième partie de ce chapitre, à partir des conditions expérimentales définies en partie 1, une quantification de quelques-uns des phénomènes physico-chimiques identifiés est présentée. Cette première analyse permet de mettre en évidence les phénomènes prépondérants mis en œuvre lors de l'hydrolyse.

La troisième partie synthétise ensuite l'ensemble de la stratégie développée pour la réalisation de ce travail de thèse.

Description phénoménologique

1

À partir des éléments bibliographiques présentés au chapitre 2, du retour d'expérience sur de précédentes opérations d'hydrolyses de sodium tritié et à partir des études réalisées dans le cadre du développement de l'installation ELA, les phénomènes physico-chimiques supposés responsables de la répartition du tritium dans les effluents lors d'une hydrolyse de sodium tritié sont identifiés dans cette partie.

1 L'hydrolyse de sodium

Les objectifs de ce travail de thèse sont d'étudier et de modéliser les phénomènes impliqués dans la répartition du tritium lors d'une hydrolyse de sodium tritié.

Des études réalisées au CEA sur un pilote expérimental représentatif de l'installation ELA (PEELA) [69], ont permis de mettre en évidence que, lors d'une opération d'hydrolyse de sodium maîtrisée :

- la température dans le sodium augmente jusqu'à atteindre, en régime permanent, une température constante égale à la température de fusion du sodium (97,8 °C). Des dépassements ponctuels de la température dans la zone réactionnelle ont été observés au-delà de la température de fusion. Aucune fusion massive n'a été observée.
- La température ainsi que le point de rosée de l'effluent gazeux augmente également.

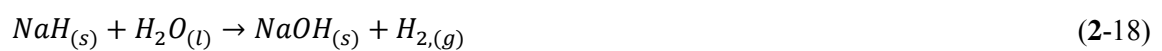
Ces premières observations conduisent à émettre l'hypothèse selon laquelle la chaleur produite par les réactions d'hydrolyse et de dissolution de l'hydroxyde de sodium est évacuée par :

- l'échauffement du sodium jusqu'à sa température de fusion.
- L'échauffement des produits de la réaction et du gaz de balayage.
- L'échauffement de l'eau d'alimentation en excès ainsi que la vaporisation d'une partie de celle-ci.

L'objectif étant de contrôler l'opération de traitement du sodium, le débit d'eau est maîtrisé de sorte que la chaleur générée par les réactions ne soit pas suffisante pour provoquer une fusion massive du sodium. Ainsi celui-ci s'échauffe jusqu'à atteindre sa température de fusion et seule une fusion partielle du sodium proche de la surface réactionnelle est observée.

Les réactions d'hydrolyse du sodium, mais aussi de l'hydrure de sodium et de l'oxyde de sodium (en supposant qu'il y en ait dans l'échantillon à traiter), génèrent de l'hydrogène et de l'hydroxyde de sodium solide. Sous apport continu d'eau vers la surface réactive, cet hydroxyde de sodium solide se dissout et forme ainsi une solution aqueuse de soude qui s'écoule en continu vers le fond de l'enceinte réactionnelle. Ces éléments permettent de définir a priori le système réactionnel à étudier dans le cadre de cette étude :

- la température dans le sodium est égale à la température de fusion de celui-ci, soit 97,8°C.
- La pression est voisine de 101 325 Pa.
- L'apport d'eau est réalisé sous forme liquide.
- Les espèces chimiques initialement présentes sont, sans considérer le tritium (largement minoritaire), Na, NaH, Na₂O, H₂O et un gaz de balayage inerte (Ar ou N₂).
- D'après les données présentées dans le chapitre 2, les réactions chimiques mises en jeu sont, dans ces conditions opératoires :



A défaut d'information précise sur les températures maximales pouvant être atteintes dans le système sodium/hydroxyde de sodium solide/solution aqueuse de soude, il est considéré, en première approche,

une plage de température comprise entre 97,8°C (borne inférieure égale à la température de fusion de sodium) et 316°C (borne supérieure égale à la température de fusion de l'hydroxyde de sodium).

Les seuls produits générés par ces réactions sont donc l'hydrogène et l'hydroxyde de sodium.

Les hypothèses faites sur les phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans ce système sont les suivantes :

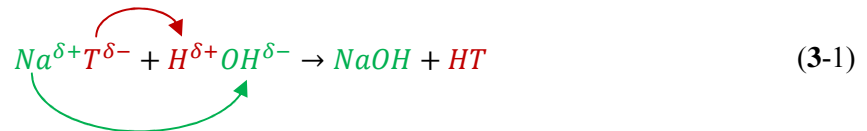
- Les réactions chimiques d'hydrolyse sont instantanées (pas de limitation chimique).
- L'hydrogène diffuse au travers de la croûte d'hydroxyde de sodium et du film de soude liquide puis est transporté vers la sortie du procédé par le gaz de balayage.
- L'hydroxyde de sodium est produit à l'état solide, créant ainsi une barrière à la diffusion de l'eau vers le sodium et, dans une moindre mesure, à la diffusion à contre-courant de l'hydrogène.
- La croûte d'hydroxyde de sodium formée se dissout continuellement dans le film liquide de solution aqueuse de soude.
- La chaleur produite par les réactions d'hydrolyse et par la dissolution de la soude se répartit entre :
 - L'échauffement et la fusion du sodium à 97,8 °C.
 - L'échauffement de la croûte d'hydroxyde de sodium.
 - L'échauffement et la vaporisation de l'effluent liquide.
 - L'échauffement de l'effluent gazeux.

Une étude expérimentale décrite par la suite va permettre d'étudier et de justifier ces hypothèses proposées.

2 Le comportement du tritium

D'après les quelques résultats d'analyse du tritium dans les effluents issus d'opérations d'hydrolyses de sodium tritié dont nous disposons (présentés au chapitre 1), le tritium se retrouve à la fois dans l'effluent liquide, sous forme d'eau tritiée HTO, et dans l'effluent gazeux, sous deux formes distinctes, l'hydrogène tritié HT et la vapeur d'eau tritiée HTO.

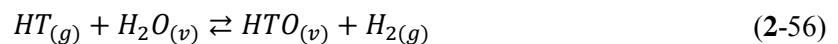
Les propriétés physiques du tritium ^3H sont supposées égales à celle de l'hydrogène ^1H . La présence de tritium sous forme HT dans l'effluent gazeux peut s'expliquer par la réaction d'hydrolyse de l'hydrure de sodium tritié. En effet, si NaT est présent dans l'échantillon, la réaction d'hydrolyse mise en jeu est la suivante :



Du fait du caractère réducteur du sodium, le tritium chargé négativement va conduire à la formation d'hydrogène tritié.

En premier lieu, il convient de s'attacher à l'étude des mécanismes de transformation HT/HTO par oxydation et/ou échange isotopique présentés au chapitre 2. La présence observée d'eau tritiée dans les effluents liquide et gazeux serait alors due à un mécanisme de conversion de HT en phase gazeuse. Une partie de ce HTO converti pourrait se retrouver dans l'effluent liquide par condensation. Or, à la lumière des conditions opératoires mises en jeu lors d'une hydrolyse de sodium tritié, il apparaît que :

- la réaction d'oxydation ne peut pas se produire, toute opération de traitement de sodium étant réalisée sous atmosphère inerte (sauf pour les hydrolyses à la lance) du fait du risque hydrogène. Les teneurs en oxygène dans les gaz de balayage sont extrêmement faibles (< 5 vppm).
- L'échange isotopique entre $HT_{(g)}$ et la vapeur d'eau $H_2O_{(v)}$ est régi par l'équilibre suivant :



La constante de cet équilibre est définie classiquement par le rapport suivant:

$$K = \frac{[HTO][H_2]}{[HT][H_2O]} \quad (2-57)$$

Pour des températures de l'effluent gazeux supposées comprises entre la température maximale atteinte à l'interface réactionnelle (316 °C) et la température ambiante (20 °C, température minimale atteignable par l'effluent gazeux en sortie de procédé), la valeur de la constante de l'équilibre d'échange isotopique serait comprise entre 2,07 (à 316 °C) et 6,36 (à 20 °C) (cf. chapitre 2). Ces valeurs positives prises par la constante d'équilibre indiquent, qu'à l'équilibre thermodynamique, la présence du tritium est favorisée sous sa forme HTO.

Cependant, comme présenté dans le chapitre 2, cet équilibre ne peut être atteint sans la présence d'un mécanisme permettant de catalyser cet échange isotopique [67]. Parmi les mécanismes identifiés dans le chapitre 2 pour catalyser cet échange, seul le rayonnement β^- semble présent dans le système réactionnel étudié.

La loi cinétique de formation de HTO en fonction de l'activité du milieu a été étudiée par Yang et Gevantman [68]. Elle est présentée au chapitre 2 et rappelée ci-dessous :

$$\frac{d(HTO)}{dt} = 1,7 \times 10^{-3} \times C_0^2 \quad (2-59)$$

Avec $\frac{d(HTO)}{dt}$ en $\text{Ci}\cdot\ell^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, et C_0 la concentration initiale en tritium exprimée en $\text{Ci}\cdot\ell^{-1}$, comprise entre 0,05 et 0,7 $\text{Ci}\cdot\ell^{-1}$.

En considérant, pour les essais présentés dans le chapitre 1, les paramètres opératoires décrits dans le Tableau 3-1, la valeur maximale de l'activité relevée dans les effluents gazeux serait de $5,76\times 10^{-8} \text{ Ci}\cdot\ell^{-1}$, valeur largement insuffisante pour catalyser la réaction d'échange isotopique. Un autre mécanisme responsable de la présence de HTO dans les effluents doit être mis en œuvre.

Les mécanismes de conversion de HT en HTO en phase gazeuse décrits ci-dessus ne suffisant pas à expliquer la présence de HTO dans les effluents, l'hypothèse est faite dans cette étude que le HTO est généré directement par les réactions d'hydrolyse à l'état liquide, et qu'une partie de cette eau tritiée se vaporise ensuite, suivant les conditions opératoires mises en œuvre. L'un des objectifs du dispositif expérimental développé est donc de permettre l'étude de l'influence de ces paramètres opératoires que sont les débits d'eau injectée et de gaz de balayage sur la répartition du tritium.

Tableau 3-1 : Paramètres opératoires considérés pour le calcul de la quantité de tritium maximale convertie en HTO par échange isotopique catalysé par le rayonnement β .

Essai	Activité [Bq/g]	Rythme nominal de traitement [kg/h]	Débit de l'effluent gazeux [l/min]	Activité dans l'effluent gazeux [Ci/l]	Vitesse de production de HTO [Ci/h]
Na SURBOUM 1	1590	6	$1,7\times 10^5$	$2,53\times 10^{-11}$	$1,09\times 10^{-24}$
Na SURBOUM 2	89	20	$1,7\times 10^5$	$4,81\times 10^{-12}$	$3,93\times 10^{-26}$
Na batch 1	9300	0,004	1	$1,67\times 10^{-8}$	$4,76\times 10^{-19}$
Na batch 3	32000	0,004	1	$5,76\times 10^{-8}$	$5,64\times 10^{-18}$
Na batch 6	2000	0,004	1	$3,60\times 10^{-9}$	$2,20\times 10^{-20}$
Na batch 15	13000	0,004	1	$2,34\times 10^{-8}$	$9,31\times 10^{-19}$
Na batch 19	23000	0,004	1	$4,14\times 10^{-8}$	$2,91\times 10^{-18}$

3 Développement d'un dispositif expérimental

À partir des hypothèses faites sur la phénoménologie d'une hydrolyse de sodium tritié, un dispositif expérimental permettant l'étude des paramètres identifiés comme influant sur la RSE et, par supposition sur la répartition du tritium, a été développé.

Ce dispositif doit permettre :

- de mettre en contact du sodium tritié solide avec de l'eau liquide : l'eau est injectée sous la forme de gouttes par le dessus de l'échantillon.
- D'étudier la phénoménologie de la RSE.
- D'étudier l'influence des paramètres du traitement sur le comportement du tritium entre les effluents liquides et gazeux.

Pour cela, le dispositif expérimental doit être équipé des moyens de mesure suivants :

- une mesure des quantités de tritium dans les effluents liquide et gazeux, avec distinction entre les formes chimiques HT et HTO.
- Une mesure et un contrôle du débit d'eau injecté.
- Une mesure et un contrôle du débit de gaz neutre de balayage.
- Une mesure des températures et pressions au sein du système réactionnel.
- Une mesure de la composition de l'effluent gazeux généré (H_2 et H_2O).
- Une mesure de la composition de l'effluent liquide généré ($NaOH$ et H_2O).
- Une visualisation de l'opération d'hydrolyse.

En plus de l'ensemble de ces critères nécessaires à l'étude des phénomènes impliqués lors d'une hydrolyse de sodium tritié, le dispositif développé doit satisfaire les critères de sûreté et les contraintes liés à la mise en œuvre d'un tel dispositif expérimental dans un laboratoire de radiochimie.

- Les hydrolyses doivent être réalisées dans un réacteur en verre d'un volume assez faible pour pouvoir être installé sur une paillasse de laboratoire. Le choix de l'utilisation du verre permet une visualisation constante de l'intérieur du réacteur et une résistance aux phénomènes de corrosion induits par la production d'une solution aqueuse de soude concentrée.
- Afin d'éviter toute RSE violente, l'échantillon à traiter est disposé sur une grille métallique perforée pour éviter toute rétention de liquide autour du sodium. La solution aqueuse de soude produite peut ainsi s'écouler librement vers le fond du réacteur.
- Le dispositif de piégeage du tritium dans l'effluent gazeux envisagé repose sur la rétention de la vapeur d'eau tritiée par barbotage dans des flacons contenant de l'eau liquide. Une première

série de barboteurs retient ainsi la vapeur d'eau tritiée présente dans l'effluent gazeux. L'hydrogène tritié HT restant est converti en HTO par oxydation puis piégé dans une deuxième série de barboteurs. Le tritium est ensuite dosé dans les solutions de barbotage par scintillation liquide.

- Le débit de gaz de balayage doit être défini afin de permettre un piégeage et une conversion efficaces du tritium (HT en HTO). Il doit aussi permettre une dilution de l'hydrogène produit sous sa limite inférieure d'inflammabilité de 4 % vol.
- La fréquence d'injection des gouttes doit permettre un traitement rapide de l'échantillon, sans toutefois que le débit volumique de production d'hydrogène puisse être supérieur à 4 % du débit de gaz de balayage.
- Les échantillons à hydrolyser ne doivent pas dépasser 15 g.

Une description complète du dispositif expérimental mis au point pour cette étude est fournie au chapitre suivant (chapitre 4).

Les hydrolyses réalisées dans ces conditions vont permettre :

- la constitution d'une base de données expérimentales fiables sur la distribution du tritium lors d'une hydrolyse de sodium tritié.
- Une observation détaillée des phénomènes physico-chimiques impliqués dans une hydrolyse de sodium réalisée à la goutte d'eau. Ces observations seront réalisées à l'œil nu, mais également à l'aide de dispositifs de visualisation ultra-rapide, haute définition et infrarouge.
- La réalisation d'une analyse de sensibilité pour étudier l'influence notamment des débits d'eau et de gaz de balayage sur la répartition du tritium.

Afin de simplifier l'étude proposée, une première étape de quantification de certains des phénomènes identifiés au paragraphe 1.1 est proposée dans la partie suivante.

Quantifications préliminaires

2

Les hypothèses émises en première partie de ce chapitre évoquent des phénomènes physiques de changements de phase (fusion du sodium, vaporisation de la solution de soude) liés à la dispersion de l'énergie produite par les réactions d'hydrolyse et de dissolution de la soude. Une étude préliminaire des phénomènes de transferts thermiques mis en œuvre au sein du système réactionnel va permettre d'identifier les plus importants d'entre eux.

Cette étude des transferts thermiques est réalisée en considérant les paramètres opératoires définis à partir du cahier des charges établi au paragraphe 1.3 de ce chapitre, et présentées dans le Tableau 3-2 ci-dessous.

Tableau 3-2 : Paramètres opératoires utilisés.

Gamme de débits d'eau utilisés Q_{eau} [ml/h]	5-17,5
Gamme de débits d'argon utilisés Q_{Ar} [l/min]	1,5-4,5
Masse des échantillons hydrolysés $m_{\text{éch}}$ [g]	5-10

Les propriétés physiques de l'argon, du sodium (solide et liquide), de l'hydroxyde de sodium solide et d'une solution aqueuse de soude sont présentées dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 : Propriétés physiques des différents constituants du système réactionnel étudié.

	C_p [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]	Masse volumique ρ [$kg \cdot m^{-3}$]	Conductivité thermique k [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]	Viscosité dynamique μ [Pa.s]
Argon (à 20 °C)	520	1,67	0,01636	$2,09 \times 10^{-5}$
Sodium (solide)	$1000 \times (1,2 + 6,5 \cdot 10^{-4} \times T[^\circ C] + 1,05 \cdot 10^{-5} \times T^2)$	$972,5 - 0,2011 \times T[^\circ C] - 0,00015 \times T^2$	$135,6 - 0,167 \times T[^\circ C]$	/
Sodium (liquide)	$1000 \times (1,436 - 5,8 \cdot 10^{-4} \times T[^\circ C] + 4,6 \cdot 10^{-7} \times T^2)$	$1037,1 - 0,268 \times T[K]$	$91,8 - 0,0005 \times T[^\circ C]$	/
NaOH (solide à 20 °C)	1492	2130	1,6	/
Solution aqueuse de soude à 50 % massique (à 50 °C)	3210	1504	0,69	$1,5 \times 10^{-2}$

1 Phénomènes de conduction

La comparaison des valeurs de conductivités thermiques pour chacune des phases présentes dans le système réactionnel indique que le transfert de chaleur par conduction sera favorisé dans le sodium.

La Figure 3-1 présente la comparaison des durées nécessaires au transfert par conduction t_{cond} (pour le sodium liquide et solide, NaOH solide, la solution de soude et l'argon) d'une quantité de chaleur de 1 J sous un gradient de température de 1 kelvin par mètre. Ces quantités sont calculées par la relation suivante :

$$t_{cond}[s] = \frac{1[J.m^{-1}.K^{-1}]}{k [W.m^{-1}.K^{-1}]} \quad (3-2)$$

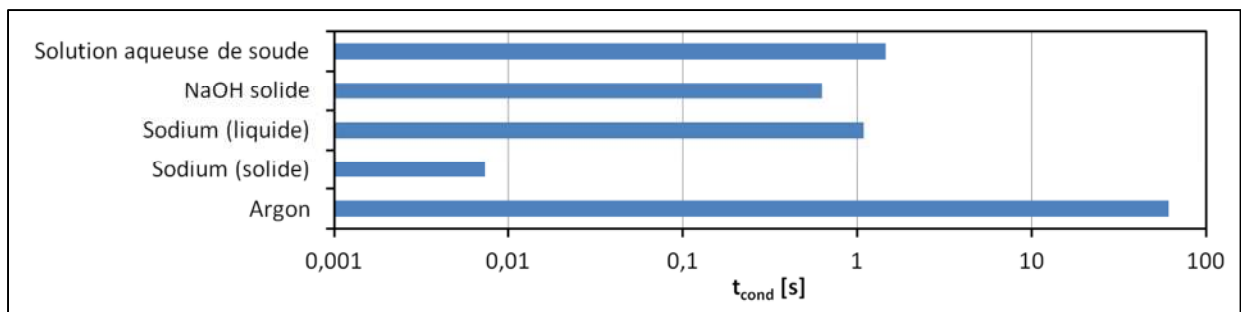


Figure 3-1 : Comparaison des temps caractéristiques de transfert de chaleur par conduction.

La conduction thermique dans l'argon est négligeable devant celle à l'intérieur des autres milieux.

2 Phénomènes de convection

L'objectif de ce paragraphe est d'estimer de façon préliminaire si le balayage forcé en argon permet d'évacuer une partie de l'énergie du système réactionnel.

2.1 Caractérisation du régime d'écoulement

En considérant un débit d'argon moyen Q_{Ar} de 3 l/min, soit $5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, s'écoulant dans le réacteur de diamètre interne d_{int} de 150 mm, celui-ci circule à la vitesse moyenne $v_{réacteur}$ de :

$$v_{réacteur} = \frac{Q_{Ar}}{\frac{\pi \times 0,150^2}{4}} = 2,83 \times 10^{-3} \text{ m/s} \quad (3-3)$$

Le nombre de Reynolds, caractéristique du régime de cet écoulement est :

$$Re = \frac{\rho_{Ar} \times v_{réacteur} \times d_{int}}{\mu_{Ar}} = 34 \quad (3-4)$$

Le régime d'écoulement atteint par l'argon est laminaire.

2.2 Calcul du coefficient de transfert convectif

L'argon de balayage circule autour d'un échantillon de sodium cylindrique d'une hauteur d'environ 1,6 cm. Afin de déterminer le coefficient de transfert par convection dans l'argon, la surface cylindrique externe de l'échantillon sera assimilée à une plaque de longueur $l=1,6$ cm.

Le coefficient de transfert convectif moyen le long de l'échantillon \bar{h} est calculé par la relation :

$$\bar{h} = \frac{\overline{Nu} \times k_{Ar}}{l} \quad (3-5)$$

Avec \overline{Nu} le nombre de Nusselt moyen calculé à partir de la relation [70] :

$$\overline{Nu} = \frac{2}{3} \times Re^{0,5} \times Pr^{0,33} \quad (3-6)$$

Avec Re , le nombre de Reynolds le long de l'échantillon :

$$Re = \frac{\rho_{Ar} \times v_{réacteur} \times l}{\mu_{Ar}} = 4 \quad (3-7)$$

Pr , le nombre de Prandlt défini par :

$$Pr = \frac{\mu_{Ar} \times Cp_{Ar}}{k_{Ar}} = 0,66 \quad (3-8)$$

Soit $\overline{Nu} = 1,16$ et $\bar{h} = 1,19 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

Le nombre de Peclet (Pe) représente le rapport de deux temps caractéristiques : celui du transfert par convection et celui du transfert par conduction. Pour l'écoulement d'argon autour de l'échantillon, celui-ci est de :

$$Pe = Re \times Pr = 2,64 \quad (3-9)$$

La conduction à l'intérieur de l'argon est négligeable devant le phénomène de convection forcée.

La Figure 3-2 présente la comparaison des durées nécessaires au transfert par conduction (pour le sodium liquide et solide, NaOH solide et la solution de soude) et par convection forcée (pour l'argon, sur une longueur caractéristique de 1,6 cm, correspondant à la hauteur de l'échantillon) d'une quantité de chaleur de 1 J sous un gradient de température de 1 kelvin par mètre.

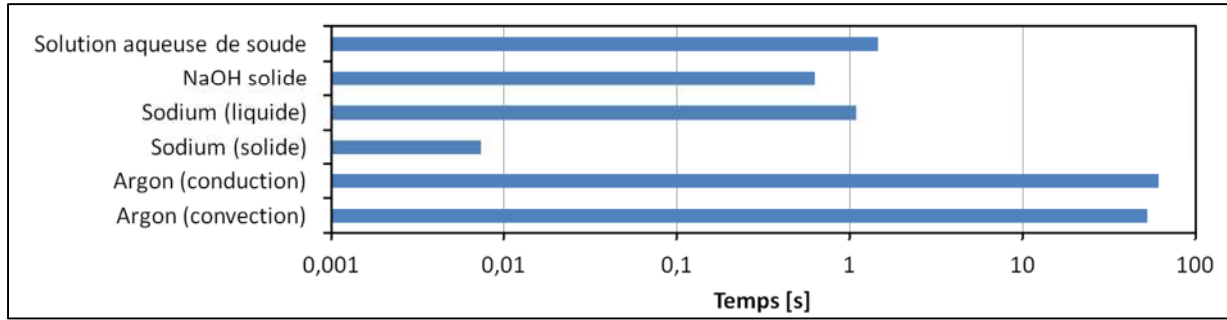


Figure 3-2 : Comparaison du phénomène de convection dans l'argon avec les phénomènes de conduction dans les autres milieux.

Ces calculs de temps caractéristiques de transfert de chaleur indiquent que la chaleur générée par les réactions ne peut pas être évacuée seulement par le phénomène de convection forcée dans le gaz de balayage. Ils permettent de confirmer les observations expérimentales, à savoir que d'autres phénomènes sont mis en œuvre, comme la fusion du sodium ou la vaporisation de la solution aqueuse de soude.

3 Simulation des transferts thermiques dans un échantillon de sodium

Afin de justifier le phénomène d'absorption d'une partie de la chaleur produite par les réactions par le phénomène de fusion du sodium en surface, une simulation des transferts thermiques au sein d'un échantillon de sodium a été réalisée avec le logiciel COMSOL Multiphysics® Version 4.3.

Le sodium est modélisé sous la forme d'un échantillon cylindrique de 2 cm de diamètre et de 1,6 cm de hauteur. Une puissance est appliquée en continu à sa surface supérieure. Cette valeur de puissance correspond à toute l'énergie pouvant être produite si la totalité de l'eau, injectée à un débit Q_{eau} de 5 ml/h, réagissait de manière uniforme sur toute la surface de l'échantillon. Cette valeur est de :

$$P [W] = \Delta H_{RSE} \times \frac{Q_{eau}}{3600 \times M_{eau}} = 14,2 W \quad (3-10)$$

Avec ΔH_{RSE} l'énergie générée par la réaction entre une mole de sodium et une mole d'eau, et la dissolution de l'hydroxyde de sodium produit, soit - 184 kJ/mol_{Na}.

La convection autour de l'échantillon est simulée pour un débit d'argon de 3 l/min.

Les variations des propriétés physiques du sodium avec la température sont prises en compte.

La fusion du sodium est prise en compte par intégration de la chaleur latente de fusion dans le bilan thermique ($L_{Na}^f = -2598 J/mol_{Na}$).

Les résultats de la simulation des transferts thermiques en régime transitoire sont présentés sur la Figure 3-3 au bout de 7,2 s et 34,0 s.

Si la réaction d'hydrolyse est parfaitement maîtrisée, l'échantillon devrait être maintenu à sa température de fusion de 97,8 °C jusqu'à la fusion complète de l'intégralité de sa masse. Par contre si en chaque point du sodium liquide la chaleur apportée par la réaction n'est pas transférée (évacuée) suffisamment vite dans le pain de sodium solide, des points chauds, voire très chauds peuvent exister.

Pour ces résultats de simulation, le dépassement de la valeur de 97,8 °C dans l'échantillon est caractéristique de sodium ayant été liquéfié. Sur l'image de droite, à 34,0 s, la simulation met en évidence que seule une fraction de l'échantillon, en surface, proche de la zone réactionnelle, a fondu.

Cette simulation permet de conforter l'hypothèse selon laquelle une partie de la chaleur dégagée par les réactions serait absorbée par une fusion locale du sodium.

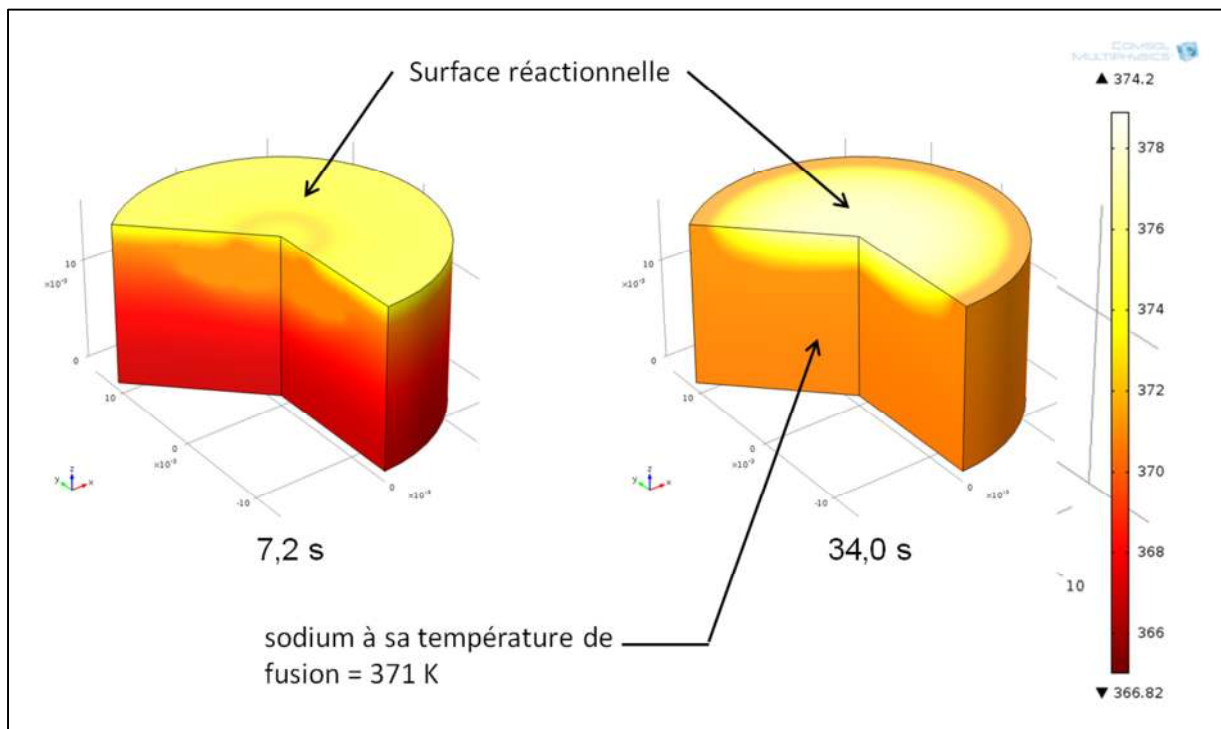


Figure 3-3 : Mise en évidence de la fusion du sodium proche de la surface réactionnelle.

Les quelques calculs effectués sur les phénomènes de transferts thermiques mis en jeu lors d'une hydrolyse de sodium tritiée permettent de conclure sur la prépondérance des transferts par conduction dans le sodium, l'hydroxyde de sodium solide et la solution de soude liquide sur le phénomène de convection dans l'argon de balayage, dans les conditions de débits envisagés dans cette étude. Ces résultats permettent aussi de conclure sur l'importance du potentiel d'évacuation de la chaleur par fusion du sodium (et vaporisation de l'eau, non prise en compte dans cette simulation), en comparaison avec l'évacuation de la chaleur par convection forcée.

Stratégie mise en œuvre

3

Des premières explications sur les phénomènes physico-chimiques impliqués lors d'une hydrolyse de sodium tritié ont été évoquées dans ce chapitre. Celles-ci reposent sur une analyse des expériences précédemment réalisées au CEA pour doser le tritium dans des échantillons de sodium tritié et pour qualifier le procédé à mettre en œuvre dans l'installation ELA. Des éléments théoriques, présentés au chapitre 2 de ce manuscrit de thèse, sur les réactions chimiques mises en œuvre dans un système Na-O-H et sur le comportement du tritium viennent compléter cette étude phénoménologique.

Les principales hypothèses émises sont rappelées ci-dessous :

- Les réactions chimiques d'hydrolyse sont instantanées (pas de limitation chimique).
- L'hydrogène diffuse au travers de la croûte d'hydroxyde de sodium et du film de soude liquide puis est transporté vers la sortie du procédé par le gaz de balayage.
- L'hydroxyde de sodium est produit à l'état solide, créant ainsi une barrière à la diffusion de l'eau vers le sodium et, dans une moindre mesure, à la diffusion à contre-courant de l'hydrogène.
- La croûte d'hydroxyde de sodium formée se dissout continuellement dans le film liquide de solution aqueuse de soude.
- La chaleur produite par les réactions d'hydrolyse et par la dissolution de la soude se répartit entre :
 - L'échauffement et la fusion du sodium à 97,8 °C.
 - L'échauffement de la croûte d'hydroxyde de sodium.
 - L'échauffement et la vaporisation de l'effluent liquide.
 - L'échauffement de l'effluent gazeux.
- Le tritium sous forme HT est produit par la réaction d'hydrolyse de l'hydrure de sodium tritié.
- Le tritium sous forme HTO est généré à l'état liquide, une partie de celui-ci se vaporise ensuite, avec une partie de l'eau contenue dans le film de solution aqueuse de soude.

La stratégie adoptée au cours de ce travail de thèse est de conforter ou réfuter ces hypothèses, en utilisant des moyens de calculs numériques combinés à des moyens expérimentaux.

Pour réaliser une étude expérimentale sur l'influence des paramètres opératoires sur le déroulement de l'hydrolyse et notamment sur la répartition du tritium, un dispositif spécifique a été mis au point et est présenté en détail dans le chapitre suivant. Le support de systèmes de visualisation rapide, infrarouge

et haute définition permettra d'encore mieux identifier et prouver l'existence des phénomènes impliqués dans la répartition du tritium.

La stratégie adoptée est présentée schématiquement en Figure 3-4. Elle inclue les différents moyens, théoriques et expérimentaux, qui serviront à proposer une modélisation des phénomènes responsables de la répartition du tritium dans les effluents issus d'opérations d'hydrolyse de sodium tritié.

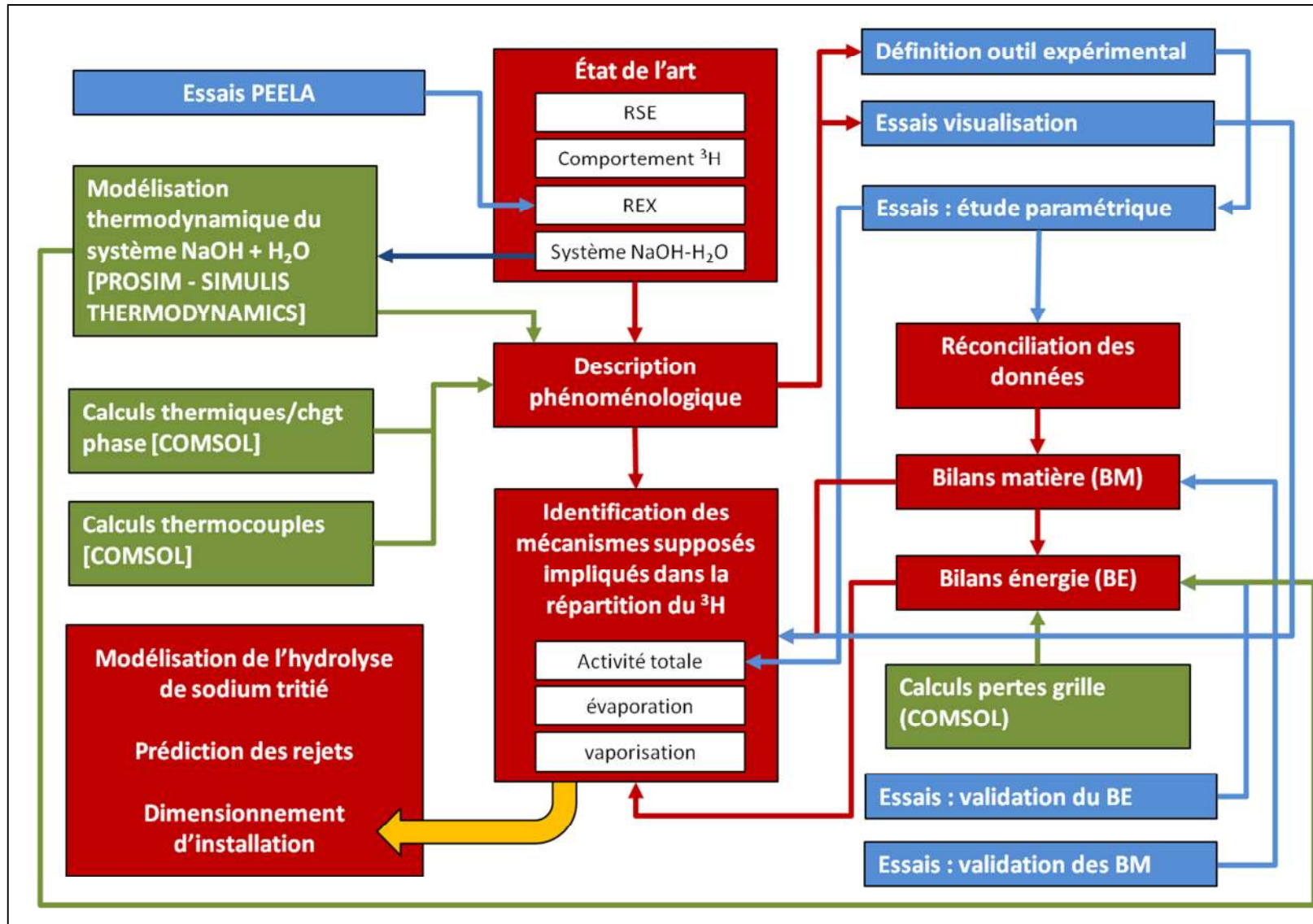


Figure 3-4 : Représentation schématique des moyens mis en œuvre pour identifier les mécanismes impliqués dans la répartition du tritium.

Chapitre 4

Moyens expérimentaux

Dispositif mis en œuvre pour la réalisation d'hydrolyses de sodium tritié

1

Pour étudier précisément la répartition du tritium entre les effluents liquide et gazeux, et au sein de l'effluent gazeux selon ses formes HT(g) et HTO(v), un dispositif d'hydrolyse spécifique a été mis en place.

Le dispositif d'hydrolyse est installé sous une sorbonne équipée d'ouvertures permettant l'accès au réacteur. Le schéma complet du montage est présenté en Figure 4-1.

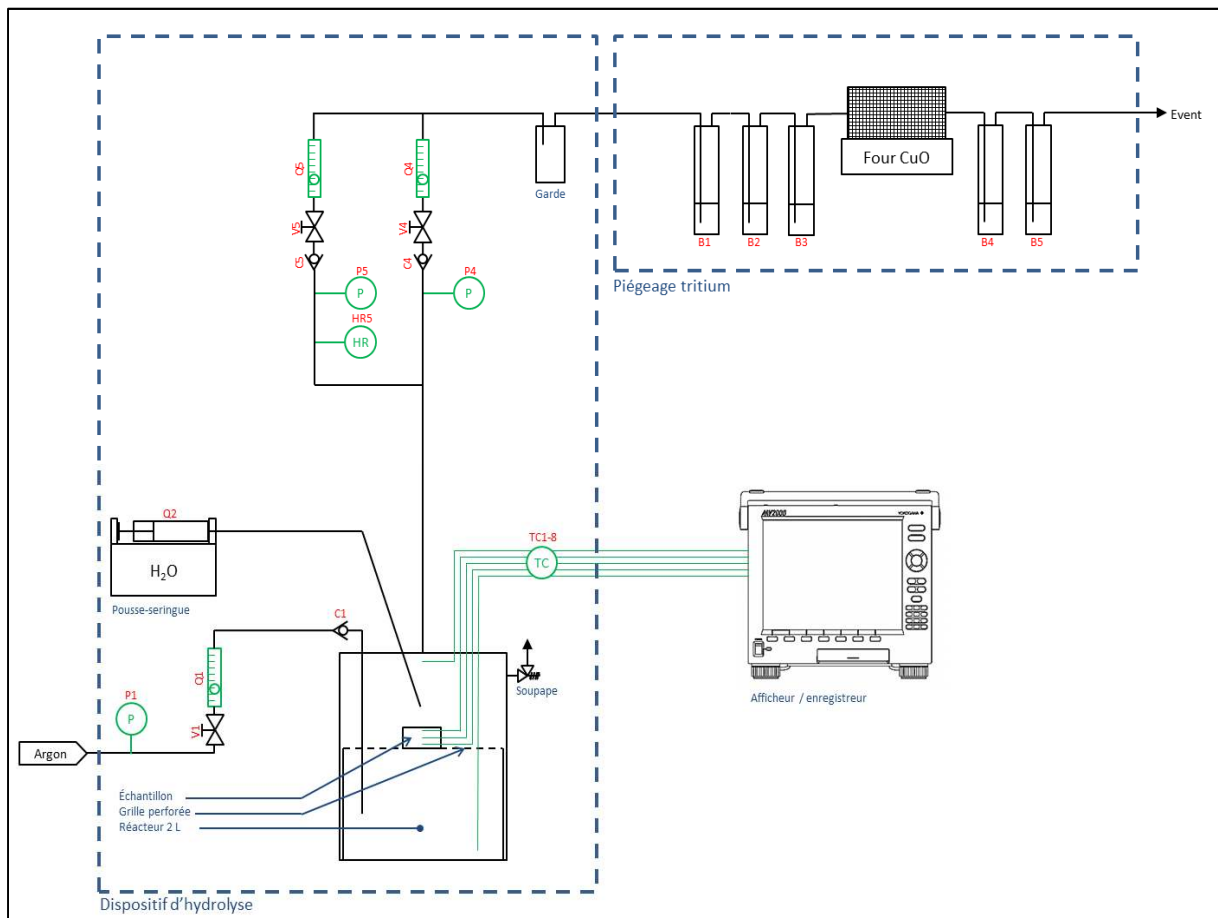


Figure 4-1 : Schéma du montage expérimental utilisé pour caractériser la répartition du tritium lors de l'hydrolyse de sodium tritié.

1 Le réacteur

Les opérations d'hydrolyse sont réalisées dans un réacteur en verre d'un volume de 2 litres (Figure 4-2). Le couvercle du réacteur est équipé d'une entrée ($\varnothing_{int} = 3$ mm) et d'une sortie ($\varnothing_{int} = 5$ mm) pour les gaz ainsi que de trois ouvertures filetées GL45 pour l'insertion de divers instruments. Une grille en acier perforée de trous de 2 mm de diamètre et d'une épaisseur d'environ 2 mm permet de maintenir le sodium tout en laissant la solution de soude produite s'écouler vers le fond du réacteur.

L'alimentation en eau se fait de manière contrôlée par un pousse-seringue. Son fonctionnement permet d'assurer un apport goutte à goutte pour l'ensemble de la plage de débits souhaités pour ces essais.

L'enceinte est balayée par un débit d'argon réglé à l'aide d'un débitmètre à flotteur. Sa valeur est ajustée afin de permettre une dilution de l'hydrogène produit par la réaction sodium-eau en dessous de sa limite inférieure d'inflammabilité (LII) dans l'air, et ce, pour chaque débit d'eau utilisé en faisant l'hypothèse enveloppe que la totalité de l'eau introduite réagisse avec le sodium, conformément aux dispositions de sécurité définies dans le document en référence [71].

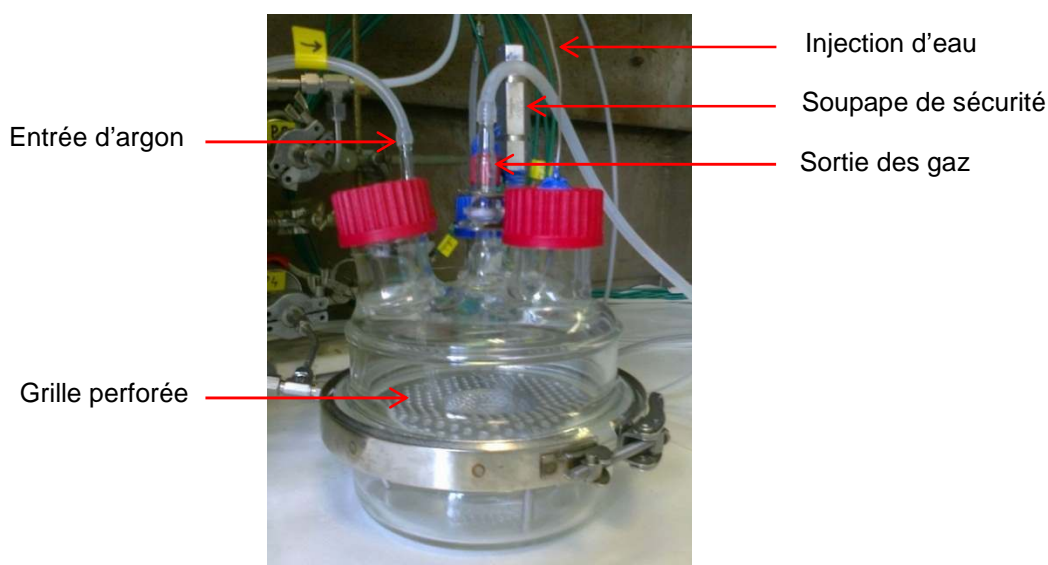


Figure 4-2 : Réacteur d'hydrolyse.

2 Le dispositif de piégeage du tritium

La partie du procédé destinée à piéger le tritium dans l'effluent gazeux permet une distinction entre les formes HT(g) et HTO(v). Une première ligne de piégeage, constituée plusieurs barboteurs et/ou d'un piège froid, permet de retenir le tritium présent initialement sous la forme de vapeur d'eau tritiée. L'hydrogène tritié restant est ensuite converti en HTO(v), à 450 °C, dans un four à oxydation chimique sur CuO. L'hydrogène est également converti en vapeur d'eau. Les réactions chimiques mises en jeu sont les suivantes :



Pour garantir une conversion complète de HT et H₂, la masse de CuO initiale est d'environ 100 g, soit en large excès par rapport aux quantités d'hydrogène et d'hydrogène tritié à convertir. Les réactions de conversion sont auto-catalysées par le Cu formé et favorisées en l'absence d'oxygène [72], [73].

Le tritium converti en HTO(v) traverse ensuite une deuxième ligne de piégeage identique à la première. Une photographie du dispositif est présentée en Figure 4-3.



Figure 4-3 : Dispositif de piégeage du tritium.

Le principe de fonctionnement du dispositif de piégeage est qualifié au chapitre suivant.

3 Instrumentation

Sur l'ensemble du procédé, des thermocouples, débitmètres, capteurs de pression et un hygromètre permettent de suivre l'évolution de la transformation du sodium. Une caméra peut également être mise en place pour filmer la zone réactionnelle. Ces instruments de mesure et équipements (voir Figure 4-1) ont été mis en œuvre afin de permettre une caractérisation du système réactionnel la plus complète possible.

- En entrée du réacteur :
 - le débit volumique d'argon est mesuré et contrôlé par un débitmètre à flotteur. La température et la pression de ce courant sont mesurées.
 - le débit volumique d'eau délivré par le pousse seringue est mesuré et contrôlé.
- En sortie du réacteur :
 - Le point de rosée est mesuré par un hygromètre, installé sur une ligne déviée afin de respecter la condition imposée par le fournisseur sur le débit de gaz devant le traverser (inférieur à $5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$).
 - Les débits volumiques des deux lignes en sortie de réacteur (ligne principale et déviation sur laquelle est installé l'hygromètre) sont mesurés et contrôlés par des débitmètres à flotteur. Les pressions et la température sont mesurées en continu sur chaque ligne.
- Dans le réacteur, des thermocouples sont positionnés pour suivre l'évolution des températures dans le sodium, au fond de la cuve et au-dessus de la zone réactionnelle selon les essais.

Les caractéristiques des instruments de mesure utilisés sont décrites dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Instrumentation

Instruments	Marque/modèle	Gamme d'utilisation	Autres caractéristiques	Grandeurs mesurées
Balance de précision	METTLER TOLEDO MS603S/01	Max 620 g	d = 1 mg	$m_{\text{éch}}$, m_{four} , m_{Bi} , m_{soude}
Débitmètre à flotteur	Aalborg 102-05-SA	0 – 5,188 l/min	Flotteur saphir	h_1
Débitmètre à flotteur	Aalborg 044-40-GL	0 – 23,081 l/min	Flotteur verre	h_4
Débitmètre à flotteur	Aalborg 082-03-SA	0 – 1,093 l/min	Flotteur saphir	h_5
Manomètre	Swagelok	0 – 1 bar relatif		P_1
Capteurs de pression	LEYBOLD CERAVAC CTR 101	0 – 1,3 bar absolus		P_4 , P_5
Pousse-seringue automatique	AVANTEC KDS 100	0,2 – 426 ml/h		$Q_{\text{H}_2\text{O},e}$
Hygromètre	Michell Instruments CERMET 2	-100 – 20 °C		T_{dew}
Thermocouples	THERMOEST Type K	Max 700 °C	Gaine chemisée Inconel® 600 Ø 0,5 mm / Classe 1	T_1 - T_8
Four	CARBOLITE MTF	Max 1200 °C		T_{four}
Balance de précision	METTLER TOLEDO PL1501-S	Max 1510 g	d = 0,1 g	$m_{\text{NaOH}+\text{H}_2\text{O}}$
Scintillateur	PACKARD 1900 TR			A_i
Afficheur	YOKOGAWA MV 2000		Afficheur/enregistreur	T_1 - T_8 , P_4 , P_5 , T_{dew}

4 Éléments de sûreté

Les éléments de sécurité spécifiques permettant de gérer la réaction sodium-eau sont les suivants :

- un pot de garde, en aval du réacteur, d'un volume suffisant pour retenir toute l'eau contenue dans les systèmes de piégeage du tritium.

- une soupape de sécurité pour protéger le dispositif expérimental de toute surpression liée à la RSE.
- des clapets anti-retour en aval du réacteur pour empêcher toute entrée d'air.
- une grille couvrant toute la surface du réacteur et perforée de trous de 2 mm de diamètre, permet d'éviter, en toute situation de fonctionnement, une mise en contact entre le sodium massif et l'effluent liquide contenu au fond du réacteur.
- la sorbonne sous laquelle est mis en œuvre le dispositif d'hydrolyse est maintenue fermée durant l'essai.
- la sécurité sur le pousse-seringue repose sur les éléments suivants :
 - contrôle du débit.
 - réglage et vérification du débit avant mise en marche.
 - non redémarrage automatique suite à une coupure de l'alimentation.

5 Moyens analytiques mis en œuvre

5.1 Mesure de l'élément sodium dans la solution d'hydrolyse

La concentration totale en élément sodium dans l'effluent liquide généré par l'hydrolyse est mesurée par spectroscopie d'absorption atomique. La totalité de l'élément sodium est supposée se retrouver dans l'effluent liquide, la formation d'éventuels aérosols de soude est négligée.

5.2 Mesure de la concentration en tritium dans les divers effluents

La technique utilisée pour l'analyse du tritium est la scintillation liquide. Elle permet de mesurer des concentrations de l'ordre de quelques $\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ dans les solutions d'eau tritiée. Cette technique consiste à mélanger la solution radioactive à un liquide scintillant et à transformer les rayonnements ionisants, consécutifs aux désintégrations radioactives, en lumière, détectable et quantifiable.

Caractérisation des échantillons utilisés



Les échantillons de sodium utilisés pour cette étude proviennent d'un tronçon de tube de la ligne A3 du circuit secondaire de PHENIX (ligne vanne A3VM35). Les mesures réalisées en ligne sur ce circuit en phase d'exploitation nous indiquent une température de point froid de 120°C. D'après les lois de solubilité de l'oxygène et de l'hydrogène présentées dans les paragraphes 1.1 et 1.2 du chapitre 2 et illustrées en Figure 4-4, le sodium qui circulait dans ce tronçon de tube devait avoir, au minimum correspondant à l'équilibre thermodynamique, des concentrations massiques de 1,08 ppm en O²⁻ et 60 ppb en H⁻.

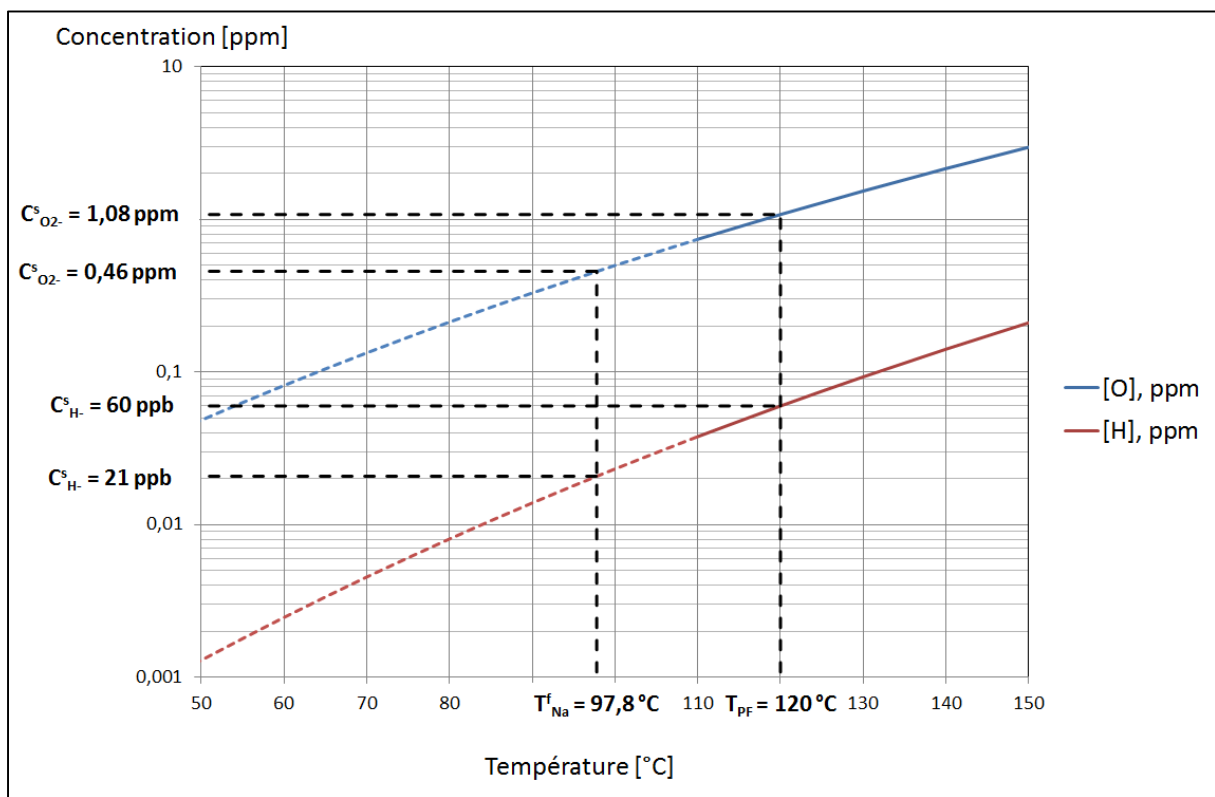


Figure 4-4 : Détermination des concentrations en H et O dans les échantillons.

En considérant que, lors de l'hydrolyse, le sodium est maintenu à sa température de fusion, sa composition en oxygène dissous (O²⁻), oxyde de sodium (Na₂O), hydrogène dissous (H⁻) et hydrure de sodium (NaH), en supposant que l'équilibre thermodynamique est atteint, devrait alors être de l'ordre de :

$$C_{O^{2-}} = C_O^{sat}(97,8\text{ }^\circ\text{C}) = 10^{6,257 - \frac{2444,5}{97,8 + 273,15}} = 0,46\text{ ppm} \tag{4-3}$$

$$C_{Na_2O} = [C_O^{sat}(120^\circ\text{C}) - C_O^{sat}(97,8^\circ\text{C})] \times \frac{M_{Na_2O}}{M_O} = 2,40\text{ ppm} \tag{4-4}$$

$$C_{H^-} = C_H^{sat}(97,8^\circ C) = 10^{6,467 - \frac{3023}{97,8 + 273,15}} = 21 \text{ ppb} \quad (4-5)$$

$$C_{NaH} = [C_H^{sat}(120^\circ C) - C_H^{sat}(97,8^\circ C)] \times \frac{M_{NaH}}{M_H} = 936 \text{ ppb} \quad (4-6)$$

Activité des échantillons

Une première opération d'hydrolyse (Essai E0) a été réalisée avec le dispositif d'hydrolyse manuel conformément au paragraphe 5 du document en référence [71]. Cette opération, réalisée sur un prélèvement de 6,38 g de sodium pris à l'une des extrémités du tube, a permis d'évaluer son activité massique à environ 135 Bq/g.

Cependant, pour les essais suivants, une grande disparité dans l'activité des échantillons a été observée. Celles-ci varient entre 15 et 135 Bq/g. Cette disparité pourrait s'expliquer par l'établissement d'un gradient de concentration en tritium dans le tube lorsque le sodium s'est refroidi, la cristallisation des impuretés étant favorisée aux parois.

Des prélèvements cylindriques ont été réalisés pour les hydrolyses :

- d'un diamètre de 29 mm pour les échantillons d'environ 10 g,
- d'un diamètre de 20 mm pour les échantillons d'environ 5 g.



Figure 4-5 : Tronçon de tube de la ligne A3VM35 et échantillon hydrolysé.

Déroulement d'un essai

3

Les opérations d'hydrolyse sont réalisées conformément au mode opératoire MO-015 en référence [71]. Elles comprennent :

- Une phase de préparation, au cours de laquelle les barboteurs sont remplis d'une quantité connue d'eau, les débits d'eau et d'argon sont réglés aux valeurs désirées et l'échantillon est mis en place dans le réacteur. Des thermocouples (type K) sont positionnés à l'intérieur de l'échantillon de sodium. Une mesure de température est également effectuée dans les effluents, en sortie de réacteur, et au niveau des effluents liquides en partie basse (cf. Figure 4-1). Des opérations de contrôle des organes de sécurité et d'étanchéité du dispositif sont réalisées systématiquement durant cette phase de préparation.
- La phase d'hydrolyse : l'eau est ajoutée goutte à goutte de manière contrôlée sur la surface supérieure de l'échantillon de sodium. Les paramètres tels que les températures, les pressions de l'effluent gazeux et le point de rosée sont enregistrés en continu.
- Une phase d'arrêt, après hydrolyse complète de l'échantillon : les alimentations en argon et en eau sont coupées et les diverses solutions prélevées pour pesée et analyse.

Les barboteurs sont pesés et des prélèvements de 10 ml sont effectués dans chacun d'eux pour analyses par scintillation liquide.

Le four à CuO est pesé pour évaluer la quantité d'oxygène utilisée pour la conversion de l'hydrogène et de l'hydrogène tritié selon les réactions (4-1) et (4-2).

La masse de soude cristallisée au fond du réacteur est pesée avant d'être dissoute et diluée avec de l'eau déminéralisée. La masse volumique de la solution obtenue est mesurée par pesée d'un volume connue. Un prélèvement de la solution obtenue est effectué pour analyse par scintillation liquide.

Programme expérimental

4

L'objectif de ces essais est d'étudier l'influence de certains paramètres sur la répartition du tritium dans les effluents liquides et gazeux et, en particulier, de déterminer ceux qui sont prépondérants vis à vis du rapport HT/HTO dans les effluents gazeux.

Sur la base des hypothèses sur la phénoménologie développées et présentées dans le chapitre 3, les paramètres à étudier sont :

- Le débit d'argon : en effet, il est supposé dans le modèle que HTO serait initialement généré en phase liquide, et qu'une partie de celui-ci changerait de phase par vaporisation induite par les chaleurs de réaction, ou par évaporation, provoquée par le gaz de balayage. L'influence du débit d'argon est étudiée dans les limites de fonctionnement du montage expérimental. Cinq essais ont été réalisés pour lesquels le débit d'eau est maintenu constant à la valeur minimale de 5 ml/h. Les échantillons hydrolysés ont une masse d'environ 5 g. Le débit d'argon varie de 1,5 l/min à 4,5 l/min. Les variations de pression et de température de l'argon en entrée sont faibles d'un essai à l'autre (inférieures à 2 %). Les essais concernés sont numérotés de E1 à E3.
- Le débit d'eau : dans le modèle phénoménologique développé, l'eau est présentée comme ayant trois rôles : celui de réagir avec le sodium (« réactif »), celui de dissoudre et diluer la soude formée (« diluant ») et celui de refroidir le système réactionnel en évacuant une partie de l'énergie générée par les réactions chimiques par sa vaporisation (« réfrigérant »). Ces différents rôles joués par l'eau, réactif, diluant, réfrigérant, rendent l'étude de son influence sur l'hydrolyse du sodium d'une grande complexité. L'apport d'eau reste cependant le phénomène limitant les réactions d'hydrolyse. L'influence du débit d'eau est étudiée sur une série de cinq essais pour lesquels le débit d'argon est maintenu constant à la valeur maximale de 4,5 l/min. Les variations de température et de pression de l'eau en entrée sont supposées négligeables. Les échantillons hydrolysés ont une masse d'environ 5 g. Le débit d'eau varie de 5 ml/h à 17,5 ml/h. Les essais concernés sont numérotés de E3 à E5.5.
- La masse de l'échantillon : selon les hypothèses émises pour le développement du modèle, l'énergie générée par les réactions devrait se transmettre préférentiellement dans l'échantillon de sodium. En effet, le rapport entre la conductivité thermique du sodium et celle d'une solution de soude est de l'ordre de 10^2 (conductivités dépendantes de la température et de la concentration de la solution de soude). Un exemple de valeurs comparées est fourni dans le Tableau 4-2. Nous nous attendons donc à ce que la masse de l'échantillon ait une influence sur la quantité d'énergie absorbée et donc sur la quantité d'eau vaporisée.

Tableau 4-2 : Comparaison des conductivités thermiques entre le sodium et une solution de soude.

	Conductivité thermique [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	Conditions
Sodium	127,3	50 °C
Solution de soude	0,7	50 °C, $\bar{x}_{NaOH} = 40$ %mass.

L'influence de la masse initiale de l'échantillon est étudiée sur une série de quatre essais pour lesquels les débits d'argon et d'eau sont maintenus constants aux valeurs respectives de 3 l/min et 10 ml/h. Les masses initiales des échantillons hydrolysés sont d'environ 5 g, 7 g et 10 g. Les essais concernés sont numérotés de E6 à E8.

- Étude de l'influence du positionnement de l'entrée d'argon dans le réacteur : l'essai E9 a été réalisé avec un échantillon d'environ 5 g et dans des conditions de débits d'argon de 3 l/min et d'eau de 10 ml/h. L'injection d'argon, au lieu d'être située sous l'échantillon de sodium, a été déplacée au-dessus de l'échantillon pour essayer de favoriser le phénomène d'évaporation du film liquide.

Les paramètres de chaque essai sont présentés dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3 : Grille d'essais

Essais	Débit d'argon $Q_{Ar,e}$ [l/min]	Débit d'eau $Q_{H_2O,e}$ [ml/h]	Masse initiale estimée de l'échantillon [g]
Étude de l'influence du débit d'argon			
E1	1,5 l/min	5 ml/h	5 g
E1.5	2,25 l/min	5 ml/h	5 g
E2	3 l/min	5 ml/h	5 g
E2.5	3,75 l/min	5 ml/h	5 g
E3	4,5 l/min	5 ml/h	5 g
Étude de l'influence du débit d'eau			
E3	4,5 l/min	5 ml/h	5 g
E3.5	4,5 l/min	7,5 ml/h	5 g
E4	4,5 l/min	10 ml/h	5 g
E4.5	4,5 l/min	12,5 ml/h	5 g
E5	4,5 l/min	15 ml/h	5 g
E5.5	4,5 l/min	17,5 ml/h	5 g
Étude de l'influence de la masse initiale de l'échantillon			
E6	3 l/min	10 ml/h	5 g
E7	3 l/min	10 ml/h	10 g
E7bis	3 l/min	10 ml/h	10 g
E8	3 l/min	10 ml/h	7 g
Étude du positionnement de l'entrée d'argon			
E9	3 l/min	10 ml/h	5 g

Exploitation des résultats d'un essai

5

1 Grandeurs mesurées

Le Tableau 4-4 ci-dessous regroupe les mesures effectuées au cours de chaque essai.

Tableau 4-4 : Mesures réalisées à chaque essai.

Mesures	Unité	Notation	Incertitude de mesure relative (%) ou absolue
Masse initiale de l'échantillon	g	$m_{\text{éch}}$	$\pm 0,005$ g
Position du flotteur sur le débitmètre 1 (Argon)	mm	h_1	± 3 mm
Pression relative sur la ligne d'injection d'argon	bar	P_1	$\pm 0,02$ bar
Débit d'eau en entrée	ml/h	$Q_{\text{H}_2\text{O},e}$	$\pm 2,6$ %
Position du flotteur sur le débitmètre 4	mm	h_4	$\pm 1,5$ mm
Position du flotteur sur le débitmètre 5	mm	h_5	± 3 mm
Pression absolue sur la ligne 4	bar	P_4	$\pm 0,001$ bar
Pression absolue sur la ligne 5	bar	P_5	$\pm 0,001$ bar
Point de rosée en sortie de réacteur	°C	T_d	± 1 °C
Température de l'argon en entrée	°C	T_1	$\pm 0,1$ °C
Température des gaz en sortie de réacteur	°C	T_2	$\pm 0,1$ °C
Températures dans l'échantillon, dans la soude et dans l'enceinte réacteur (positions variables)	°C	$T_3 - T_7$	$\pm 0,1$ °C
Température ambiante	°C	T_8	$\pm 0,1$ °C
Température du four	°C	T_{four}	± 1 °C
Masse du four	g	m_{four}	$\pm 0,005$ g
Masse des barboteurs B_i ($i = 1$ à 5)	g	m_{B_i}	$\pm 0,005$ g
Masse de NaOH hydratée	g	$m_{\text{NaOH},\text{H}_2\text{O}}$	$\pm 0,005$ g
Masse de solution de soude diluée	g	m_{soude}	$\pm 0,005$ g
Température de la solution de soude	°C	T_{soude}	$\pm 0,1$ °C
Activités mesurées dans les solutions analysées	dpm	A_i	Variable ¹
Durée de l'hydrolyse	min	T	± 2 min

¹Chaque mesure d'activité est effectuée deux fois. La valeur retenue est la moyenne, l'erreur considérée sur cette valeur est l'écart à la moyenne.

2 Grandeurs calculées

À partir des données mesurées présentées au chapitre précédent, certaines grandeurs sont calculées afin de compléter l'exploitation des résultats d'essais. Ces grandeurs sont détaillées ci-dessous. Les calculs d'incertitudes associées sont fournis en **Annexe B**.

2.1 Calcul des débits de gaz

Le débit d'argon Q_1 et les débits de gaz en sortie de réacteur Q_4 et Q_5 sont calculés à partir de valeurs lues sur des débitmètres à flotteur dont les caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 4-5.

Tableau 4-5 : Caractéristiques des débitmètres à flotteur.

Débitmètre	Tube	Flotteur	Précision	$Q_{air\ max}$ [l/min]
Q_1	Aalborg 102-05-SA	Saphir	± 3 mm	5,2
Q_4	Aalborg 044-40-GL	Verre	$\pm 1,5$ mm	23,1
Q_5	Aalborg 082-03-SA	Saphir	± 3 mm	1,1

Les valeurs de pleine échelle des débitmètres ont été déterminées pour des mesures de débit d'air à température et pression données par le constructeur. Un facteur correctif K doit être appliqué au débit d'air lu, Q_{air} , pour obtenir le débit du gaz, Q , que l'on souhaite mesurer.

$$Q_i = \frac{Q_{air,i}}{K_i} \quad (4-7)$$

pour $i = 1, 4, 5$ et avec :

$$Q_{air,i} = \frac{Q_{air\ max,i}}{150} \times h_i \quad (4-8)$$

où h_i est la hauteur lue sur le tube du débitmètre, en mm.

$$K_i = \sqrt{d_{rel,i} \times \frac{T \times P_n}{T_n \times P}} \quad (4-9)$$

avec $d_{rel,i}$, la densité relative du gaz par rapport à l'air,

T , P , la température et la pression du gaz lors de l'essai en K et bar

$T_n = 294$ K, $P_n = 1,013$ bar

2.2 Calcul de la quantité d'eau évaporée/vaporisée

La quantité d'eau vapeur générée par le procédé est déterminée à partir de la mesure du point de rosée selon les relations suivantes.

Calcul de la pression partielle de vapeur d'eau.

Le point de rosée T_d est la température à laquelle la pression partielle de vapeur d'eau est égale à sa pression de vapeur saturante. La pression de vapeur saturante à T_d est calculée à partir de la loi d'Antoine suivante [74] :

$$p_{H_2O,s} = p_{H_2O,s}^{sat}(T_d) = 5,11564 - \frac{1687,537}{T_d [^\circ C] + 230,17} \quad (4-10)$$

Calcul du titre molaire en vapeur d'eau.

Le titre molaire en vapeur d'eau dans l'effluent gazeux en sortie de réacteur est égal la pression partielle de vapeur d'eau divisée par la pression totale P_5 .

$$y_{H_2O,s} = \frac{p_{H_2O,s}}{P_5} \quad (4-11)$$

Calcul du débit de vapeur d'eau.

Le débit de vapeur d'eau en sortie de réacteur est calculé comme étant la somme des débits mesurés sur les lignes 4 et 5 multipliée par le titre molaire en vapeur d'eau.

$$Q_{H_2O,s}^V = y_{H_2O,s} \times (Q_4 + Q_5) \quad (4-12)$$

Calcul de la quantité molaire d'eau évaporée/vaporisée, les pressions P_4 et P_5 étant supposée égales.

$$n_{H_2O,s}^V = \frac{P_4 \times \int_0^t Q_{H_2O,s}^V \times dt}{R \times T_2} \quad (4-13)$$

2.3 Calcul de la quantité d'hydrogène produit

La quantité d'hydrogène produit est calculée à partir de la perte de masse dans le four à oxydation chimique et en considérant comme négligeable la perte de masse due à HT.

$$n_{H_2,s}^V = \frac{m_{four}^f - m_{four}^i}{M_O} \quad (4-14)$$

2.4 Calcul de la quantité de NaOH produit

En fin de réaction, la soude récupérée au fond du réacteur est diluée dans une fiole d'un volume connu V_d [ml].

La quantité d'hydroxyde de sodium générée par les réactions d'hydrolyse est alors déterminée à partir d'une mesure de la masse volumique de la solution de soude récupérée. Les relations utilisées sont les suivantes.

$$\rho_{soude} = \frac{m_{soude}}{V_d \times 10^{-3}} \quad (4-15)$$

$$\bar{x}_{NaOH} = f(\rho_{soude}, T_{soude}) \quad (4-16)$$

calculé d'après les corrélations fournies dans le document en référence [42].

$$n_{NaOH,s} = \frac{m_{soude} \times \bar{x}_{NaOH}}{M_{NaOH}} \quad (4-17)$$

2.5 Calcul de la quantité d'eau mobilisée pour la dissolution/dilution de NaOH

$$n_{H_2O,d} = \frac{m_{NaOH+H_2O} - n_{NaOH,s} \times M_{NaOH}}{M_{H_2O}} \quad (4-18)$$

2.6 Calcul des activités de chaque solution de lavage et de l'effluent liquide

Activité des solutions de lavage.

Pour quantifier l'activité présente dans l'effluent gazeux, des prélèvements de $V_{PE} = 10$ ml ($\pm 0,5$ %) sont effectués dans chaque barboteur. Environ 10 ml de liquide scintillant est ajouté à chaque prise d'essai avant comptage par scintillation liquide.

Les résultats des comptages sont donnés en désintégrations par minute (dpm) mesurées dans chaque prise d'essai. L'activité en Bq dans chaque barboteur se calcule par la relation suivante :

$$A_{Bi}[Bq] = \frac{A_{PEi}[dpm]}{60} \times \frac{V_{Bi}}{V_{PE}} \quad (4-19)$$

Les activités mesurées dans les barboteurs en amont du four à oxydation proviennent de la vapeur d'eau tritiée HTO. On néglige la dissolution de l'hydrogène tritié dans l'eau. En effet, le volume d'hydrogène maximal dissous dans un barboteur (d'un volume d'environ 50 ml) est d'environ 1 ml (solubilité de l'hydrogène dans l'eau : 0,00214 v./v. à 0°C et 1,013 bar). Cela correspondrait, d'après le ratio moyen observé de T/H, à une quantité maximale de HT piégée dans un barboteur correspondante à une activité de 0,015 Bq.

Les activités mesurées dans les barboteurs en aval du four à oxydation proviennent du tritium gazeux HT, la totalité de l'eau tritiée ayant été piégée par les barboteurs en amont du four. Cette hypothèse a été vérifiée lors de l'essai E7 décrit par la suite. Un piège froid retenant la totalité de l'eau avait été placé juste avant le four. Aucune activité n'a été relevée dans le volume condensé.

Activité de l'effluent liquide.

Conformément à la procédure décrite dans le document en référence [75], l'effluent liquide généré par l'hydrolyse, fortement basique, nécessite d'être acidifié puis distillé avant de pouvoir être analysé par scintillation liquide.

Un prélèvement de 50 ml (pour dosages ultérieurs de NaOH) est effectué sur le volume de soude diluée $V_d = 200$ ml. Les 150 ml restant sont acidifiés par ajout d'acide chlorhydrique (37 %), et complétés à nouveau à 200 ml avec de l'eau. Cette solution est distillée, une prise d'essai du distillat de 10 ml ($\pm 0,5$ %) est analysée par scintillation liquide. L'activité en Bq de l'effluent liquide se calcule, en tenant compte de ces différentes dilutions, par la relation suivante :

$$A_R [Bq] = \frac{A_{PE} [dpm]}{60} \times \frac{200}{V_{PE}} \times \frac{200}{150} \quad (4-20)$$

2.7 Calcul de l'activité massique totale de l'échantillon

L'activité massique totale est déduite par la relation :

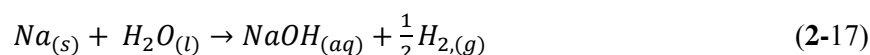
$$A_{m,tot} [Bq/g] = \frac{A_R + \sum_{i=1}^5 A_{Bi}}{m_{éch}} \quad (4-21)$$

Pour chaque essai, un fichier de résultats dans lequel est disponible l'ensemble des données enregistrées au cours de l'essai est généré : il permet également de calculer l'ensemble des grandeurs précisées précédemment, les incertitudes associées et de réaliser les bilans matière présentés dans la suite du document.

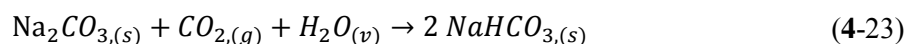
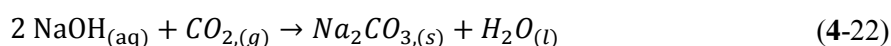
3 Bilans matière

Les quantités de tritium, d'hydrure de sodium et d'oxyde de sodium étant négligeables devant celles des autres espèces, elles ne seront pas prises en compte pour la réalisation des bilans matière.

En présence d'air, le sodium peut réagir avec l'humidité pour produire de la soude et de l'hydrogène selon la réaction (2-17) rappelée ci-dessous :



L'hydroxyde de sodium formé peut réagir à son tour avec l'humidité et le dioxyde de carbone de l'air pour former des carbonates selon les réactions suivantes :



Dans cette étude, les échantillons de sodium ont été préparés en milieu inerté à l'argon, puis stockés à l'abri de l'air. Avant hydrolyse, lors de la pesée de l'échantillon et de sa mise en place dans le réacteur, celui-ci est exposé à l'air quelques minutes. La formation d'une couche liquide mince, et l'apparition de petites bulles à la surface de l'échantillon, indiquent que la réaction (2-17) avec l'eau se produit. Par contre, la cinétique de la réaction (4-22), contrôlée par la diffusion du dioxyde de carbone dans la couche de carbonate de sodium formée, est très lente [76]. La réaction (4-23), successive à la réaction (4-22) est également lente et appréciable seulement pour des humidités relatives élevées [77].

Ainsi, pour l'établissement des bilans matière, et par la suite, des bilans énergie, l'échantillon est supposé initialement composé uniquement de sodium et de monohydrate d'hydroxyde de sodium [NaOH, H₂O] (hydrate stable à température ambiante d'après le paragraphe 1.3.1 du chapitre 2).

Le système étudié est représenté en rouge sur la Figure 4-6, il correspond à l'enceinte du réacteur.

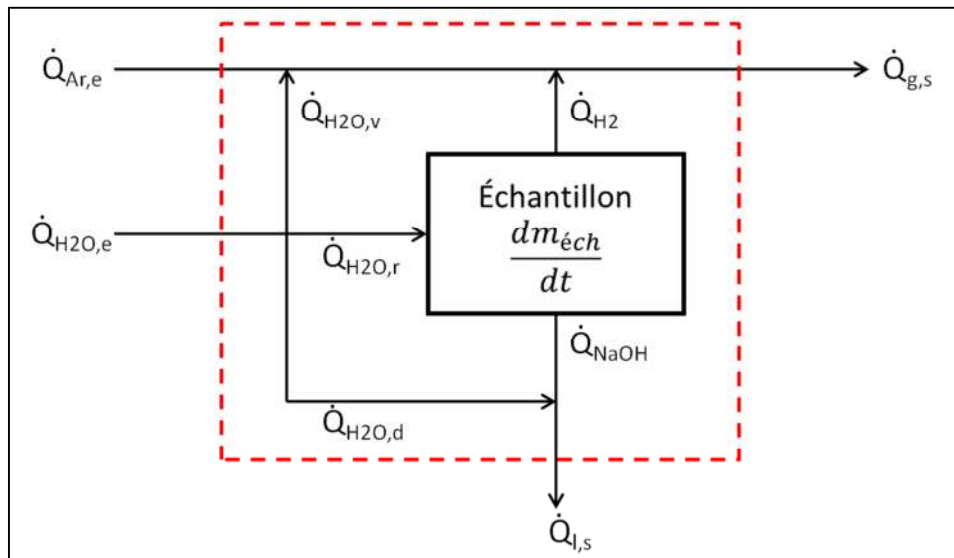


Figure 4-6 : Schéma du bilan matière appliqué au réacteur.

Avec H₂O,r : eau consommée par les réactions.

H₂O,v : eau vaporisée.

H₂O,d : eau de dissolution et dilution de la soude.

La réaction d'hydrolyse (2-17) est supposée totale. Soit ξ l'avancement de cette réaction, égal au nombre de moles de sodium ayant réagi. La masse initiale de l'échantillon peut s'écrire :

$$m_{éch}^0 = \xi \times M_{Na} + m_{(NaOH,H_2O)}^0 \quad (4-24)$$

où $m_{(NaOH,H_2O)}^0$ est la masse initiale de monohydrate d'hydroxyde de sodium présente dans l'échantillon.

3.1 Écriture du bilan massique global

Le bilan massique total sur le réacteur (confer Figure 4-4) à un instant t s'écrit :

$$\dot{Q}_{Ar,e} + \dot{Q}_{H_2O,e} + \frac{dm_{éch}}{dt} = \dot{Q}_{g,s} + \dot{Q}_{l,s} \quad (4-25)$$

Les débits des effluents gazeux et liquide s'écrivent :

$$\dot{Q}_{g,s} = \dot{Q}_{H_2} + \dot{Q}_{H_2O,v} + \dot{Q}_{Ar,s} \quad (4-26)$$

$$\dot{Q}_{l,s} = \dot{Q}_{NaOH} + \dot{Q}_{H_2O,d} \quad (4-27)$$

L'argon est un incondensable et n'intervient pas dans les réactions chimiques :

$$\dot{Q}_{Ar,e} = \dot{Q}_{Ar,s} \quad (4-28)$$

Le bilan massique global instantané peut alors s'écrire :

$$\dot{Q}_{H_2O,e} + \frac{dm_{éch}}{dt} = \dot{Q}_{H_2} + \dot{Q}_{H_2O,v} + \dot{Q}_{NaOH} + \dot{Q}_{H_2O,d} \quad (4-29)$$

En intégrant cette relation sur la durée totale d'un essai, nous obtenons :

$$\int_0^{t_f} \dot{Q}_{H_2O,e} dt + \int_0^{t_f} \frac{dm_{éch}}{dt} dt = \int_0^{t_f} \dot{Q}_{H_2} dt + \int_0^{t_f} \dot{Q}_{H_2O,v} dt + \int_0^{t_f} \dot{Q}_{NaOH} dt + \int_0^{t_f} \dot{Q}_{H_2O,d} dt \quad (4-30)$$

Soit

$$m_{H_2O,e} + m_{éch} = m_{H_2} + m_{H_2O,v} + m_{NaOH} + m_{H_2O,d} \quad (4-31)$$

où m_i est la masse totale de l'espèce i consommée ou produite sur la durée totale de l'essai.

3.2 Écriture des bilans matière partiels

Les réactions chimiques étant supposées totales, l'avancement ξ de la réaction d'hydrolyse représente le nombre initial de moles de sodium, n_{Na}^0 , dans l'échantillon.

$$n_{Na}^0 = \xi \quad (4-32)$$

Les bilans matière partiels sur les espèces NaOH, H₂O et H₂ s'écrivent :

$$n_{NaOH} = \xi + n_{(NaOH,H_2O)}^0 \quad (4-33)$$

$$n_{H_2O,e} + n_{(NaOH,H_2O)}^0 = n_{H_2O,v} + n_{H_2O,d} + \xi \quad (4-34)$$

$$n_{H_2} = \frac{1}{2} \xi \quad (4-35)$$

4 Réconciliation des données

La réconciliation de données a pour but de rendre cohérentes les mesures effectuées sur un système avec, notamment, les bilans matière. Outre le fait que les bilans matière bouclent avec les valeurs réconciliées, un résultat important de la réconciliation de données est la détection de valeurs de mesures aberrantes. En effet, les valeurs réconciliées peuvent être comparées aux valeurs mesurées ;

les écarts constatés peuvent alors être analysés, les plus grands d'entre eux pouvant témoigner de la présence de mesures aberrantes.

L'une des techniques permettant de s'assurer de la crédibilité d'une mesure consiste à créer une redondance d'informations ; celle-ci peut être obtenue en utilisant, par exemple, les relations structurellement exactes de bilans matière. Ce type de redondance est qualifié d'analytique ou fonctionnelle, contrairement à la redondance matérielle obtenue en multipliant les capteurs mesurant une même grandeur. Chaque mesure est corrigée (le plus faiblement possible et dans la plage d'incertitude de la mesure) de manière telle que l'ensemble des mesures corrigées satisfasse tous les bilans et, de manière plus générale, toutes les contraintes du procédé. C'est pourquoi ces valeurs corrigées sont dénommées réconciliées. Grâce à la redondance, il est également possible de calculer des grandeurs non-mesurées du fait de l'absence de capteur ou de l'impossibilité de réaliser des mesures. De tels outils d'estimation de paramètres non-mesurables (efficacités, rendements, ...) à l'aide d'une instrumentation classique sont appelés « capteurs logiciels ».

Les variables intervenant dans la validation des données sont les suivantes :

- y_i : valeur brute (mesurée) de la mesure i .
- y_i^* : valeur réconciliée de la mesure i .
- x_j : variable non mesurée j .
- σ_i : écart type associé à la mesure i .

L'objectif de la validation de données est de rechercher les valeurs vraies (réconciliées) y_i^* des mesures brutes y_i et les valeurs non-mesurées x_j qui minimisent le critère :

$$C = \sum_i \left[\frac{y_i^* - y_i}{\sigma_i} \right]^2 \quad (4-36)$$

tout en satisfaisant les bilans matière sur le système étudié.

La précision de la mesure (élément statistique de l'approche de validation), quantifiée à partir de son écart type σ_i , reflète la confiance donnée dans la valeur de la mesure. L'intervalle de confiance de la mesure indique le domaine de déviation attendu entre la valeur mesurée et la valeur réconciliée.

Dans cette étude, nous chercherons les valeurs réconciliées des grandeurs suivantes :

$$n_{H_2O,e}^* ; n_{H_2O,v}^* ; n_{H_2}^* ; n_{H_2O,d}^* ; n_{NaOH}^*$$

ainsi que les valeurs non-mesurées de l'avancement de réaction, ξ , et de la quantité initiale d'hydroxyde de sodium hydraté $n_{(NaOH,H_2O)}^0$. La valeur de la masse initiale de l'échantillon m_{ech} est supposée exacte.

Les mesures corrigées n_i^* , l'avancement, ξ , et $n_{(NaOH,H_2O)}^0$ devront satisfaire l'équation de bilan matière global (4-31) et les trois équations de bilan matière partiels sur NaOH, H₂O et H₂ (4-33 ; 4-34 ; 4-35).

5 Bilan énergie

Dans l'hypothèse où l'échantillon a totalement réagi, l'énergie interne totale du système dans l'état initial, U_{ech} , est égal à la différence entre l'enthalpie(J) totale entrée dans le système, H_e , et l'enthalpie totale sortie du système, H_s , sur la durée de l'essai. Ce bilan résulte de l'intégrale sur toute la durée de l'essai du bilan énergie à l'instant t.

$$U_{ech} = H_s - H_e + Q_{pertes} \quad (4-37)$$

Où Q_{pertes} représentent l'intégrale des pertes thermiques tout au long de l'essai.

Calcul de l'enthalpie en entrée, H_e

L'enthalpie en entrée du réacteur se résume à l'enthalpie apportée par l'eau liquide et par l'argon de balayage.

$$H_e = n_{Ar,e} h_{Ar,e}^V + n_{H_2O,e} h_{H_2O,e}^L \quad (4-38)$$

Calcul de l'énergie interne totale initiale du système, U_{ech}

L'énergie interne totale initiale du système sera assimilée à son enthalpie (les variations du produit pV sont négligées). Comme exposé lors de l'établissement des bilans matière, l'échantillon initial est supposé être composé uniquement de sodium et d'hydroxyde de sodium hydraté, produit à la suite de la réaction du sodium avec l'humidité de l'air lors des opérations de pesée et de mise en place de l'échantillon dans le réacteur.

$$U_{ech} = H_{ech} = n_{Na}^0 h_{Na}^{0s} + n_{(NaOH,H_2O)}^0 h_{(NaOH,H_2O)}^{0s} \quad (4-39)$$

Calcul de l'enthalpie en sortie

$$H_s = n_s^V h_s^V + n_s^L h_s^L \quad (4-40)$$

Avec pour le calcul de l'enthalpie molaire de l'effluent gazeux :

$$h_s^V(T, \mathbf{y}) = y_{Ar,s} h_{Ar,s}^V + y_{H_2,s} h_{H_2,s}^V + y_{H_2O,s} h_{H_2O,s}^V \quad (4-41)$$

Le système faisant intervenir des réactions chimiques, les enthalpies des constituants sont calculées en prenant en compte l'enthalpie de formation état standard corps pur à 25°C et 1 bar. Ce terme représente l'enthalpie de la réaction de formation du constituant i pur à 25 °C et 1 bar à partir des éléments simples pris dans leur état de référence. L'enthalpie de formation des éléments simples Ar, H₂ et Na est ainsi nulle. Pour l'eau l'état standard est le gaz parfait à 25 °C, 1 bar ; pour la soude, l'état

cristal à 25 °C. Pour l'hydrate d'hydroxyde de sodium, l'enthalpie de formation est supposée égale à la somme de l'enthalpie de formation de l'hydroxyde de sodium à l'état cristal et de l'enthalpie standard de formation de l'eau état liquide à 25 °C et 1 bar.

$$\Delta h_{f(NaOH,H_2O)}^{0s} = \Delta h_{fNaOH}^{0s} + \Delta h_{fH_2O}^{0L} \quad (4-42)$$

L'enthalpie molaire de l'effluent liquide, la solution aqueuse de soude, est calculée par l'expression suivante :

$$h_s^L(T, \mathbf{x}) = x_{H_2O} h_{H_2O}^{0L}(0^\circ C) + x_{NaOH} \Delta H_{NaOH}^\infty(20^\circ C) + h_{NaOH}^{aq}(T, \mathbf{x}) \quad (4-43)$$

avec $h_{NaOH}^{aq}(T, \mathbf{x})$ l'enthalpie d'une solution de soude calculée à partir de la corrélation établie par Olsson et al. [42]. À cette enthalpie doivent être ajoutées les enthalpies prises comme origines dans l'article, à savoir l'enthalpie de l'eau liquide à 0 °C et l'enthalpie d'une solution de soude à dilution infinie à 20°C.

Les pertes énergétiques sont imputées aux transferts thermiques aux parois et à l'inertie thermique de la grille de maintien du sodium.

Conclusion



À partir de la description phénoménologique détaillée au chapitre 3, un dispositif expérimental a été conçu afin d'étudier la répartition du tritium lors d'une opération d'hydrolyse de sodium. Ce dispositif a été réalisé en respectant les mesures de sécurité propres à la réalisation d'une hydrolyse de sodium (mesures de sécurité en cas de surpression, prise en compte du risque lié à la production d'hydrogène, résistance à la corrosion). L'ensemble du procédé est équipé d'instruments de mesures permettant d'une part un contrôle et un suivi continu de la réaction et d'autre part une étude approfondie des mécanismes mis en jeu lors d'une telle opération d'hydrolyse.

Ce chapitre détaille également l'exploitation faite à partir des mesures réalisées. L'ensemble des données acquises va permettre d'étudier l'influence de paramètres tels que les débits d'eau, d'argon, les masses initiales des échantillons et leurs activités sur la répartition du tritium dans les effluents générés par l'hydrolyse.

Afin de s'assurer de la fiabilité des mesures effectuées, les équipements et techniques utilisées sont qualifiés dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Qualification des moyens expérimentaux

Afin de s'assurer de la qualité des résultats obtenus lors des essais, et renforcer ainsi les conclusions apportées à la suite de leur interprétation, les différentes techniques expérimentales mises en œuvre lors des essais pouvant conduire à des incertitudes de mesure sont qualifiées dans ce chapitre. Les calculs théoriques établis au chapitre précédent pour effectuer les bilans matière et énergie sont également vérifiés en les appliquant à trois essais spécifiques.

Qualification du dispositif de piégeage du tritium

1

Le système permettant de retenir le tritium est constitué de trois barboteurs amont permettant le piégeage de l'eau tritiée, d'un four à oxydation par CuO pour convertir le HT en HTO, et de deux barboteurs aval pour retenir le HT oxydé en HTO. Ce dispositif de piégeage a été largement utilisé dans de nombreuses études nécessitant d'analyser la teneur en tritium dans un gaz, avec distinction entre les formes HT et HTO [78], [79], [80].

Les efficacités de piégeage des barboteurs, ainsi que celle de l'oxydation chimique ont été testées afin de s'assurer que l'intégralité du tritium soit bien piégée.

1 Evaluation de l'efficacité du dispositif de piégeage du tritium du dispositif expérimental

Chapitre 5

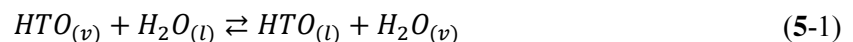
Ce paragraphe vise à quantifier les éventuelles pertes de tritium sur le dispositif expérimental :

- ➔ soit dues à une inefficacité de son piégeage dans les barboteurs,
- ➔ soit dues à des rétentions involontaires de tritium dans des parties du dispositif expérimental.

Ces différents points sont étudiés successivement par la suite.

1.1 Efficacité des barboteurs

Le piégeage du tritium dans les barboteurs repose sur la réaction d'échange isotopique HTO/H₂O suivante :



On s'intéresse dans cette partie à calculer l'efficacité des barboteurs utilisés.

Soit ε , le facteur d'efficacité d'un barboteur défini par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{\text{quantité de } ^3\text{H piégé}}{\text{quantité de } ^3\text{H entrant}} \quad (5-2)$$

Définissons également le facteur d'efficacité global, pour une chaîne de plusieurs barboteurs, comme :

$$\varepsilon_{global} = \frac{\text{quantité totale de } ^3\text{H piégé}}{\text{quantité de } ^3\text{H entrant}} \tag{5-3}$$

Dans le cadre de cette étude, la configuration retenue pour le piégeage de l'eau tritiée est représentée sur la Figure 5-1.

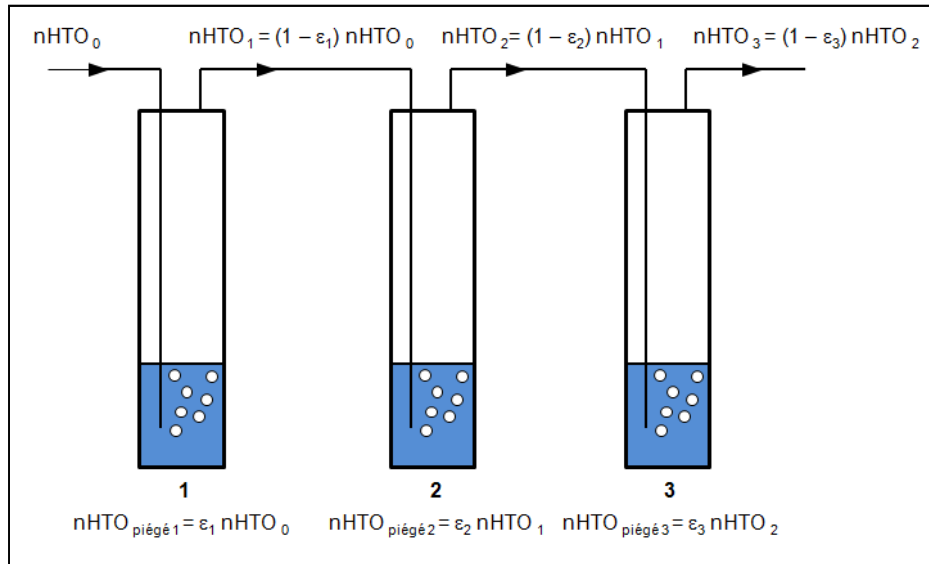


Figure 5-1 : Représentation de la chaîne de barboteurs en amont du four à oxydation.

Chacun des barboteurs utilisés est rempli de 50 g d'eau pesés précisément. L'étanchéité de l'intégralité des connexions est vérifiée avant chaque essai.

Les facteurs d'efficacité déterminés expérimentalement pour la chaîne de trois barboteurs en amont du four et pour la chaîne de deux barboteurs en aval du four sont présentés dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Efficacité des barboteurs.

#Essai	Barboteur 1 [dpm]	ε_1	Barboteur 2 [dpm]	ε_2	Barboteur 3 [dpm]	ε_3	$\varepsilon_{\text{global}}$ avant four	Barboteur 4 [dpm]	ε_4	Barboteur 5 [dpm]	ε_5	$\varepsilon_{\text{global}}$ après four
E1	116	1,00	0*	/	0*	/	1,000	434	0,99	3*	0,81	0,998
E1.5	218	0,99	3*	1,00	0*	/	1,000	317	0,96	11*	0,76	0,990
E2	105	0,91	10	1,00	0*	/	1,000	152	0,89	11*	0,60	0,957
E2.5	143	0,91	14	1,00	0*	/	1,000	286	0,88	30	0,74	0,968
E3	209	0,98	5*	1,00	0*	/	1,000	368	0,86	47	0,79	0,970
E3.5	141	1,00	0*	/	0*	/	1,000	321	1,00	0*	/	1,000
E4	228	0,91	19	0,90	2*	0,90	0,999	463	0,88	54	0,82	0,978
E4.5	181	0,93	13	1,00	0*	/	1,000	705	0,89	75	0,88	0,987
E5	418	0,96	19	1,00	0*	/	1,000	359	0,92	24	0,78	0,983
E5.5	193	0,96	9*	1,00	0*	/	1,000	255	0,90	20	0,72	0,972
E6	517	0,93	22	0,57	11*	0,67	0,990	822	0,93	59	0,89	0,992
E7	923	0,91	88	1,00	/	/	1,000	2186	0,92	193	0,96	0,996
E7bis	1200	0,91	86	0,77	21	0,80	0,996	3156	0,90	323	0,97	0,997
E8	226	0,97	7*	1,00	0*	/	1,000	1152	0,94	67	0,92	0,995
E9	73	1,00	0*	/	0*	/	1,000	126	1,00	0*	/	1,000

* valeurs inférieures à la limite de détection

Pour l'ensemble des essais :

- en amont du four à oxydation, le nombre de barboteurs est de 3 (sauf pour E7, où la chaîne de piégeage était composée de deux barboteurs et un condenseur) : le facteur d'efficacité global est compris entre 99,0 % et 100 %.

La quantité de tritium sous forme HTO(v) qui n'est pas piégée correspond donc au maximum à 1 % du tritium sous forme HTO, soit 6 dpm pour l'essai le plus pénalisant, inférieur à la limite de détection de 12 dpm.

- En aval du four à oxydation, le nombre de barboteurs est de 2 : le facteur d'efficacité global est compris entre 95,7 % et 100 %

La quantité de tritium sous forme HT qui n'est pas piégée correspond donc au maximum à 4,3 % du tritium sous forme HT, soit 7,2 dpm pour l'essai le plus pénalisant, inférieur à la limite de détection de 12 dpm.

Ces efficacités de piégeage sont cohérentes avec les valeurs fournies dans la littérature, données entre 95 % et 100 % pour des barboteurs remplis de 50 g d'eau et traversés par des débits de gaz compris entre 0,5 et 10 l/min [81].

En complément, pour s'assurer que la quantité de tritium dans la fraction vapeur en sortie du dernier barboteur est négligeable, un essai a été réalisé. En effet, le gaz sortant de chaque étage de barboteur contient une fraction d'eau vapeur dont la proportion est, au maximum, celle donnée par l'équilibre L/V à la température ambiante.

Cet essai (E7) a consisté à interposer un piège froid (condenseur) entre le deuxième barboteur et le four. Ce dispositif était maintenu à une température de l'ordre de -78 °C par un bain de carboglace. L'objectif était d'abaisser suffisamment la température pour condenser la fraction d'eau vapeur contenue dans le gaz de balayage.

Une quantité d'eau de 4 grammes a été récupérée dans ce piège froid ; aucune activité n'a été décelée dans l'eau récupérée (du fait de l'incertitude sur la scintillation, cela représente une activité inférieure à 0,2 Bq).

L'ensemble de ces tests indique que le dispositif de piégeage utilisé est de bonne qualité : la quantité d'eau tritiée qui ne serait pas retenue dans les barboteurs est négligeable pour nos essais.

1.2 Rétention de tritium dans l'ensemble du dispositif expérimental

Afin de s'assurer qu'au cours d'un essai, aucune quantité de tritium ne puisse être retenue dans les lignes du circuit, dans l'hygromètre ou dans le four à oxydation chimique, des balayages de l'intégralité du montage, par de l'argon sec, ont été réalisés après les hydrolyses. Ces opérations

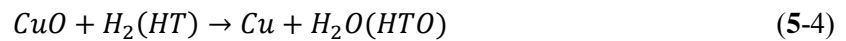
duraient en moyenne 30 min, à un débit d'argon de 1 l/min. Un barboteur de 50 ml était placé après le four. Aucune activité n'a été relevée dans celui-ci.

Il a donc été démontré qu'en fin d'essai, l'intégralité du tritium est collectée dans l'effluent liquide généré par l'hydrolyse et dans les barboteurs.

Une attention toute particulière a également été portée au nettoyage des équipements du dispositif expérimental entre chaque essai, et plus particulièrement le réacteur en verre ainsi que les barboteurs.

2 Efficacité du four à oxydation chimique

Après avoir traversé les trois barboteurs en sortie du dispositif expérimental, l'effluent gazeux est ensuite introduit dans un four à oxydation catalytique dans le but de convertir l'hydrogène H_2 et l'hydrogène tritié HT respectivement en H_2O et HTO. Cette réaction chimique repose sur l'équation suivante.



Cette réaction d'oxydation est auto-catalysée par le cuivre formé et favorisée en absence d'oxygène [72], [73]. Il ressort des études de Bond et al. [82], [83], Pease et al. [73], Larson et al. [84] et Hasegawa et al. [85] que la réaction requiert une période d'induction, dont la durée diminue avec la température. Il a été montré dans [85] qu'à partir de 280 °C, ce temps de latence devient négligeable. Selon [73], la présence de vapeur d'eau dans le flux d'alimentation du lit fixe inhibe considérablement la réaction aux alentours de 150 °C, mais cet effet devient difficilement observable à partir de 200 °C. Aussi, des taux de conversion de 100 % ont été obtenus au cours d'études précédentes pour des températures de l'ordre de 430 °C [78]. Pour toutes ces considérations, la température du four dans notre étude est maintenue à 450 °C.

Le tube est rempli de granules de CuO sur une longueur d'environ 20 cm. En fin d'expérience il a pu être constaté la transformation du CuO en Cu sur les 5 premiers centimètres seulement, et cela quelques soient les débits de traitement et d'argon de balayage (cf. Figure 5-2). Ces résultats démontrent une conversion totale de H_2 et HT en H_2O et HTO dans notre dispositif.

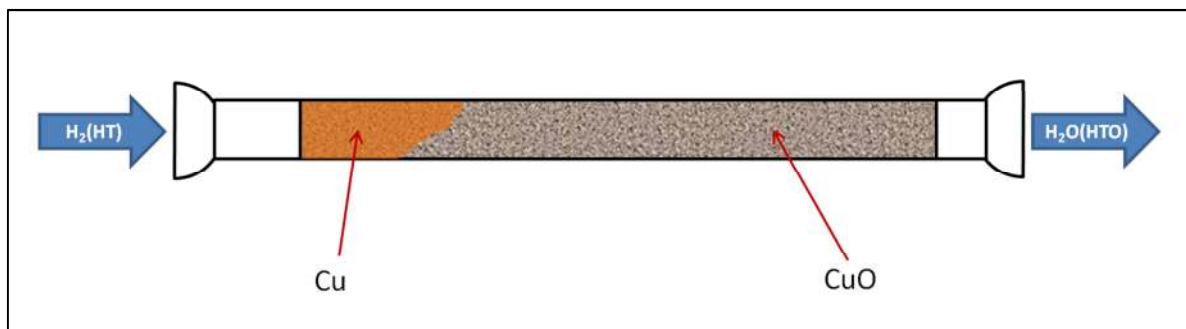


Figure 5-2 : Représentation de la réduction du CuO en Cu dans le four à la fin d'un essai.

Qualification de l'opération de distillation

2

Après hydrolyse, la soude cristallisée au fond du réacteur est dissoute et diluée dans un volume de 200 ml. 50 ml sont prélevés pour dosages ultérieurs. Les 150 ml restant sont acidifiés avec de l'acide chlorhydrique à 37 %, et volumés à 200 ml. L'acidification permet de neutraliser la soude par formation de chlorure de sodium selon la réaction :



La solution obtenue ne peut être directement analysée par scintillation liquide, la présence de sel dans la solution pouvant créer des interactions avec le liquide scintillant altérant la qualité de la mesure. La solution est donc distillée, d'une part, pour retenir le chlorure de sodium dans le résidu et éviter toute interaction de celui-ci avec le liquide scintillant, et d'autre part, pour éliminer la présence éventuelle d'autres radioéléments émetteurs β^- qui interfèreraient avec le dosage du tritium.

Pour réaliser l'opération de distillation, 100 ml de la solution sont versés dans un ballon en pyrex, posé sur un chauffe-ballon électrique d'une puissance de 150 W. Les vapeurs sont condensées dans un réfrigérant de Liebig. Le distillat est récupéré dans un bécher. L'ensemble de l'appareillage est présenté en Figure 5-3.

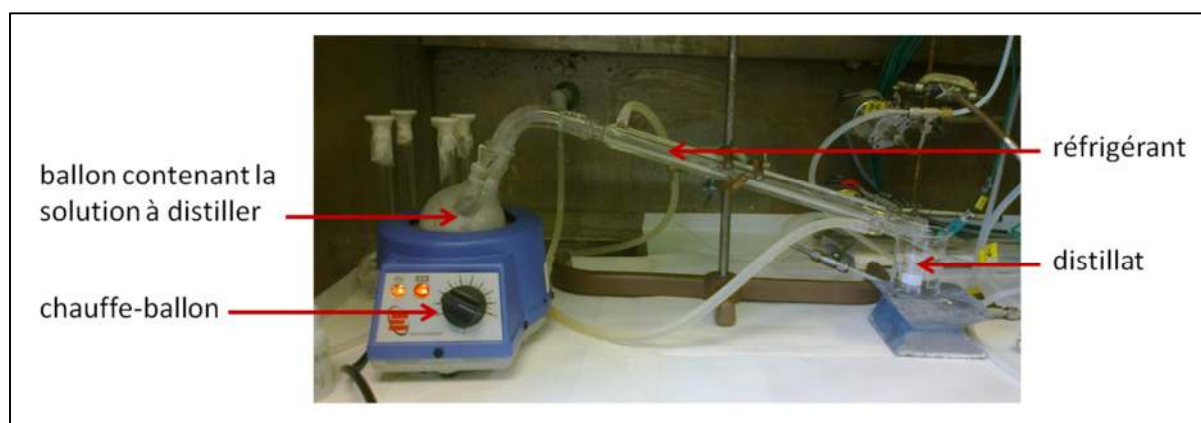


Figure 5-3 : Dispositif de distillation.

Toutes les connexions entre les différentes pièces de verrerie sont étanches. Afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de source de perte de matière liée à une inefficacité de la condensation des vapeurs, un bilan de masse a été effectué sur cette opération de distillation. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2 : Bilan de masse sur l'opération de distillation.

Masse de solution dans le ballon à l'instant initial [g]	Masse de solution dans le ballon à l'instant final [g]	Masse de distillat à l'instant final [g]	Pertes [g] (% du distillat)
103,1	79,4	23,4	0,3 (1,3 %)

L'opération de distillation a été arrêtée au bout d'1h13min. La différence de masse entre la masse de solution initialement placée dans le ballon et la masse de solution finale ajoutée à celle du distillat est de 0,3 g, soit 1,3 % du distillat retenu. Cette quantité est très faible et correspond probablement aux quelques gouttes restées dans le réfrigérant et n'ayant pas pu être pesées. Ce résultat est en accord avec les essais réalisés par Atkinson et al. [86] avec le même dispositif pour lesquels les pertes relatives ont été calculées à des valeurs inférieures à 2 %.

Les premières gouttes de distillat, contenant l'excès de HCl, sont rejetées. Le distillat n'est prélevé pour analyse par scintillation liquide qu'à partir du moment où son pH est neutre (contrôlé à la sortie du réfrigérant par papier pH).

Les isotopes plus légers d'un élément ont généralement une pression de vapeur plus élevée que leurs isotopes lourds. Pour l'eau, HTO est suspecté avoir un point d'ébullition légèrement plus haut et s'évaporer à une vitesse plus lente que H₂O. Cet effet isotopique sur la pression de vapeur peut être quantifié par un facteur de séparation α , défini par la relation suivante :

$$\alpha \approx \frac{p_{H_2O}}{p_{HTO}} \quad (6-6)$$

où p_{H_2O} et p_{HTO} sont les pressions de vapeur des substances pures H₂O et HTO.

D'après [87], quand HTO est présent sous forme de traces seulement, α peut être approximé par la relation :

$$\alpha \approx \frac{A_{HTO}^L}{A_{HTO}^V} \quad (6-7)$$

où A_{HTO}^L et A_{HTO}^V sont les activités en tritium respectivement dans la phase liquide et dans la phase vapeur, soit, dans cette étude, les activités en tritium respectivement dans le ballon et dans le distillat.

Les variations de α au cours de la distillation ont été étudiées dans [86]. Elles sont négligeables, sauf en début (environ durant la production des 10 premiers millilitres de distillat) et en fin d'opération.

Atkinson et al. [86] ont également étudié l'influence de la puissance fournie au système à distiller sur le facteur de séparation α . Ils ont mesuré des valeurs de α de 1,04 pour une puissance fournie de 100 W, 1,05 pour 60 W et 1,07 pour 50 W. Plus la puissance fournie est élevée, plus α est faible. Le

chauffe-ballon utilisé dans notre étude délivre une puissance de 150 W, α devrait alors se rapprocher de 1.

Ces considérations justifient l'approximation faite au cours de cette opération de distillation, à savoir que la concentration en tritium mesurée dans 10 ml de distillat prélevés en cours d'opération (après avoir écarté les premiers 10 ml environ) est représentative de la concentration globale dans la solution à distiller.

L'ensemble de ces résultats permettent de conclure sur la bonne efficacité de l'opération de distillation. Aucune perte de tritium ne semble être faite au cours de cette opération.

Étude des thermocouples

3

Au cours de certains essais, notamment ceux réalisés avec des débits d'eau supérieurs à 5 ml/h, les températures indiquées par les thermocouples placés à l'intérieur des échantillons de sodium peuvent être supérieures à la température de fusion du sodium de 97,8 °C. Cependant, aucune fusion massive des échantillons n'a été observée. Les thermocouples étant insérés dans les échantillons par le haut pour la plupart des essais, ceux-ci traversent la solution de soude et la couche d'hydroxyde de sodium hydratée avant de pénétrer dans le sodium. Une étude du phénomène de conduction dans les thermocouples a donc été réalisée afin de savoir précisément à quel élément associer les mesures effectuées (hydroxyde de sodium ou sodium).

Les thermocouples utilisés sont des thermocouples de type K (Chromel/Alumel) de 0,5 mm de diamètre, utilisables pour des températures maximales de 700 °C. Leurs gaines sont en Inconel 600, matériau très conducteur de chaleur ($k = 14,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 23 °C). La température est mesurée au point de soudure chaude, à l'extrémité du thermocouple.

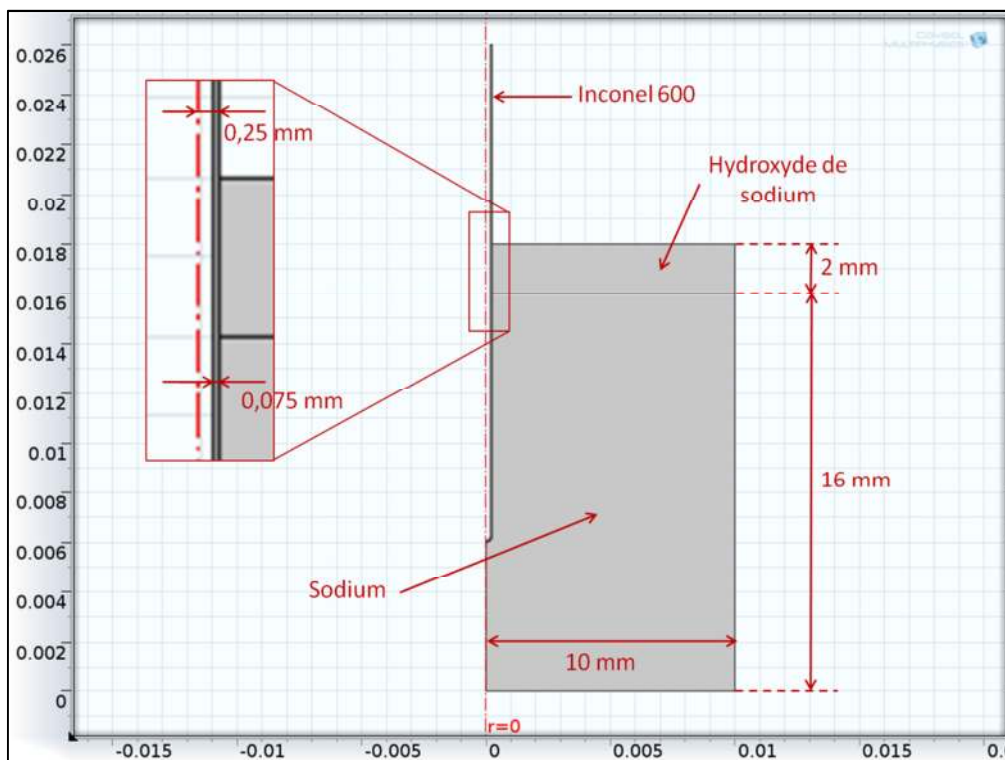


Figure 5-4 : Géométrie utilisée pour modéliser la conduction dans le thermocouple.

Afin de simuler le phénomène de conduction dans un thermocouple traversant la couche d'hydroxyde de sodium hydraté solide avant de pénétrer dans le sodium, la modélisation présentée en Figure 5-4 a été réalisée à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics® Version 4.3. Elle représente un échantillon de sodium cylindrique, de 20 mm de diamètre et 16 mm de hauteur, au-dessus duquel est modélisée

une couche d'hydroxyde de sodium 2 mm d'épaisseur. Un thermocouple, modélisé par sa gaine, traverse la couche d'hydroxyde de sodium et pénètre le sodium, au centre du cylindre, sur une hauteur de 10 mm. Le maillage utilisé comprend 3842 éléments triangulaires et est représenté en Figure 5-5.

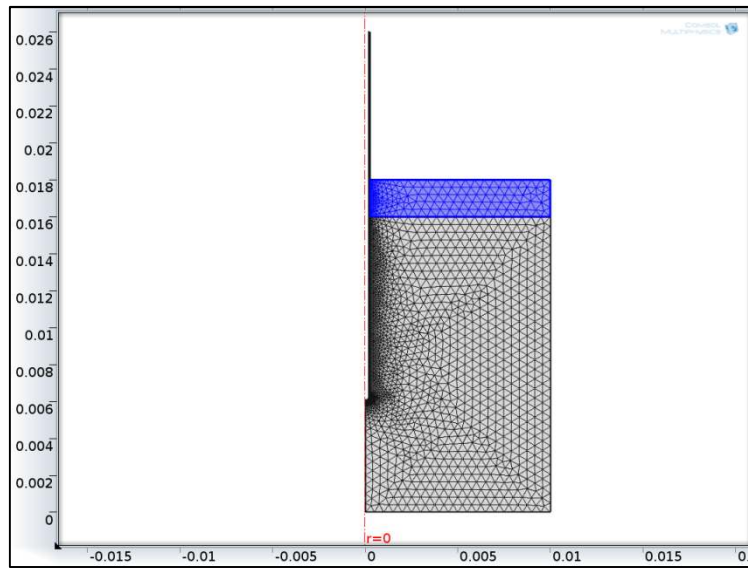


Figure 5-5 : Maillage du système Eau-Sodium-Thermocouple (3842 éléments).

Les propriétés physiques utilisées pour les différents matériaux sont présentées dans le Tableau 5-3.

Tableau 5-3 : Propriétés physiques des matériaux utilisées pour simuler la conduction dans le thermocouple.

	C_p [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]	Masse volumique ρ [$kg.m^{-3}$]	Conductivité thermique k [$W.m^{-1}.K^{-1}$]
Inconel 600 (à 23 °C)	444	8470	14,8
NaOH (solide) (à 20 °C)	1492	2130	1,6
Sodium (solide)	$1000 \times (1,2 + 6,5 \cdot 10^{-4} \times T[°C] + 1,05 \cdot 10^{-5} \times T^2)$	$972,5 - 0,2011 \times T[°C] - 0,00015 \times T^2$	$135,6 - 0,0005 \times T[°C]$
Sodium (liquide)	$1000 \times (1,436 - 5,8 \cdot 10^{-4} \times T[°C] + 4,6 \cdot 10^{-7} \times T^2)$	$1037,1 - 0,268 \times T[K]$	$91,8 - 0,0005 \times T[°C]$

Afin de simuler la réaction chimique entre le sodium et l'eau, une puissance de 5 W est imposée à l'interface entre NaOH, H₂O et le sodium ; une telle puissance est représentative d'un débit d'eau « réactive » de 2 ml/h. La fusion du sodium est prise en compte de la même manière que décrite au chapitre 3 de ce manuscrit. La conduction dans le thermocouple, dans l'hydroxyde de sodium hydraté et dans le sodium est modélisée en transitoire sur une période de 100 secondes. La Figure 5-6 présente les températures dans le système au bout de 10, 30, 60 et 100 secondes.

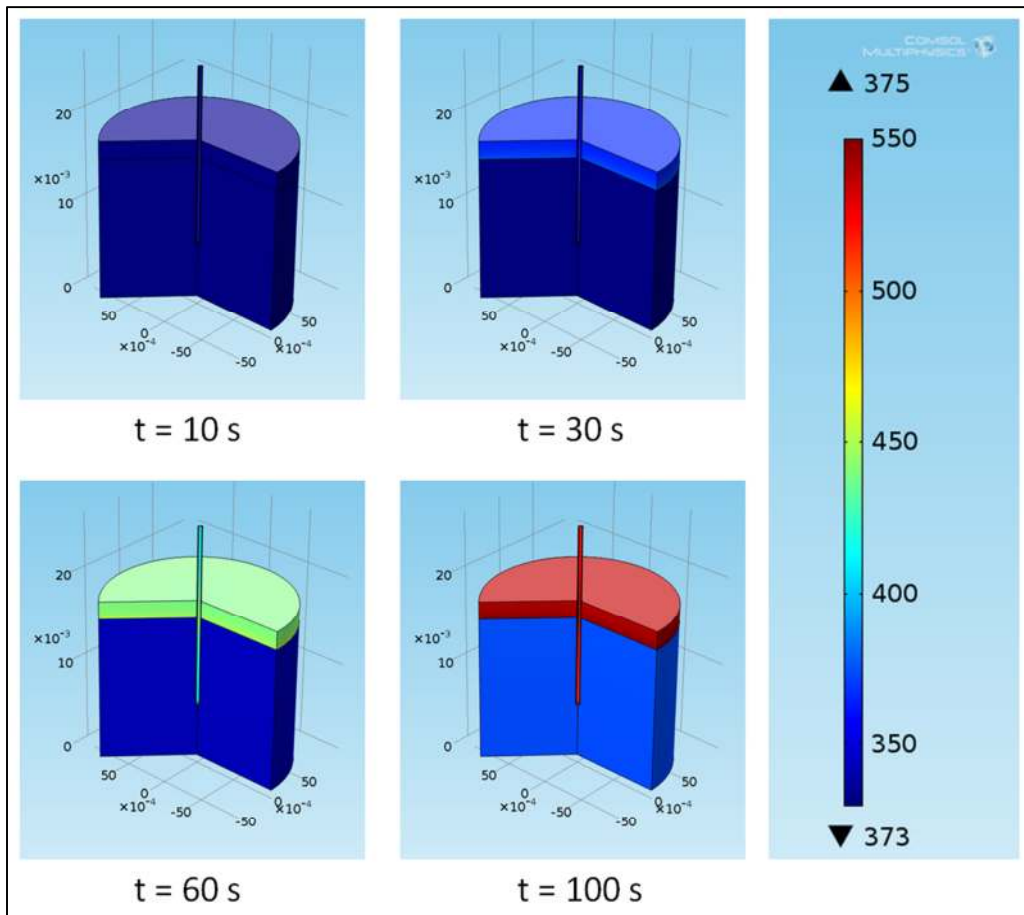


Figure 5-6 : Résultat de simulation des transferts thermiques par conduction dans le système hydroxyde de sodium-sodium-thermocouple.

Les résultats quantitatifs présentés en Figure 5-6 mettent en évidence un échauffement plus important de la couche d'hydroxyde de sodium (représentée en rouge à $t = 100\text{ s}$). La chaleur dans cette couche solide se transmet par conduction à l'intérieur de la gaine du thermocouple, jusqu'à son extrémité (point de mesure). La température à l'extrémité du thermocouple n'est donc pas représentative de celle dans le sodium qui l'entoure, mais, dans ce cas, de la température atteinte dans la couche d'hydroxyde de sodium solide.

La Figure 5-7 représente l'évolution des températures sur toute la durée de la simulation. L'évolution de la température à l'extrémité du thermocouple suit celle de la température la plus élevée, à l'interface entre le sodium et l'hydroxyde de sodium. Les températures et les écarts entre celles-ci sont dépendantes des conditions de simulation, définies dans ce cas uniquement pour mettre en évidence l'importance du phénomène de conduction dans la gaine du thermocouple.

Les températures supérieures à la température de fusion du sodium, observées au cours de certains essais, semblent être associées à la température la plus élevée au sein des différents milieux traversés par le thermocouple (sodium liquide, hydroxyde de sodium solide, solution aqueuse de soude). Cette

considération sera prise en compte pour l'exploitation des données fournies par les thermocouples et présentées au chapitre 6 de ce manuscrit.

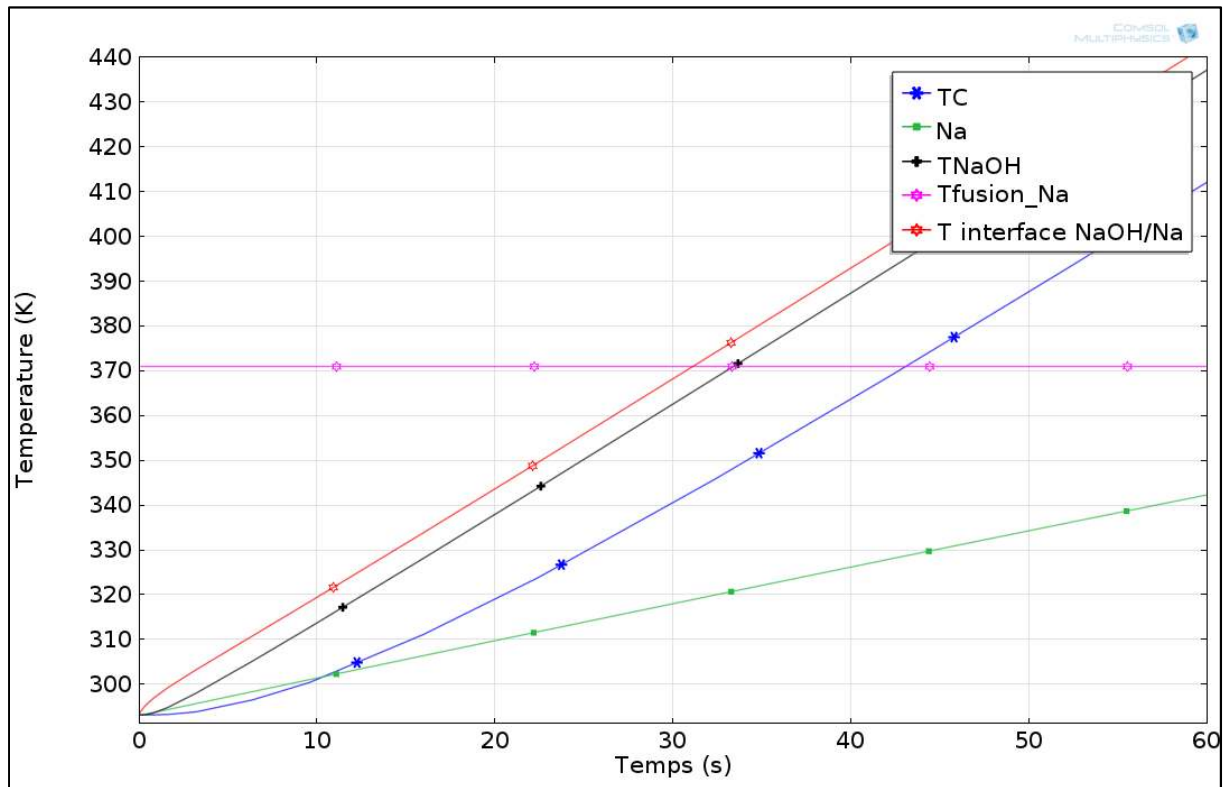


Figure 5-7 : Évolution des températures à l'extrémité du thermocouple (TC), sur le dessous de l'amas de sodium (Na), en surface supérieure de la couche d'hydroxyde de sodium (T NaOH) et à l'interface entre l'hydroxyde de sodium et le sodium (T interface NaOH/Na).

Validation des bilans matière et énergie

4

Afin de valider la justesse des bilans matière et énergie effectués sur chaque essai, trois essais spécifiques ont été réalisés.

Les compositions initiales des échantillons à hydrolyser sont connues afin de valider les bilans matière.

Des modifications sur l'équipement ont été effectuées afin de justifier les pertes importantes calculées par le bilan énergie (réacteur calorifugé et utilisation d'une grille de maintien du sodium en céramique).

1 Présentation des essais de validation

Les trois essais de validation, V1, V2 et V3, ont été réalisés sur des échantillons de compositions en sodium et hydrure de sodium connues. La connaissance exacte des quantités de matière initialement présentes dans l'échantillon avant hydrolyse permet de s'affranchir de l'incertitude importante liée à leurs mesures dans les autres essais pour ainsi vérifier que toute la matière introduite dans le système est retrouvée en sortie.

D'un point de vue énergétique, des pertes importantes, de l'ordre de 50 % de l'énergie générée par les réactions, ont été mesurées pour la totalité des essais. Ces essais de validation ont également été étudiés dans le but de justifier l'existence de ces pertes calculées :

Le premier essai V1 a été réalisé dans des conditions standards, similaires aux essais de l'étude paramétrique. La différence sur cet essai réside dans la composition initiale de l'échantillon utilisé, soit un mélange de sodium et d'hydrure de sodium.

L'essai V2 a été réalisé sur un échantillon de sodium pur. Pour cet essai, le réacteur en verre était enfermé dans une boîte calorifugée. L'intérêt de cet essai est de pouvoir quantifier les pertes thermiques aux parois du réacteur.

L'essai V3 a été réalisé sur un échantillon de sodium pur et dans un réacteur également calorifugé. La grille de maintien du sodium, habituellement en acier, a été remplacée pour cet essai par une grille en céramique MACOR. L'intérêt de cet essai est d'évaluer, en comparaison avec l'essai V2, les pertes thermiques liées à l'inertie thermique de la grille.

Le réacteur calorifugé et les grilles de maintien, en acier et céramique, sont présentés en Figure 5-8.

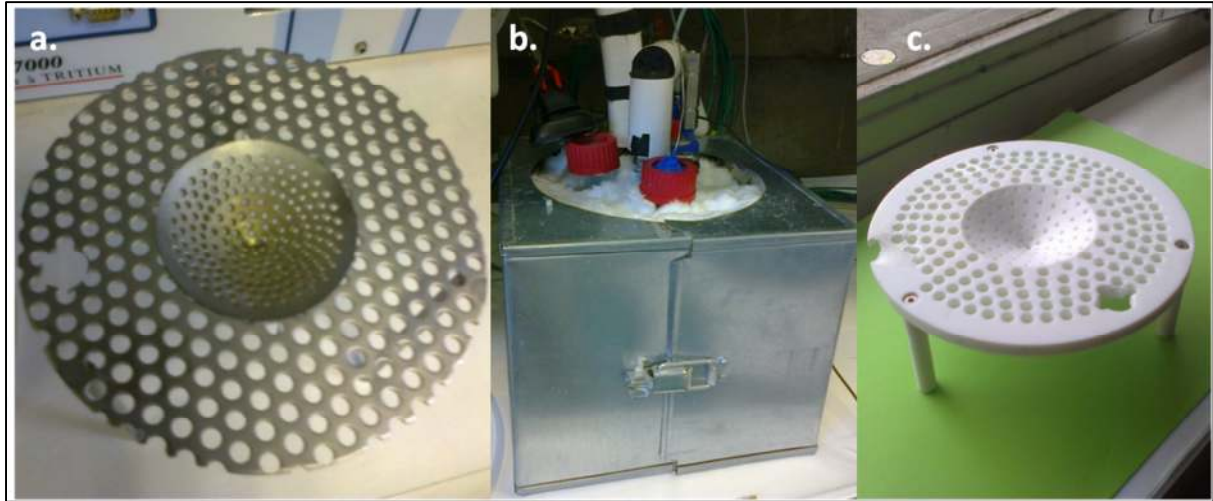


Figure 5-8 : a. Grille en acier. b. Réacteur calorifugé. c. Grille en céramique.

Les paramètres utilisés pour les essais de validation sont présentés dans le Tableau 5-4. Les paramètres de tous les essais réalisés sont synthétisés en **Annexe C**.

Tableau 5-4 : Paramètres utilisés pour les essais de validation V1, V2 et V3.

# Essai	$Q_{Ar,e}$ [l/min]	$Q_{H_2O,e}$ [ml/h]	$m_{éch}^0$ [g]	Grille	Calorifuge
V1	2,32	8	3,52 (Na) + 0,50 (NaH)	Acier	Non
V2	3,00	10	4,22 (Na)	Acier	Oui
V3	2,25	8	4,07 (Na)	Céramique	Oui

2 Validation des bilans matière

L'échantillon utilisé pour l'essai V1 était initialement composé de sodium et d'hydrure de sodium. Les échantillons ayant été préparés et stockés sous argon avant hydrolyse, la quantité initiale d'hydroxyde de sodium monohydraté pour chacun d'eux est supposée nulle.

Les réactions chimiques mises en jeu sont :



Les équations de bilans matière utilisées sont :

- Bilan matière global :

$$m_{H_2O,e} + m_{éch} = m_{H_2} + m_{H_2O,v} + m_{NaOH} + m_{H_2O,d} \quad (4-31)$$

- Bilan matière sur l'eau :

$$n_{H_2O,e} = n_{H_2O,v} + n_{H_2O,d} + \xi_1 + \xi_2 \quad (5-8)$$

- Bilan matière sur l'hydrogène :

$$n_{H_2} = \frac{1}{2}\xi_1 + \xi_2 \quad (5-9)$$

- Bilan matière sur la soude :

$$n_{NaOH} = \xi_1 + \xi_2 \quad (5-10)$$

Avec ξ_1 l'avancement de la réaction entre le sodium et l'eau (2-17), égal au nombre de moles de sodium ayant réagi.

$$\xi_1 = n_{Na}^0 \quad (5-11)$$

Avec ξ_2 l'avancement de la réaction entre l'hydruure de sodium et l'eau (2-18), égal au nombre de moles d'hydruure de sodium ayant réagi.

$$\xi_2 = n_{NaH}^0 \quad (5-12)$$

Les résultats des bilans matière sont présentés dans le Tableau 5-5. Les écarts relatifs présentés sont calculés d'après la relation suivante :

$$\text{Écart relatif [\%]} = 100 \times \frac{(\text{sorties} + \text{consommation}) - (\text{entrées} + \text{production})}{(\text{entrées} + \text{production})} \quad (5-13)$$

Tableau 5-5 : Validation des bilans matières.

		Entrées + Production	Sorties + Consommation	Écart relatif [%]
V1	Bilan global [g]	14,239 ± 0,034	13,93 ± 0,67	-2,2 ± 4,9
	Bilan H ₂ O [mol]	0,568 ± 0,001	0,564 ± 0,029	-0,7 ± 5,3
	Bilan H ₂ [mol]	0,097 ± 0,001	0,088 ± 0,001	-9,7 ± 1,2
	Bilan NaOH [mol]	0,174 ± 0,001	0,169 ± 0,004	-3,1 ± 2,8
V2	Bilan global [g]	14,887 ± 0,024	14,09 ± 0,84	-5,3 ± 5,8
	Bilan H ₂ O [mol]	0,593 ± 0,001	0,524 ± 0,038	-11,6 ± 6,5
	Bilan H ₂ [mol]	0,092 ± 0,000	0,082 ± 0,001	-10,7 ± 0,9
	Bilan NaOH [mol]	0,183 ± 0,000	0,195 ± 0,004	6,3 ± 2,4
V3	Bilan global [g]	14,654 ± 0,024	13,40 ± 0,81	-8,6 ± 5,6
	Bilan H ₂ O [mol]	0,588 ± 0,001	0,536 ± 0,036	-8,9 ± 6,3
	Bilan H ₂ [mol]	0,089 ± 0,000	0,073 ± 0,001	-17,7 ± 0,9
	Bilan NaOH [mol]	0,177 ± 0,000	0,170 ± 0,004	-4,0 ± 2,5

Les bilans matière globaux bouclent à moins de 9 % d'écart.

La réconciliation des données permet d'ajuster ces valeurs dans la plage de l'incertitude de mesure associée afin de satisfaire parfaitement les bilans matière. Les données réconciliées pour ces essais sont présentées dans le Tableau 5-6 suivant.

Tableau 5-6 : Présentation des données réconciliées pour les essais V1, V2, V3.

		$n_{H_2O,e}$ [mol]	$n_{H_2O,v}$ [mol]	n_{H_2} [mol]	$n_{H_2O,d}$ [mol]	n_{NaOH} [mol]
V1	Valeurs brutes	0,568	0,059	0,088	0,331	0,169
	Valeurs réconciliées	0,568	0,060	0,098	0,333	0,175
V2	Valeurs brutes	0,593	0,131	0,082	0,210	0,195
	Valeurs réconciliées	0,593	0,162	0,092	0,247	0,183
V3	Valeurs brutes	0,588	0,109	0,073	0,249	0,170
	Valeurs réconciliées	0,588	0,131	0,089	0,279	0,177

3 Validation des bilans énergie

Les équations du bilan énergie, décrites au chapitre 4, sont rappelées ci-dessous. L'expression de l'énergie interne totale initiale du système a été modifiée pour prendre en compte la présence d'hydruure de sodium dans l'échantillon utilisé pour l'essai V1.

$$U_{ech} = H_s - H_e + Q_{pertes} \quad (4-37)$$

- Avec H_e , l'enthalpie en entrée :

$$H_e = n_{Ar,e} h_{Ar,e}^V + n_{H_2O,e} h_{H_2O,e}^L \quad (4-38)$$

- U_{ech} , l'énergie interne totale initiale du système assimilée à son enthalpie :

$$U_{ech} = H_{ech} = n_{Na}^0 h_{Na}^{0s} + n_{(NaH)}^0 h_{(NaH)}^{0s} \quad (5-14)$$

- H_s , l'enthalpie en sortie :

$$H_s = n_s^V h_s^V + n_s^L h_s^L \quad (4-40)$$

- Où l'enthalpie molaire de l'effluent gazeux est calculée par la relation suivante :

$$h_s^V(T, \mathbf{y}) = y_{Ar,s} h_{Ar,s}^V + y_{H_2,s} h_{H_2,s}^V + y_{H_2O,s} h_{H_2O,s}^V \quad (4-41)$$

- Et l'enthalpie molaire de l'effluent liquide, la solution aqueuse de soude, est calculée par la relation suivante :

$$h_s^L(T, \mathbf{x}) = x_{H_2O} h_{H_2O}^{0L}(0^\circ C) + x_{NaOH} \Delta H_{NaOH}^\infty(20^\circ C) + h_{NaOH}^{aq}(T, \mathbf{x}) \quad (4-43)$$

Les quantités molaires utilisées sont les valeurs réconciliées.

Les quantités d'énergie mises en jeu au cours des essais V1, V2 et V3 sont présentées dans le Tableau 5-7. Les pertes sont exprimées en pourcentages, relativement à l'énergie générée par les réactions. Les expressions suivantes sont utilisées :

$$Pertes [\%] = 100 \times \frac{Q_{pertes}}{\Delta H_{réactions}} \quad (5-15)$$

Avec $\Delta H_{réactions}$ l'énergie produite par les réactions d'hydrolyse du sodium, de l'hydruure de sodium et de dissolution de la soude.

$$\Delta H_{réactions} = n_{Na}^0 \times (-43\,823[\text{cal/mol}]) + n_{(NaH)}^0 \times (-29\,823[\text{cal/mol}]) \quad (5-16)$$

Les paramètres utilisés pour ces essais (débits d'eau et d'argon, compositions initiales des échantillons) sont présentés en partie **4.1** de ce chapitre, dans le Tableau 5-4.

Tableau 5-7 : Quantités d'énergie mises en jeu lors des essais V1, V2 et V3.

# Essai	$H_{Ar,e}$ [cal]	$H_{H_2O,e}$ [cal]	$H_{éch}^0$ [cal]	H_s^V [cal]	H_s^L [cal]	Q_{pertes} [cal]	$H_{réactions}$ [cal]	Pertes [%]
V1	-118	-38810	-293	-2346	-40289	-3706	-7363	50,3
V2	-56	-40496	0	-8590	-35221	-3259	-8037	40,5
V3	-91	-40172	0	-6941	-37087	-3766	-7761	48,5

La comparaison des essais V1 et V2 (réalisés tous les deux avec la grille en acier, essai V2 avec réacteur calorifugé), permet de mettre en évidence des pertes thermiques aux parois de l'ordre de **-450 cal**. L'isolation thermique du réacteur a permis d'abaisser les pertes de 50,3 % à 40,5 % de l'énergie produite.

La comparaison des essais V2 et V3 indique que l'utilisation de la grille en céramique augmente les pertes de **500 cal** environ. Pour conforter ces observations, une étude des transferts thermiques au sein des deux grilles a été réalisée.

Chaque grille a été modélisée, un échantillon de sodium cylindrique disposé au centre de chacune d'entre elle. Une température de 97,8 °C a été imposée dans l'échantillon. Les profils de températures au sein des grilles en régime stationnaire sont représentés en Figure 5-9 et Figure 5-10.

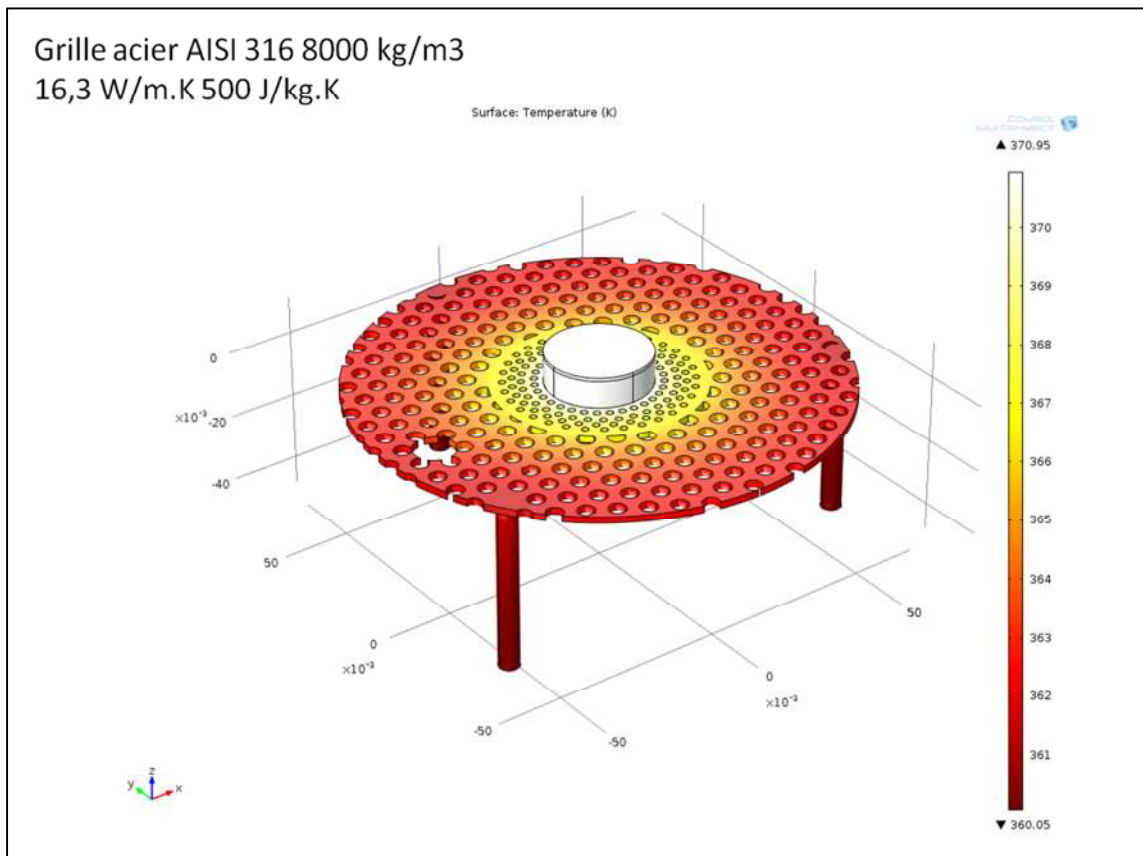


Figure 5-9 : Modélisation des transferts thermiques dans la grille en acier.

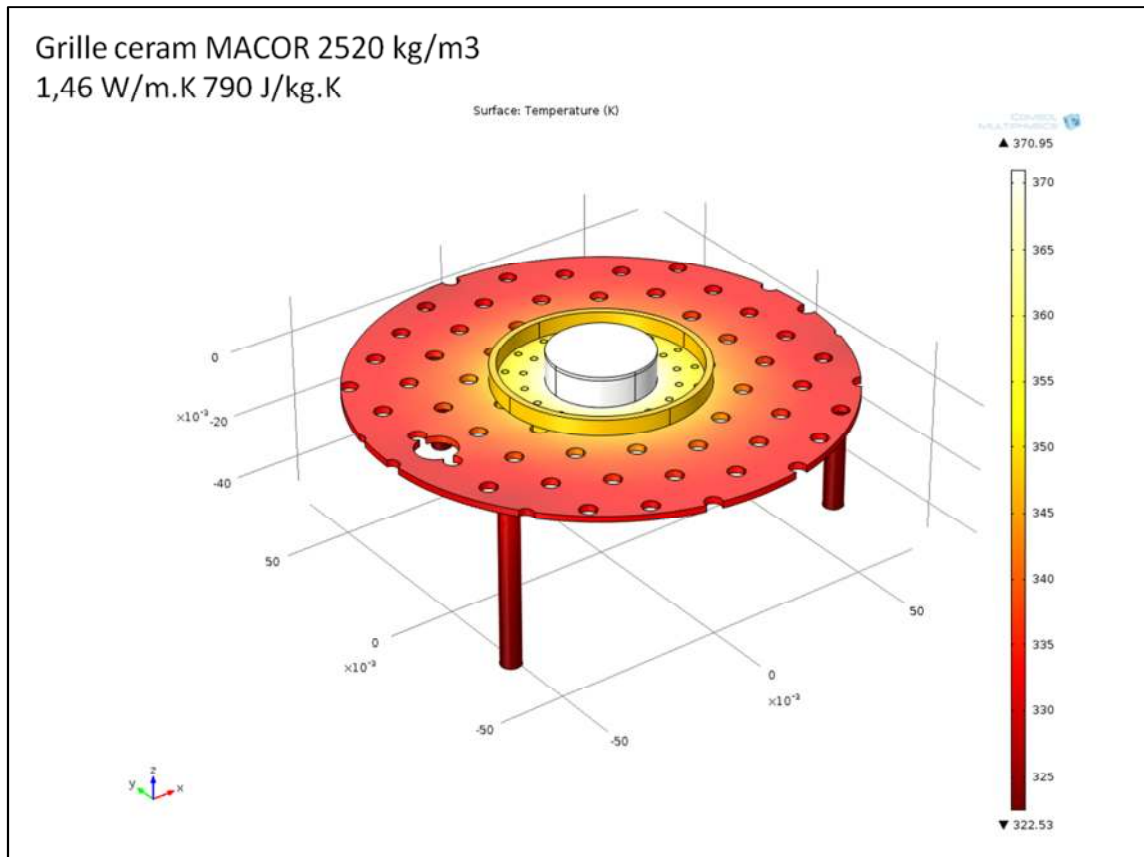


Figure 5-10 : Modélisation des transferts thermiques dans la grille en céramique.

Les caractéristiques des deux grilles et une estimation de l'énergie retenue dans chacune d'elle sont présentées dans le Tableau 5-8.

Tableau 5-8 : Estimation des pertes attribuées à l'inertie thermique des grilles.

Grille	ρ [kg.m ⁻³]	k [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	C_p [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	Masse [g]	Température initiale [°C]	Température finale moyenne [°C]	Énergie [cal]
Acier	8000	16,3	500	200	26	90	1534
MACOR	2520	1,46	790	222	26	72	1924

L'énergie retenue dans la grille en acier est estimée à **1500 cal** environ. L'énergie retenue dans la grille en céramique est estimée à **1900 cal** environ.

La différence d'énergie perdue estimée entre les deux grilles est d'environ 400 cal. Cette valeur est cohérente avec la différence de 500 cal entre les essais V2 et V3 calculée par le bilan énergie.

Sur les valeurs calculées des pertes thermiques, 500 cal sembleraient donc imputées aux pertes aux parois et 1500 ou 1900 cal seraient imputées à l'inertie thermique de la grille. Cela réduit les pertes inexplicées à -1706 cal pour l'essai V1, -1759 cal pour l'essai V2 et -1866 cal pour l'essai V3, soit respectivement pour chaque essai, 23,2 %, 21,9 % et 24,0 % des quantités d'énergie produites.

Ces quantités d'énergie perdue inexplicées pourraient être dues à un phénomène de condensation sur les parois, légèrement observé sur certains essais, et à une sous-estimation des pertes thermiques en parois du réacteur (l'isolation apportée par le calorifuge pouvant peut-être être améliorée).

Ces valeurs semblent toutefois acceptables pour l'exploitation des essais.

Conclusions



Les différentes opérations de qualification décrites dans ce chapitre ont permis de :

- Valider le dispositif de piégeage du tritium, en quantifiant les pertes liées au tritium non retenu dans les barboteurs à des valeurs inférieures à 1 %. L'efficacité de la conversion par oxydation chimique de HT en HTO a également été démontrée.
- Valider l'opération de distillation, excluant toute perte éventuelle de tritium durant cette opération.
- Valider les bilans matière sur des essais réalisés avec des échantillons de compositions connues. Les écarts calculés, inférieurs à 9 % sur le bilan massique global, sont révélateurs des incertitudes importantes associées à certaines mesures, telles que la quantité d'eau vaporisée ou la quantité d'hydrogène produite. La réconciliation des données permet de pallier ces écarts.
- Valider les bilans thermiques, en démontrant l'importance des pertes d'énergie aux parois du réacteur et d'accumulation d'énergie dans la grille de maintien du sodium. Les pertes restantes, évaluées à environ 20 % de l'énergie générée par les réactions, sont considérées acceptables pour l'exploitation des bilans enthalpiques.

Chapitre 6

Analyse des résultats expérimentaux

Présentation des résultats

1

L'ensemble des résultats utilisés pour interpréter le comportement du tritium lors d'une hydrolyse de sodium est regroupée dans cette partie. Une attention particulière est portée à l'analyse des phénomènes physico-chimiques complexes mis en jeu lors de cette hydrolyse, et en particulier le comportement du sodium, de l'hydroxyde de sodium (solide, solide hydraté et en solution aqueuse) et de l'eau. Une distinction est faite entre les résultats qualitatifs et quantitatifs. Les résultats qualitatifs sont issus des observations faites à l'œil nu durant la totalité des essais et enrichis par des essais filmés par caméras haute-définition, ultra-rapide et infrarouge. Les résultats quantitatifs sont issus des mesures réalisées lors des essais, décrites dans le chapitre 4 de ce manuscrit. Ils ont été obtenus sur la base d'une exploitation approfondie des bilans matière et énergie.

1 Observations expérimentales

Les phénomènes observés à l'œil nu lors des essais réalisés dans le cadre de cette thèse tendent à confirmer certaines des hypothèses avancées lors de la description phénoménologique d'une hydrolyse de sodium tritié présentée au chapitre 3. Ces phénomènes, concernant le comportement du sodium, de la soude et de l'hydrogène formé, sont décrits dans les paragraphes suivants.

Afin d'aider à l'identification des phénomènes observés lors des essais, deux hydrolyses ont été filmées par trois systèmes de capture vidéo :

- une caméra ultra-rapide enregistrant 2000 images par seconde,
- une caméra filmant avec une résolution haute-définition,
- une caméra infra-rouge.

Les deux hydrolyses ont été réalisées sur des échantillons de sodium ne contenant pas de tritium, dans des conditions opératoires analogues à celles mises en œuvre pour les essais de l'étude paramétrique. Les échantillons étaient disposés sur une grille en acier de même géométrie que celle utilisée pour l'étude paramétrique. Un balayage d'azote est maintenu constant tout le long des essais. Deux débits d'injection d'eau ont été mis en œuvre lors de ces essais, égaux à 5 ml/h et 15 ml/h. Les caractéristiques des essais de visualisation sont regroupées dans le Tableau 6-1 (et en **Annexe C**). Le dispositif expérimental est illustré en Figure 6-1.

Tableau 6-1 : Paramètres des essais de visualisation.

Essais	$m_{éch}^0$ [g]	$Q_{H_2O,e}$ [ml/h]	Q_{N_2} [m ³ /h]
Visu1	7	5	8
Visu2	6	15	8

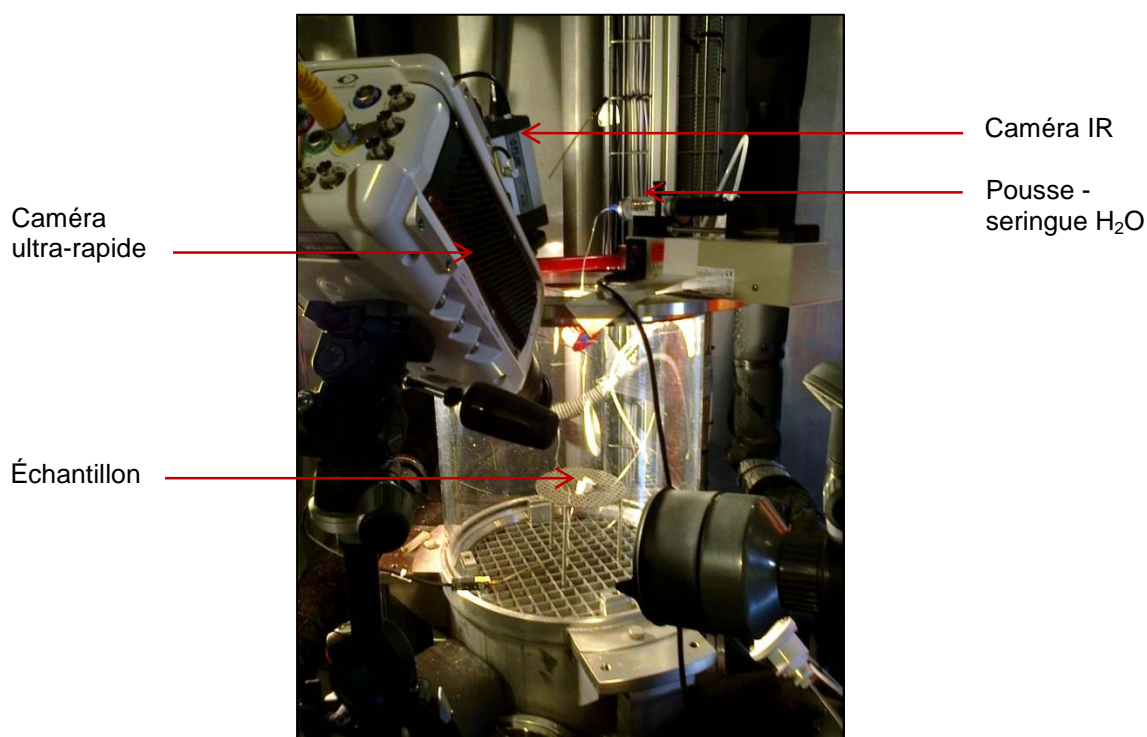


Figure 6-1 : Dispositif expérimental mis en œuvre pour les essais de visualisation rapide et IR.

Ces essais ont permis d'observer plus facilement et plus finement les phénomènes physico-chimiques impliqués lors de l'hydrolyse de sodium à la goutte. Une synthèse des observations est présentée ci-après.

1.1 Observations générales

Suite à l'ajout d'une goutte d'eau sur l'échantillon, plusieurs phénomènes sont observés. Leur intensité va dépendre des conditions expérimentales et plus particulièrement du débit d'eau. Sur la Figure 6-2 sont présentées des images de l'échantillon de sodium, obtenues en début d'essai, à la suite de l'ajout d'une goutte d'eau à sa surface. Ces images suscitent plusieurs commentaires :

- Tout d'abord, avant mise en contact de l'eau avec l'échantillon, celui-ci présente une surface brillante avec présence notable de petite bulles, caractéristiques de l'existence d'un film liquide de soude aqueuse en surface, provenant d'une transformation préalable de l'échantillon initiée lors de sa mise en contact avec l'air ambiant pendant sa préparation (pesée et mise en place sur la grille). Compte tenu de la forte affinité du sodium avec l'eau, la présence de cette solution aqueuse suggère l'existence d'une couche protectrice de soude solide hydratée entre le sodium et la solution. Cette couche solide constitue une résistance au transfert de l'eau vers le sodium. Cette couche peut être observée lorsqu'un échantillon de sodium est exposé temporairement à de l'air humide.

- Pour les essais de validation V1, V2 et V3 présentés au chapitre précédent, toutes les opérations préparatoires ont été réalisées en BAG sous argon : dans ce cas, ces phénomènes de transformation préalables n'ont pas été observés.
- L'image identifiée à $t = 0$ présente l'instant où la goutte impacte l'échantillon. Elle est complètement étalée à sa surface à l'instant $t = 0,01$ s. Les premières bulles, imputées au dégagement d'hydrogène généré par la réaction chimique, apparaissent seulement une demi-seconde après l'impact de la goutte. Ce léger temps de retard peut être imputé au temps de diffusion et/ou dissolution de l'eau à travers la couche d'hydroxyde de sodium. Le bullage s'intensifie ensuite et le film liquide devient blanc opaque (comme présenté à $t = 1,22$ s), aspect caractéristique d'une solution de soude concentrée. Après environ 2,28 s, l'intensité du bullage diminue notablement. En surface, la soude se solidifie jusqu'à l'impact de la goutte suivante ($t = 5,17$ s), l'intervalle entre deux gouttes étant suffisant pour que toute l'eau ait réagi.

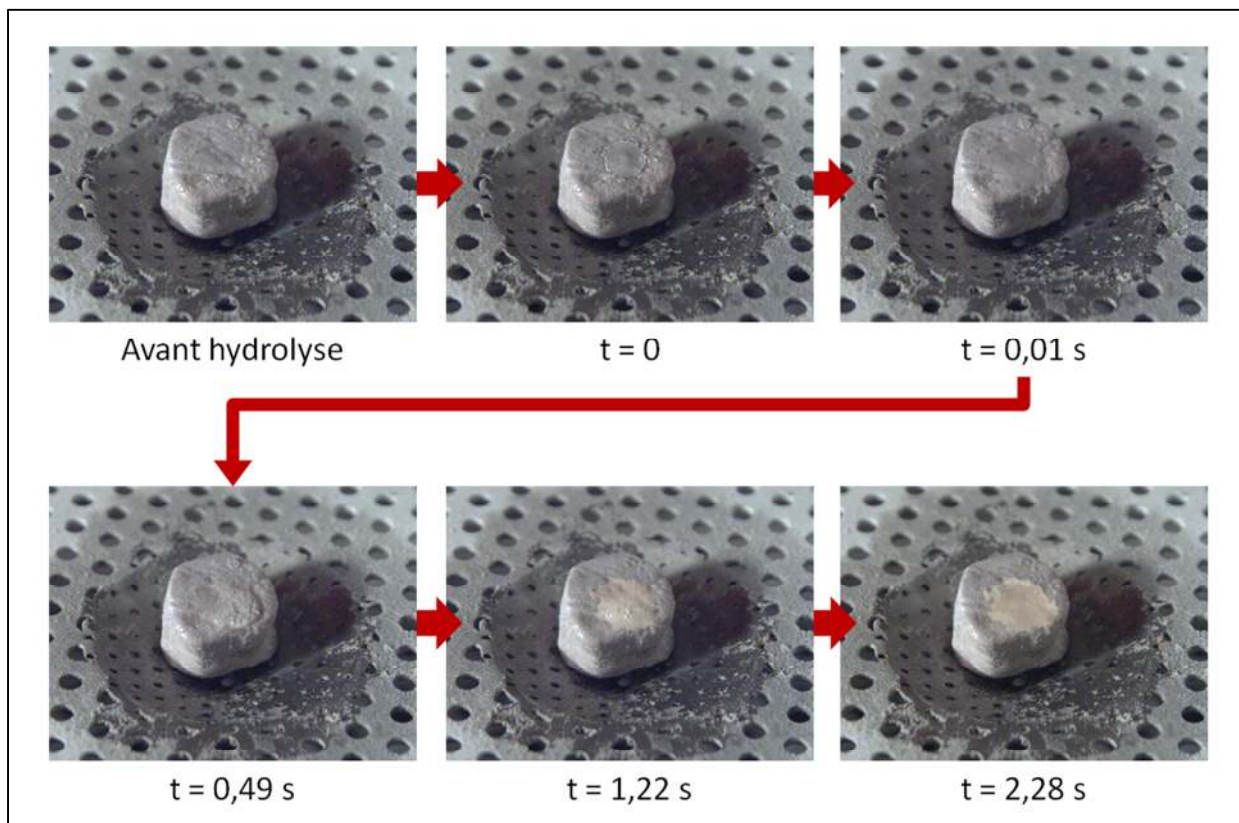


Figure 6-2 : Phénomènes observés suite à l'ajoute d'une goutte d'eau sur du sodium.

L'existence de cette couche solide se formant en surface a été observée expérimentalement comme indiqué sur les images présentées en Figure 6-3. La couche solide présente des craquelures et des traces circulaires produites par les bulles d'hydrogène.

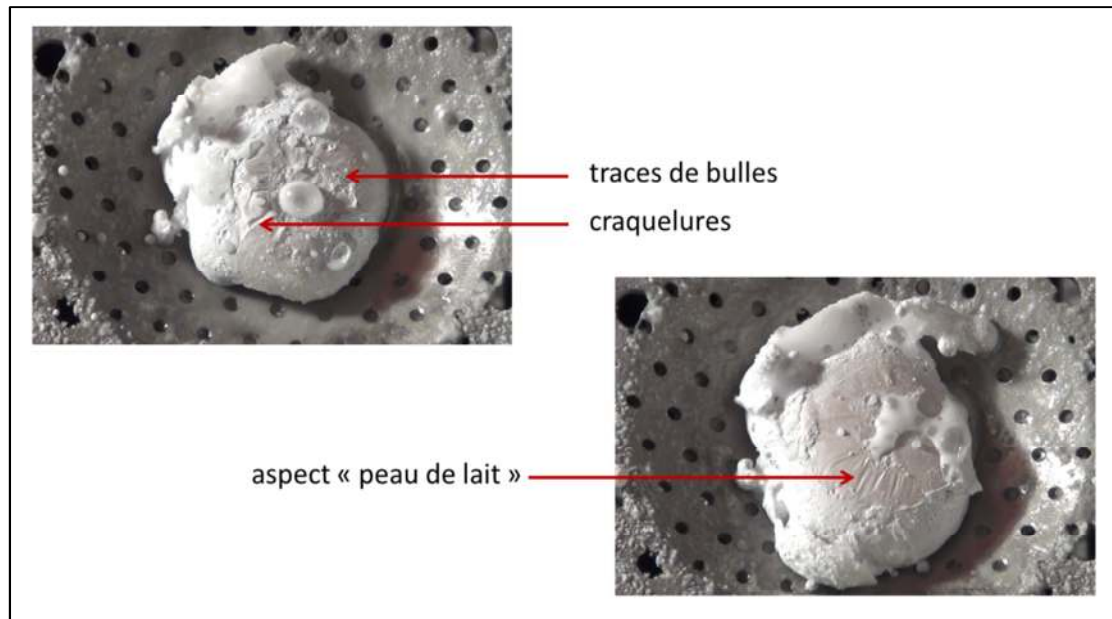


Figure 6-3 : Identification d'une couche solide formée en surface de l'échantillon.

Le solide formé, $\text{NaOH}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, lorsqu'il n'est pas dissout immédiatement par la goutte d'eau suivante, blanchit et se matit petit à petit, traduisant la déshydratation progressive de l'hydroxyde de sodium. Les images en Figure 6-4 présentent ce solide blanc mat en périphérie de l'échantillon (partie délimitée en rouge). Au contact de l'eau, sa dissolution est immédiatement observée. Cette dissolution rapide est illustrée sur la Figure 6-4 où, deux secondes après l'ajout d'une nouvelle goutte d'eau, la partie de solide blanc périphérique atteinte s'est dissoute (partie délimitée en bleu sur l'image). La couleur, l'aspect et l'hydrosolubilité de cette croûte solide sont caractéristiques de l'hydroxyde de sodium anhydre.

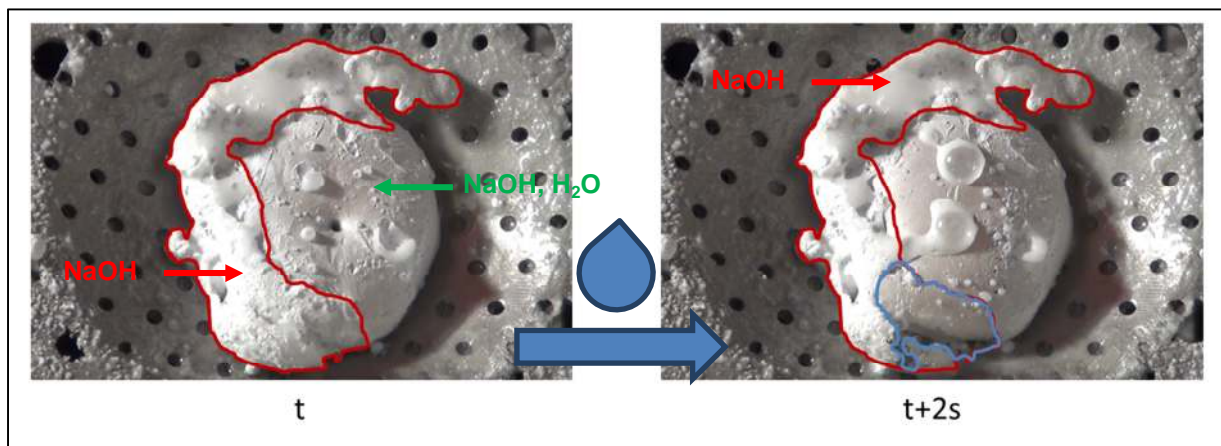


Figure 6-4 : Dissolution de la soude périphérique.

La Figure 6-5 met en évidence la disparition progressive de la solution de soude aqueuse, principalement par diffusion de l'eau à travers la couche d'hydroxyde de sodium hydratée solide préexistante et réaction avec le sodium, une partie de l'eau pouvant s'être évaporée du fait de l'énergie de la réaction.

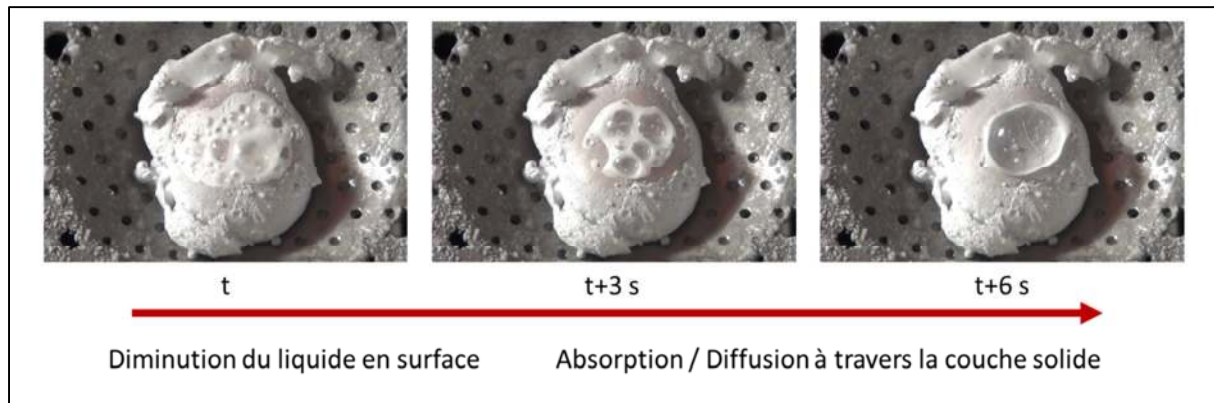


Figure 6-5 : Phénomène observé d'absorption de l'eau à travers la couche de produit formée.

La solution de soude s'écoule par les trous de la grille et se solidifie au contact de la paroi froide du réacteur (ce phénomène observé est lié à un refroidissement brutal). Cette observation indique que la solution générée est à une concentration supérieure à celle à saturation à la température de la paroi froide. D'autre part, il a été observé que pour les essais à faibles débits d'eau, la soude cristallisait en formant des stalactites et des stalagmites au fond du réacteur (Figure 6-6). Pour les essais à forts débits d'eau, plus le débit est élevé, plus la soude solidifiée est étalée au fond du réacteur (Figure 6-6). Cette observation peut être expliquée par le fait que la soude est moins concentrée pour de forts débits d'eau.

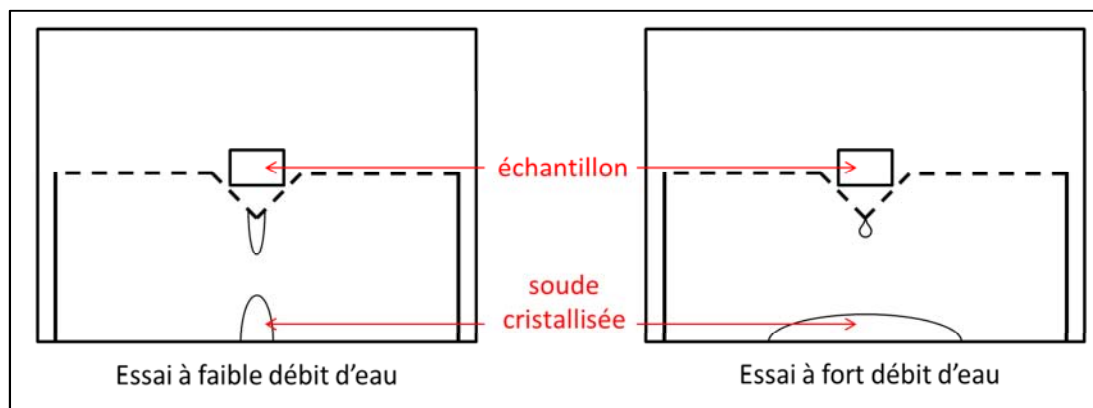


Figure 6-6 : Étalement et solidification de la soude au fond du réacteur.

Le sodium, au cours de l'hydrolyse, s'échauffe jusqu'à atteindre sa température de fusion de 97,8 °C.

Aucune fusion massive du sodium n'a été observée durant les essais, cependant, les images filmées par les caméras rapides et haute-définition mettent en évidence la présence de liquide sous la couche d'hydroxyde de sodium solide formée. Cette présence de liquide est caractérisée par des mouvements observables sous la croûte solide. Les images présentées en Figure 6-3 et Figure 6-4 montrent que l'échantillon se rétracte et que sa surface semble convexe et lisse, prenant l'aspect d'un « ballon de baudruche ». Cet aspect peut être caractéristique de la présence d'un film de sodium liquide sous une mince couche de soude.

Dans certains cas, une fusion locale du sodium est observée. Le sodium liquéfié s'écoule le long de l'échantillon et se solidifie au contact de la grille de maintien. Il n'y a pas de coulée de sodium

observée au travers de la grille. Ce phénomène induit un étalement progressif de l'échantillon sur la grille au fur et à mesure du traitement (pas de formation de cratère observé), ce qui augmente sa surface réactionnelle.

Afin d'identifier les mécanismes mis en œuvre lors des opérations d'hydrolyse, les observations présentées précédemment sont enrichies de relevés de températures effectués à l'aide de mesures par imagerie infrarouge et par thermocouples. La comparaison de ces deux techniques et les conclusions sur les observations faites sont présentées au paragraphe suivant.

1.2 Analyse des températures relevées

Durant les essais, plusieurs thermocouples ont été disposés dans l'échantillon, en entrée (argon) et sortie du réacteur, et pour certains essais dans la soude au fond du réacteur.

1.2.1 Températures au sein du milieu réactionnel (échantillon de sodium, croute d'hydroxyde de sodium et solution aqueuse de soude en surface)

..1.2.1.1 Mesures par Thermocouples

Lorsque plusieurs thermocouples ont été placés dans l'échantillon, à différentes hauteurs par exemple, ceux-ci ont fournis sensiblement la même information, et cela quelles que soient les conditions expérimentales (débits d'argon, débits d'eau...). Ce phénomène est illustré en Figure 6-7, où trois thermocouples avaient été positionnés à différentes hauteurs à l'intérieur de l'échantillon hydrolysé lors de l'essai E3.5. Cependant, de légères différences apparaissent. Ainsi, sur la Figure 6-7, la température mesurée par le thermocouple T4, plus proche de la surface réactionnelle, est plus élevée que les températures mesurées par T5 et T6, sur l'intervalle de temps compris entre 500 et 1100 secondes environ.

Jusqu'à environ 700 secondes, la température mesurée correspond à la température de fusion du sodium, l'augmentation de température du sodium et sa fusion permettant d'absorber une partie significative de la chaleur de réaction. Au-delà, la chaleur dégagée augmente la température de la croute de soude solide et de la solution, elle s'évacue également par vaporisation de l'eau.

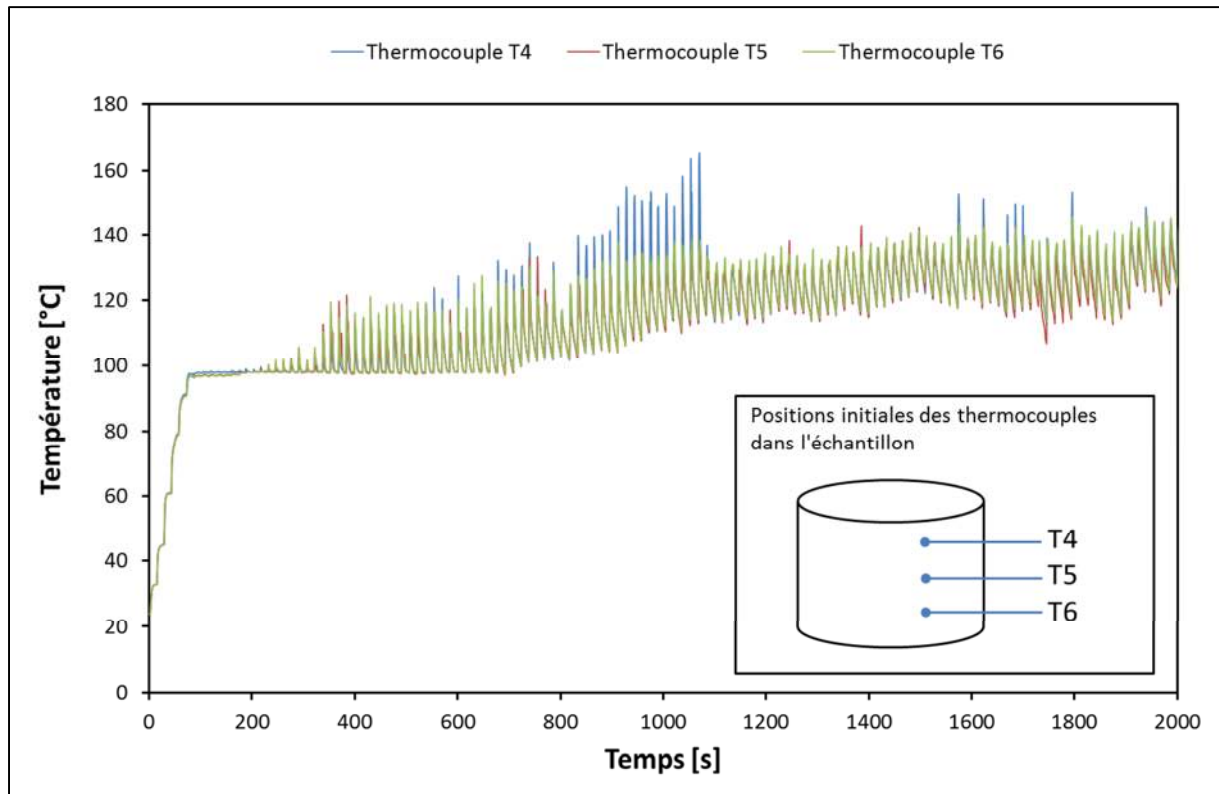


Figure 6-7 : Températures fournies par différents thermocouples placés dans l'échantillon lors de l'essai E3.5.

Au cours des essais à faibles débits d'eau (E1 à E3), les températures relevées dans l'échantillon restent toutes constantes et égales à la valeur de la température de fusion du sodium, 97,8 °C (cf. Figure 6-8). Les chutes de températures observées (à partir de 3000 s pour E2.5 par exemple) se produisent à l'instant où les thermocouples se retrouvent hors des échantillons, leurs volumes diminuant au fur et à mesure de leurs consommations.

Pour les essais à débits d'eau plus élevés (E3.5 à E7bis), cette valeur de 97,8 °C est dépassée pour tous les thermocouples placés dans l'échantillon (cf. Figure 6-9). La température atteinte est d'ailleurs d'autant plus élevée que le débit d'eau est important (entre 120 °C et 160 °C). Cependant, aucune fusion massive de l'échantillon n'a été observée. Comme présenté au chapitre précédent, la température mesurée par les thermocouples placés dans l'échantillon correspond à la température à l'intérieur de la croûte de soude solide développée en surface, croûte qui accumule une partie de l'énergie de réaction (effet de conduction dans les thermocouples, décrit au chapitre 5). Notons que la température du film de sodium liquide à l'interface peut également atteindre des températures élevées.

À noter que sur certaines fins d'essais, lorsque la quantité d'échantillon restante est très faible (petite bille d'un diamètre de quelques millimètres), le sodium peut, au contact d'une goutte d'eau, devenir incandescent (dégagement d'une lumière jaune/orange vive) et atteindre des températures plus élevées (de l'ordre de 400 °C).

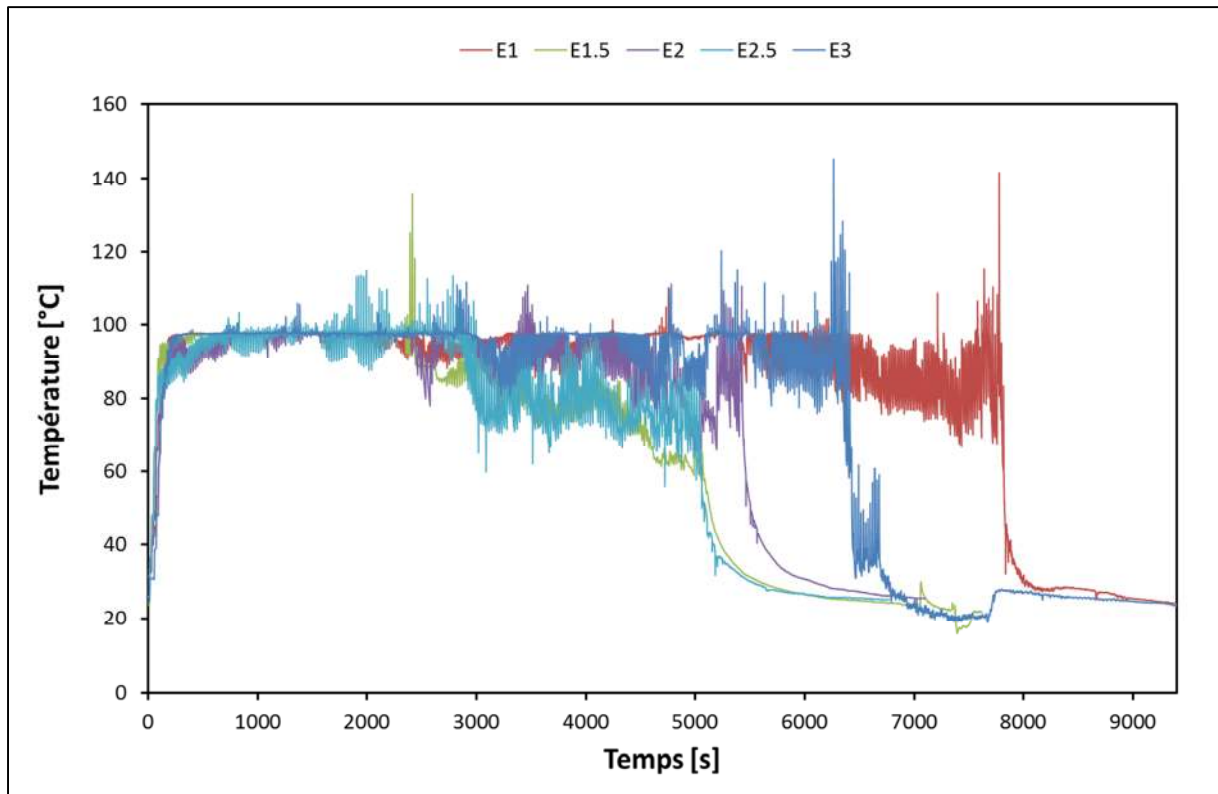


Figure 6-8 : Évolution des températures mesurées par les thermocouples placés dans les échantillons pour les essais à faible débit d'eau (5 ml/h).

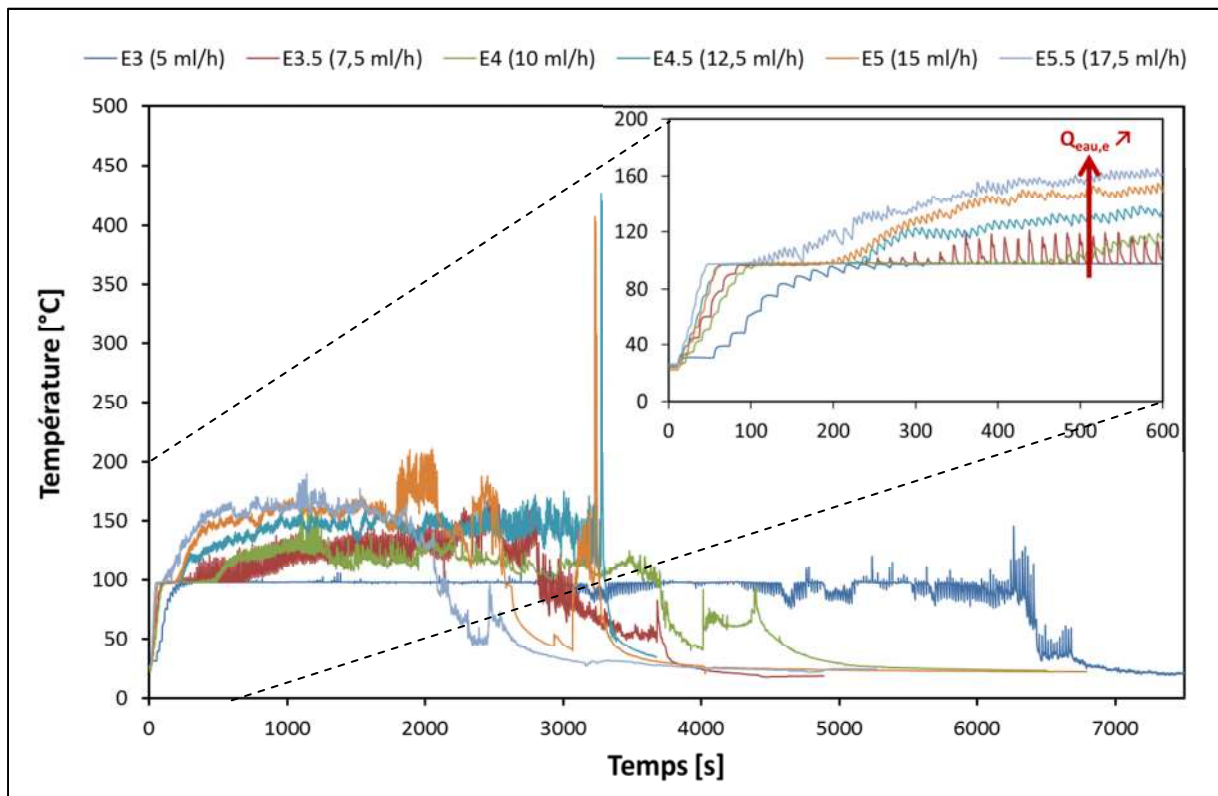


Figure 6-9 : Évolution des températures mesurées par les thermocouples placés dans les échantillons pour les essais à débits d'eau croissants.

..1.2.1.2 Mesures de température par caméra Infra Rouge

Les observations faites à l'aide de la caméra infrarouge ont permis de confirmer les conclusions apportées par les mesures faites par les thermocouples.

La Figure 6-10 présente l'échauffement de l'échantillon suite à l'impact de la première goutte lors de l'essai Visu1. Ces images mettent en évidence la diffusion dans l'échantillon de la chaleur produite par les réactions.

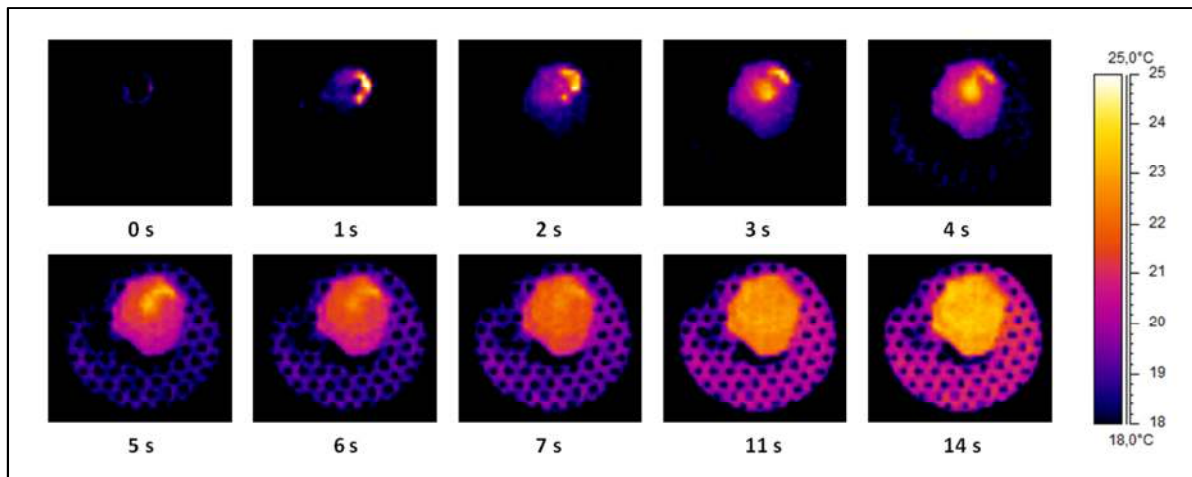


Figure 6-10 : Essai Visu1 : Impact de la première goutte, diffusion de la chaleur dans l'échantillon.

La Figure 6-11 présente l'évolution des températures à différents instants au cours de l'essai Visu2. Ces observations mettent en évidence l'échauffement plus important de la solution de soude et de la croûte d'hydroxyde de sodium par rapport au sodium.

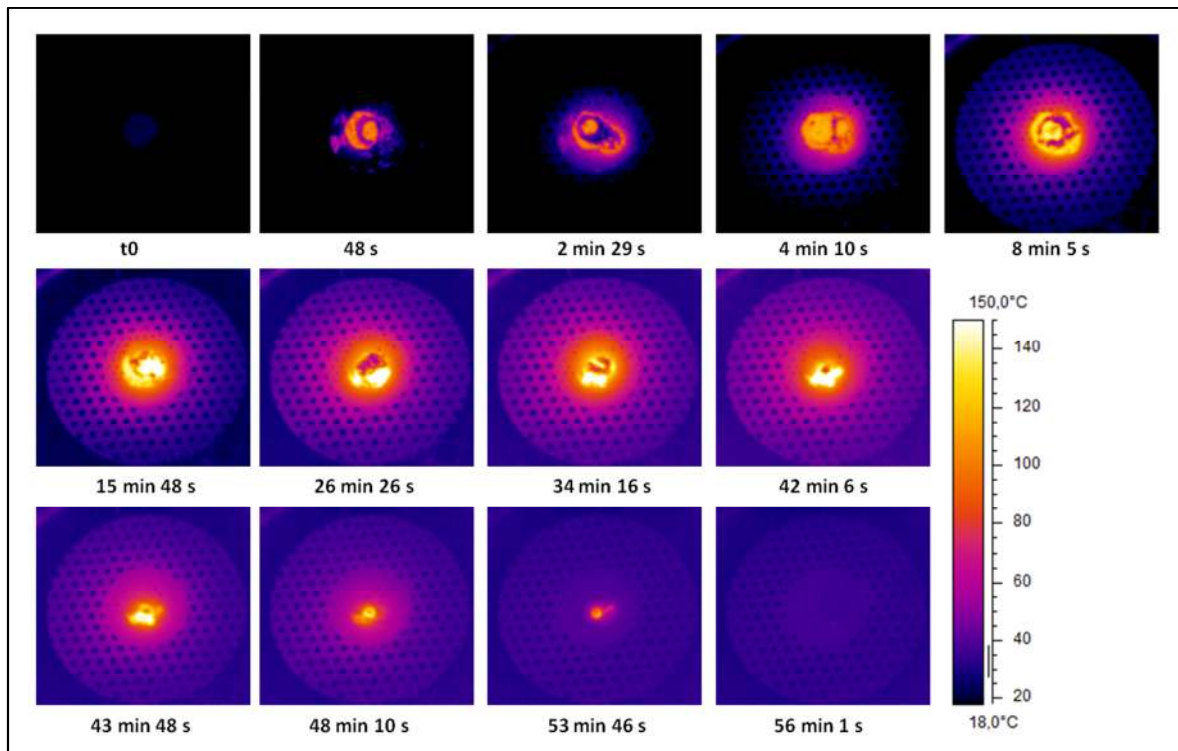


Figure 6-11 : Évolution des températures au cours de l'essai Visu2.

La comparaison entre la température donnée par un thermocouple et la température maximale relevée sur chacune des images fournies par la caméra infrarouge, pour l'essai Visu1, semble indiquer une bonne correspondance des deux températures (Figure 6-12). Les évolutions des températures sont similaires, la température fournie par le thermocouple est toutefois légèrement plus haute que celle donnée par l'imagerie infrarouge d'environ 5 %.

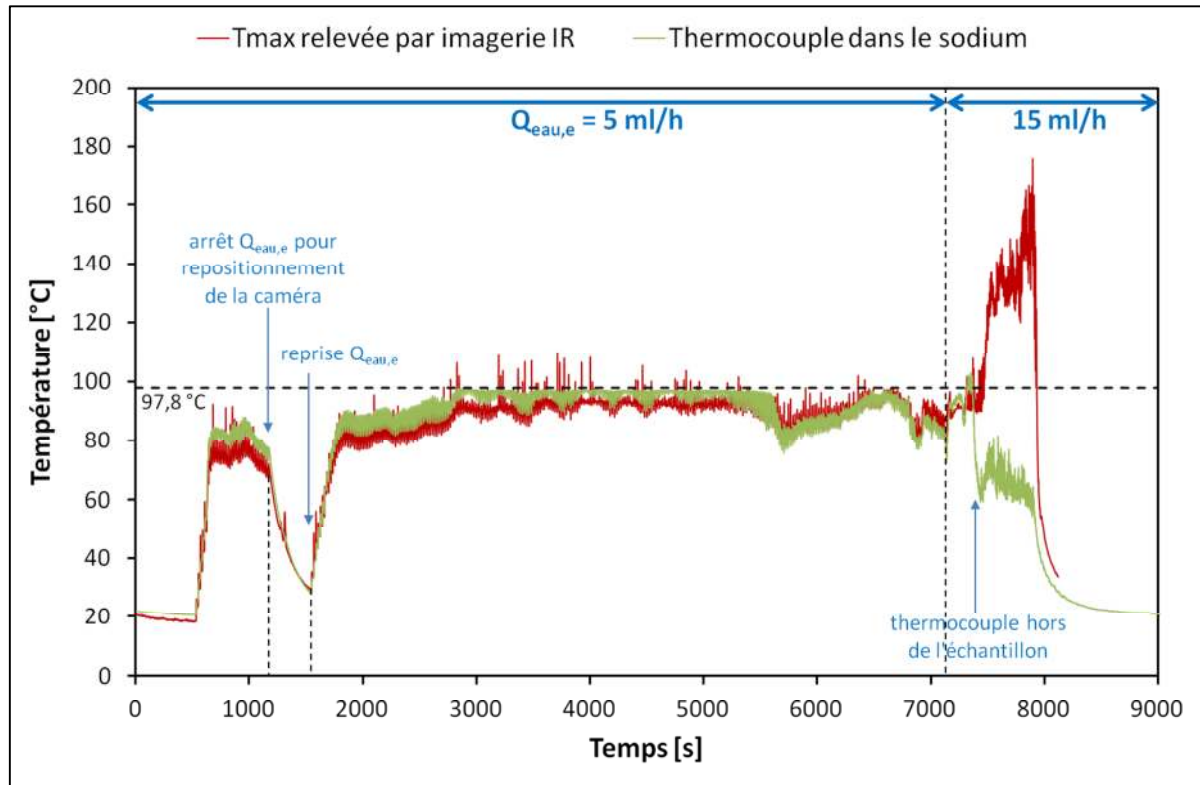


Figure 6-12 : Comparaison des températures mesurées par thermocouple et par imagerie IR pour l'essai Visu1.

La visualisation infrarouge permet de confirmer, que lorsque le débit d'eau est augmenté à 15 ml/h, la température atteinte en surface de l'échantillon augmente considérablement (cf. Figure 6-12). Ce point n'avait pu être mis en évidence par le thermocouple, ce dernier étant hors de l'échantillon du fait de sa consommation.

Lors de l'essai Visu2, la mesure enregistrée par le thermocouple n'a malheureusement pas pu être récupérée. Cependant, les relevés de températures par imagerie infrarouge ont pu être comparés à ceux obtenus lors d'un essai réalisé avec le même débit d'eau et une masses initiale d'échantillon semblable. La comparaison est présentée en Figure 6-13.

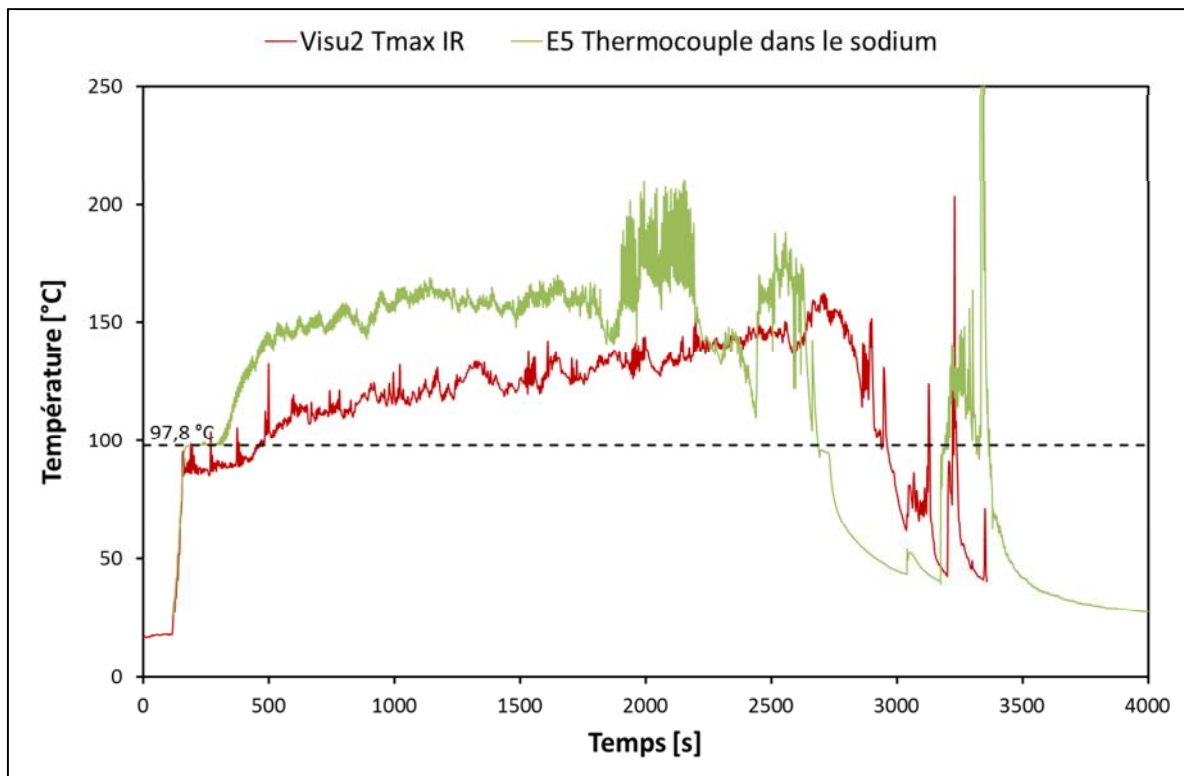


Figure 6-13 : Comparaison des températures mesurées par thermocouple pour l'essai E5 et par imagerie IR pour l'essai Visu2 (essais réalisés dans les mêmes conditions opératoires, $Q_{eau} = 15 \text{ ml/h}$, $m_{éch} = 4 \text{ g}$).

L'apport des mesures par thermographie infrarouge permet de mettre en évidence un léger écart favorable à la température mesurée par le thermocouple. Cet écart semble amplifié sur la Figure 6-13, même si la comparaison est faite entre deux essais différents. Cette différence peut être imputée à deux paramètres :

- La valeur d'émissivité choisie pour le calcul des températures par IR : en effet, l'émissivité de la source (la solution de soude) étant inconnue, celle-ci a été considérée constante et assimilée à de l'eau liquide, soit 0,96. Cette valeur ne correspond donc pas à celle d'une solution de soude et ne permet pas de prendre en compte les variations de concentration de cette solution au cours de l'essai. Cependant, les profils généraux des températures sont semblables, avec une élévation initiale de la température du sodium rigoureusement identique pour les deux essais.
- Par la position de la mesure : en effet, les moyens de mesure mis en œuvre fournissent a priori deux données différentes :
 - L'imagerie IR permet d'accéder à la température en surface de l'échantillon.
 - Le thermocouple, placé dans le sodium par le dessus de l'échantillon pour l'essai E5, permet d'accéder à une température proche de la plus haute à l'intérieur de l'échantillon, c.-à-d. celle de la croûte d'hydroxyde de sodium ou du film de sodium solide ou du film de solution aqueuse de soude au vu des données présentées précédemment (cf. l'étude sur la conduction dans les thermocouples au chapitre 5).

L'écart observé pourrait alors s'expliquer par l'existence d'un gradient de températures dans la couche de soude. En effet, plus le débit d'eau est élevé, plus l'énergie dégagée par la réaction est élevée : par conséquent, une partie de l'énergie va être transmise à la croûte d'hydroxyde de sodium et à la solution de soude pour l'échauffer jusqu'à sa température de vaporisation.

1.2.2 Températures au sein de l'effluent gazeux

La Figure 6-14 présente l'évolution des écarts mesurés entre les températures dans les gaz en sortie de réacteur (T_s) et les températures de l'argon en entrée (T_e), en fonction du débit d'argon. Plus le débit d'argon de balayage est élevé, plus son temps de séjour dans le réacteur est court (27 s à 4,5 l/min), diminuant ainsi sa capacité à transporter l'énergie de réaction hors du réacteur.

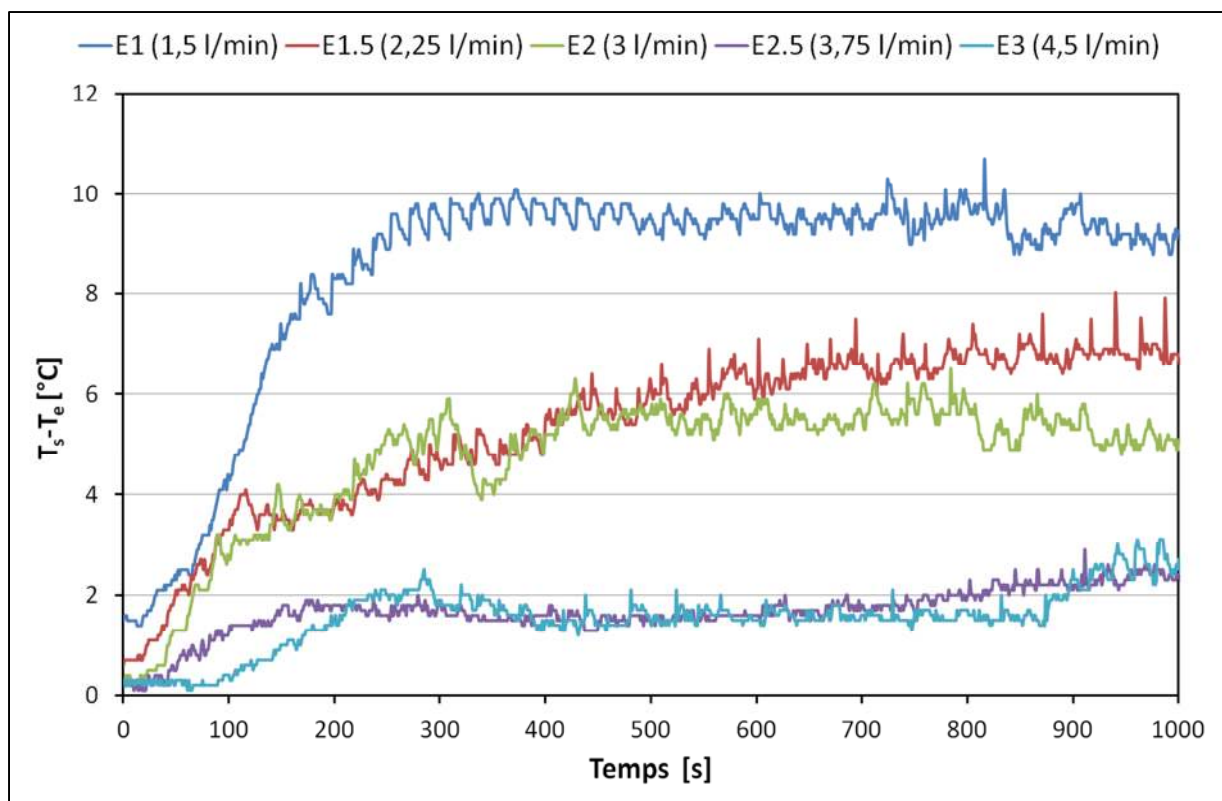


Figure 6-14 : Influence du débit d'argon sur l'échauffement des gaz (Q_{Ar} indiqué entre parenthèses, $Q_{H_2O} = 5$ ml/h).

La Figure 6-15 présente l'évolution des écarts mesurés entre les températures dans les gaz en sortie de réacteur (T_s) et les températures de l'argon en entrée (T_e), en fonction du débit d'eau. Ces valeurs mettent en évidence une influence du débit d'eau sur l'élévation de température des gaz. Plus le débit d'eau est élevé, plus l'effluent gazeux s'échauffe.

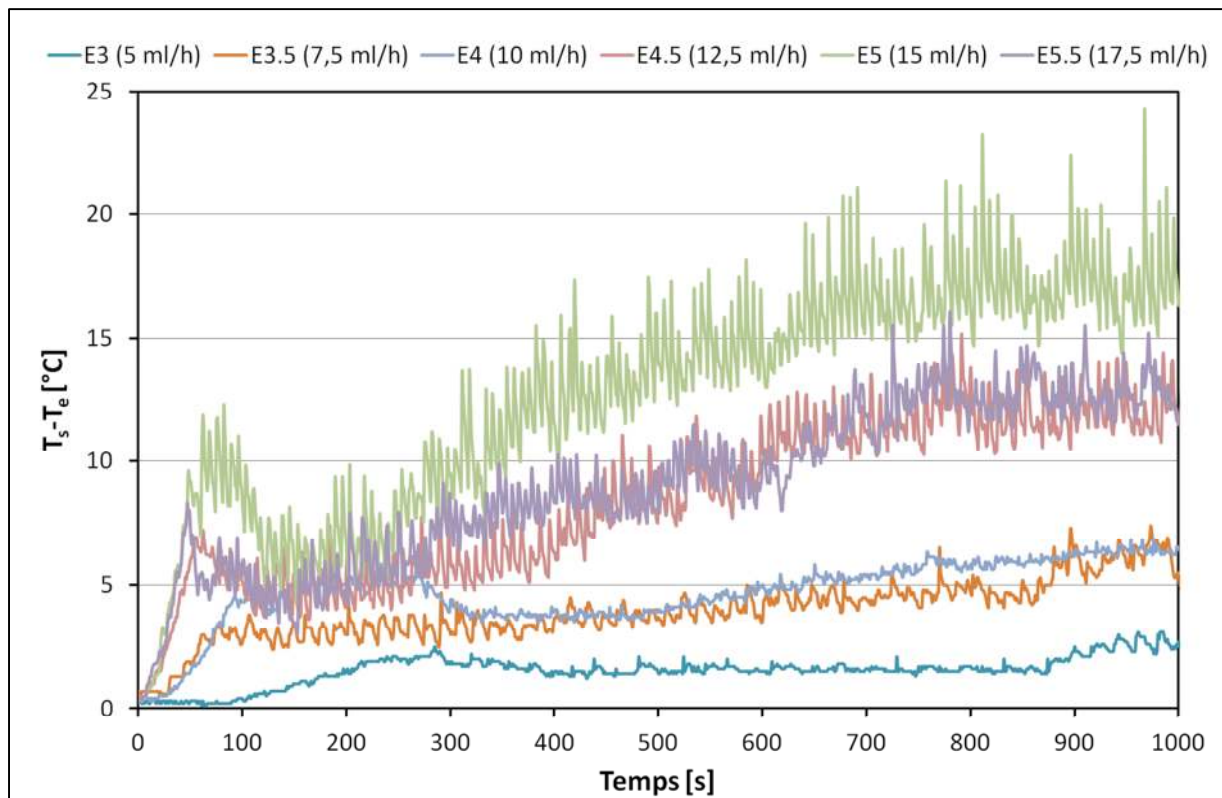


Figure 6-15 : Influence du débit d'eau sur l'échauffement des gaz (Q_{H_2O} indiqué entre parenthèses, $Q_{Ar} = 4,5$ l/min).

1.2.3 Composition de la solution de soude

La composition de la solution aqueuse de soude, qui s'écoule au fond du réacteur, est mesurée pour chaque essai conformément à la procédure décrite au chapitre 4. Les titres massiques calculés sont représentés, pour tous les essais, en Figure 6-16. Aucune influence des paramètres étudiés ne semble se dégager de ces résultats. Le titre massique en NaOH dans les solutions de soude produites est de 0,6 en moyenne et varie entre 0,5 et 0,8. Cette solution de soude aqueuse se refroidit au contact de la paroi froide du réacteur, formant à 25 °C un mélange entre une solution de soude et de l'hydroxyde de sodium monohydraté à l'état solide, ou un mélange solide de NaOH et NaOH, H₂O, en fonction de sa concentration (cf. Figure 6-17).

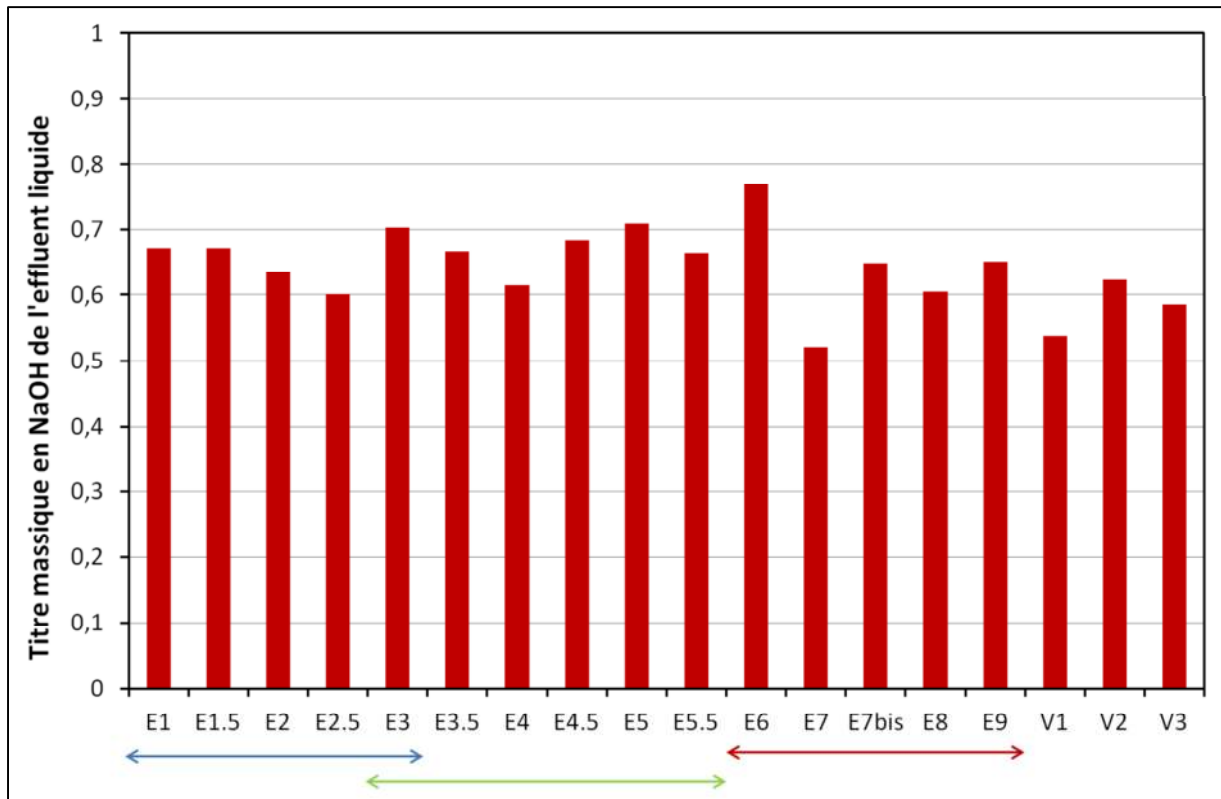


Figure 6-16 : Concentrations massiques en NaOH relevées dans les effluents liquides pour chaque essai.

◇ Q_{Ar} variable ; ◇ Q_{eau} variable ; ◇ $m_{éch}$ variable

1.3 Synthèse des observations

À partir des observations explicitées dans cette première partie, le comportement de la croûte d'hydroxyde de sodium et de la solution de soude formées en surface de l'échantillon peut être représenté sur la Figure 6-17.

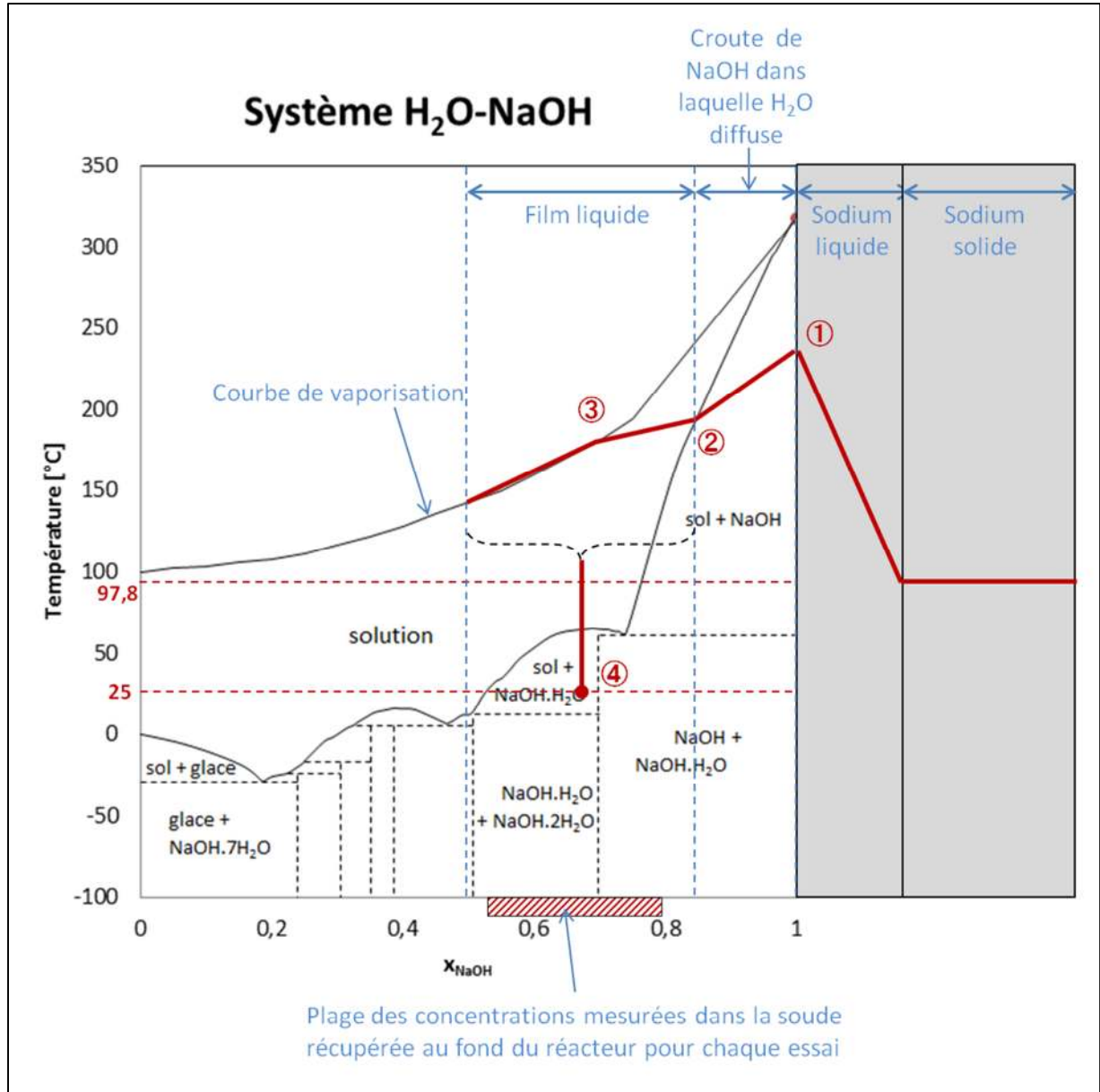


Figure 6-17 : Comportement de la croûte d'hydroxyde de sodium et du film de soude formés lorsque l'énergie générée par les réactions est supérieure à celle nécessaire à l'échauffement et à la fusion du sodium.

① : Suite à l'ajout d'eau, le sodium, initialement à la température ambiante, a réagi et s'est échauffé progressivement jusqu'à atteindre sa température de fusion égale à 97,8 °C. À l'interface avec la couche d'hydroxyde de sodium solide, une partie de l'énergie produite par les réactions a pu provoquer sa fusion partielle. Des températures très élevées peuvent alors être atteintes dans le sodium liquide.

② : La concentration en soude à l'interface entre la couche solide et la solution aqueuse de soude est fixée par l'équilibre liquide/solide.

③ : La chaleur diffuse dans le film de solution aqueuse de soude (dans lequel un gradient de concentration apparait). La température de vaporisation de la solution peut être atteinte.

④ : Une partie de la solution de soude tombe au fond du réacteur. Sa concentration est assimilée à la concentration moyenne qu'elle avait dans le film. Elle se refroidit au contact de la paroi froide du réacteur. À température ambiante, la soude produite est un mélange de solution aqueuse de soude et d'hydroxyde de sodium mono-hydraté cristallisé, ou un mélange d'hydroxyde de sodium anhydre et d'hydroxyde de sodium mono-hydraté.

Le schéma présenté en Figure 6-18 synthétise l'ensemble des phénomènes supposés mis en œuvre lors d'une opération d'hydrolyse de sodium par goutte d'eau. Il résulte des observations faites au cours des essais, présentées précédemment.

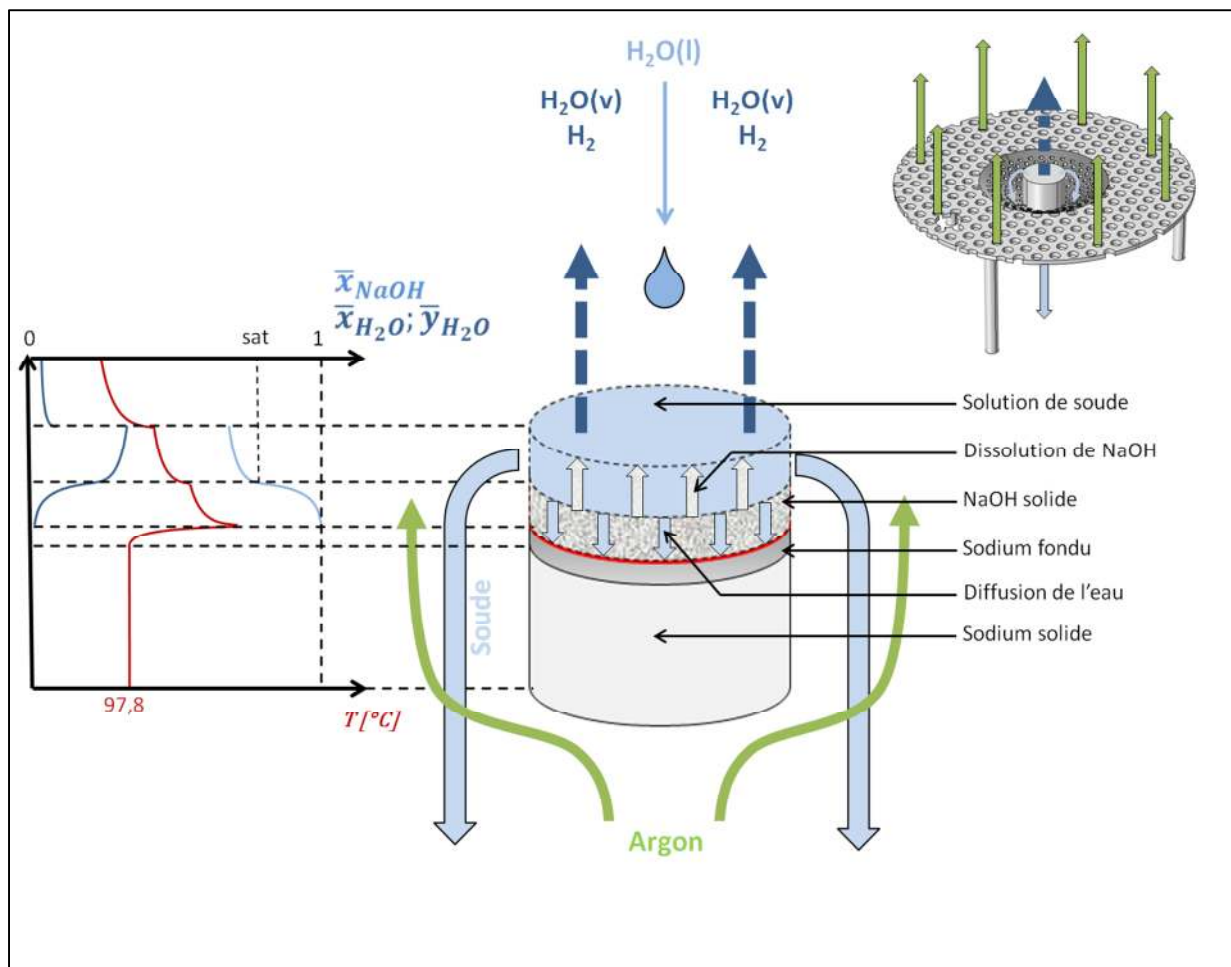


Figure 6-18 : Modélisation phénoménologique d'une hydrolyse de sodium.

À la suite de la chute d'une goutte d'eau sur un échantillon de sodium, la réaction chimique se produisant en surface génère de l'hydrogène et l'hydroxyde de sodium. L'hydrogène bulle au travers du film liquide avant d'être transporté par le gaz de balayage en sortie du procédé.

L'hydroxyde de sodium forme une couche solide, créant une barrière diffusionnelle entre le sodium et le film liquide.

L'hydroxyde de sodium peut, en fonction de la quantité d'eau apportée, se dissoudre sous la forme d'un film liquide. Sa concentration à l'interface liquide/solide est celle d'une solution de soude à saturation, à la température de l'interface.

L'énergie générée par les réactions est initialement évacuée par l'échauffement et la fusion du sodium à 97,8 °C. L'excès d'énergie est ensuite évacué par l'échauffement de la soude solide, de la solution de soude, éventuellement par sa vaporisation. Une partie de l'eau contenue dans le film de soude se vaporise alors.

Ces considérations seront renforcées par les mesures effectuées lors de l'étude paramétrique. Celles-ci sont présentées ci-après, avant d'être analysées en partie 2.

2 Données quantitatives pour chaque essai

2.1 Présentation des données expérimentales

Dans cette partie sont présentés les résultats des mesures et analyses effectuées sur chaque essai ayant permis l'établissement de bilans matières et énergie. Ces résultats seront exploités par la suite pour étudier l'influence des paramètres tels que les débits d'eau et d'argon, les activités totales des échantillons et leurs masses, sur la répartition du tritium dans les effluents. L'analyse de ces résultats permettra de conforter les hypothèses effectuées sur les phénomènes supposés prépondérants dans une hydrolyse de sodium tritié réalisée dans les conditions expérimentales définies au chapitre 4 de ce manuscrit. Les paramètres de tous les essais réalisés sont synthétisés en **Annexe C**.

2.1.1 Répartition du tritium

Pour chaque essai de l'étude paramétrique, la répartition du tritium analysé dans les effluents liquide et gazeux, et au sein de l'effluent gazeux, selon sa forme HT ou HTO, est synthétisée dans le Tableau 6-2 ci-après.

Tableau 6-2 : Répartition du tritium dans les effluents.

# Essai	$Q_{Ar,e}$ [l/min]	$Q_{H_2O,e}$ [ml/h]	$m_{éch}^0$ [g]	$A_{m,tot}$ [Bq/g _{éch}]	$A_{m,HTO}^L$ [Bq/g _{éch}]	$A_{m,HTO}^V$ [Bq/g _{éch}]	$A_{m,HT}^V$ [Bq/g _{éch}]
E0	N/A	N/A	6,38	134,8 ± 1,9	74,0 ± 1,1	12,3 ± 0,2	48,5 ± 0,6
↑ E1	1,52	5	6,34	17,6 ± 0,5	10,2 ± 0,2	1,5 ± 0,0	5,9 ± 0,2
E1.5	2,26	5	3,76	37,2 ± 0,6	25,2 ± 0,4	4,7 ± 0,1	7,4 ± 0,1
E2	3,01	5	4,20	15,6 ± 0,4	10,2 ± 0,2	2,1 ± 0,1	3,3 ± 0,1
E2.5	3,76	5	3,55	38,6 ± 0,9	27,9 ± 0,7	3,4 ± 0,1	7,2 ± 0,1
↓ E3	↑ 4,49	5	5,40	27,2 ± 0,6	18,0 ± 0,4	2,8 ± 0,0	6,5 ± 0,1
E3.5	4,49	7,5	3,99	32,6 ± 1,0	23,3 ± 0,8	2,6 ± 0,2	6,6 ± 0,1
E4	4,52	10	6,25	26,5 ± 0,6	16,8 ± 0,3	2,6 ± 0,2	7,1 ± 0,1
E4.5	4,52	12,5	5,71	27,5 ± 0,7	13,4 ± 0,5	2,6 ± 0,0	11,5 ± 0,2
E5	4,53	15	5,72	28,3 ± 0,9	16,6 ± 0,7	6,0 ± 0,1	5,7 ± 0,1
E5.5	4,53	17,5	5,71	16,3 ± 0,4	9,3 ± 0,1	2,9 ± 0,1	4,1 ± 0,2
↑ E6	3,00	10	5,81	58,2 ± 1,1	37,6 ± 0,6	7,6 ± 0,3	13,0 ± 0,1
E7	3,14	10	10,94	71,4 ± 0,8	46,7 ± 0,5	8,4 ± 0,2	16,3 ± 0,2
E7bis	3,00	10	10,57	104,1 ± 1,3	65,1 ± 0,9	10,3 ± 0,1	28,7 ± 0,3
E8	2,98	10	6,67	27,8 ± 0,3	9,5 ± 0,1	2,7 ± 0,1	15,6 ± 0,1
↓ E9	2,96	10	3,77	8,5 ± 0,5	4,2 ± 0,3	1,5 ± 0,0	2,8 ± 0,1

E0 est un essai préliminaire réalisé à l'aide d'une burette manuelle conformément au mode opératoire défini dans le document en référence [71]. Les débits d'argon et d'eau n'ont pas été mesurés.

↔ Les essais E1 à E3 ont été réalisés à débit d'eau fixé à 5 ml/h et à débits d'argon différents pour chaque essai, croissant de 1,5 à 4,5 l/min.

↔ Les essais E3 à E5.5 ont été réalisés à débit d'argon fixé à environ 4,5 l/min et à débits d'eau différents pour chaque essai, croissant de 5 à 17,5 ml/h.

↔ Les essais E6 à E9 ont été réalisés à débit d'eau fixé à 10 ml/h et à débit d'argon fixé à environ 3 l/min. La masse initiale de l'échantillon était le paramètre testé.

L'influence des paramètres opératoires sur la répartition du tritium est analysée en partie 2.1 de ce chapitre.

2.1.2 Bilans matière

Pour chaque essai, les bilans matières partiels et global ont été établis à partir des grandeurs mesurées et calculées présentés au chapitre 4. Le sodium réactif est assimilé à du sodium métal Na. Les réactions d'hydrolyse de l'hydrure de sodium et de l'oxyde de sodium ne sont pas considérées. L'échantillon est supposé initialement composé uniquement de sodium et de soude hydratée.

Les équations de ces bilans sont rappelées ci-après :

- Bilan matière global :

$$m_{H_2O,e} + m_{éch} = m_{H_2} + m_{H_2O,v} + m_{NaOH} + m_{H_2O,d} \quad (4-31)$$

- Bilan matière sur l'eau :

$$n_{H_2O,e} + n_{(NaOH,H_2O)}^0 = n_{H_2O,v} + n_{H_2O,d} + \xi \quad (4-34)$$

- Bilan matière sur l'hydrogène :

$$n_{H_2} = \frac{1}{2} \xi \quad (4-35)$$

- Bilan matière sur la soude :

$$n_{NaOH} = \xi + n_{(NaOH,H_2O)}^0 \quad (4-33)$$

Avec ξ l'avancement de la réaction sodium eau, égal au nombre de moles de sodium ayant réagi.

$$\xi = n_{Na}^0 = n_{H_2O,r}$$

Le Tableau 6-3 et le Tableau 6-4 présentent les quantités de matière introduites, sortantes, produites et consommées dans le réacteur d'essai, conformément aux bilans rappelés ci-dessus. Les données présentées dans le Tableau 6-3 sont brutes. Les données présentées dans le Tableau 6-4 ont été réconciliées. Aux résultats d'essais de l'étude paramétrique (E1 à E9) sont ajoutés les résultats obtenus sur les essais de validation présentés au chapitre 5 (V1, V2, V3).

Les mesures brutes sont affichées en noir, les mesures réconciliées en **bleu** et les grandeurs calculées à partir de la réconciliation des données, en **rouge**.

Pour l'essai V1, l'échantillon contenant initialement de l'hydrure de sodium, la réaction chimique entre l'eau et l'hydrure de sodium a été prise en compte dans l'établissement des bilans matières. Ceux-ci sont présentés au chapitre 5.

L'influence des paramètres opératoires sur la répartition de l'eau est analysée en partie **2.2** de ce chapitre.

Tableau 6-3 : Quantités de matière mises en jeu (mesures brutes).

# Essai	$Q_{Ar,e}$ [l/min]	$Q_{H_2O,e}$ [ml/h]	$m_{éch}^0$ [g]	$n_{élt Na,AA}$ [mol]	$n_{Ar,e}$ [mol]	$n_{H_2O,e}$ [mol]	$n_{H_2O,v}$ [mol]	n_{H_2} [mol]	$n_{H_2O,d}$ [mol]	n_{NaOH} [mol]
E1	1,52	5	6,34	0,263	4,35	0,626	0,073	0,124	0,188	0,298
E1.5	2,26	5	3,76	0,156	9,48	0,418	0,073	0,075	0,086	0,196
E2	3,01	5	4,20	0,172	13,50	0,445	0,065	0,083	0,215	0,178
E2.5	3,76	5	3,55	0,140	16,77	0,385	0,050	0,066	0,180	0,149
E3	4,49	5	5,40	0,222	26,41	0,541	0,093	0,091	0,111	0,228
E3.5	4,49	7,5	3,99	0,164	14,27	0,425	0,085	0,080	0,165	0,168
E4	4,52	10	6,25	0,255	17,99	0,801	0,192	0,127	0,344	0,260
E4.5	4,52	12,5	5,71	0,229	12,47	0,665	0,180	0,115	0,262	0,247
E5	4,53	15	5,72	0,239	10,65	0,669	0,252	N/A ¹	0,251	0,244
E5.5	4,53	17,5	5,71	0,249	9,88	0,721	0,207	0,122	0,288	0,248
E6	3,00	10	5,81	0,253	9,23	0,565	0,146	0,113	N/A ²	0,250
E7	3,14	10	10,94	N/A ³	20,93	1,221	0,331	0,154	0,772	0,333
E7bis	3,00	10	10,57	0,481	18,05	0,879	0,224	0,187	0,523	0,444
E8	2,98	10	6,67	N/A ³	11,52	0,751	0,141	0,135	0,458	0,281
E9	2,96	10	3,77	N/A ³	7,18	0,432	0,086	0,075	0,170	0,153
V1	2,32	8	4,02	0,189	9,93	0,568	0,059	0,088	0,331	0,169
V2	3,00	10	4,22	0,195	10,16	0,593	0,131	0,082	0,210	0,213
V3	2,25	8	4,07	0,193	9,61	0,588	0,109	0,073	0,249	0,170

¹Lors de l'essai E5, la masse du four à CuO n'a pas pu être pesée en fin d'essai : n_{H_2} n'a donc pas été calculé.

²La masse de soude au fond du réacteur n'a pas été pesée en fin d'essai E6.

³Les mesures par spectroscopie d'absorption atomique n'ont pas pu être effectuées pour les essais E7, E8 et E9.

Tableau 6-4 : Quantités de matière mises en jeu (mesures réconciliées) (en noir les valeurs mesurées, en bleu les valeurs réconciliées et en rouge les valeurs calculées) (* = réconcilié).

# Essai	$Q_{Ar,e}$ [l/min]	$Q_{H_2O,e}$ [ml/h]	$m_{éch}^0$ [g]	$n_{Ar,e}$ [mol]	$n_{H_2O,e}^*$ [mol]	n_{Na}^0 [mol]	n_{NaH}^0 [mol]	$n_{(NaOH,H_2O)}^0$ [mol]	$n_{H_2O,v}^*$ [mol]	$n_{H_2}^*$ [mol]	$n_{H_2O,d}^*$ [mol]	n_{NaOH}^* [mol]
E1	1,52	5	6,34	4,35	0,626	0,250	0	0,010	0,102	0,125	0,284	0,284
E1.5	2,26	5	3,76	9,48	0,417	0,152	0	0,005	0,101	0,076	0,170	0,156
E2	3,01	5	4,20	13,50	0,445	0,166	0	0,007	0,066	0,083	0,220	0,173
E2.5	3,76	5	3,55	16,77	0,385	0,132	0	0,009	0,054	0,066	0,208	0,141
E3	4,49	5	5,40	26,41	0,541	0,211	0	0,009	0,132	0,106	0,207	0,221
E3.5	4,49	7,5	3,99	14,27	0,425	0,158	0	0,006	0,091	0,079	0,182	0,164
E4	4,52	10	6,25	17,99	0,801	0,245	0	0,011	0,210	0,122	0,357	0,255
E4.5	4,52	12,5	5,71	12,47	0,665	0,245	0	0,001	0,168	0,122	0,253	0,246
E5	4,53	15	5,72	10,65	0,669	0,241	0	0,003	0,207	0,121	0,223	0,244
E5.5	4,53	17,5	5,71	9,88	0,721	0,248	0	0,000	0,193	0,124	0,280	0,248
E6	3,00	10	5,81	9,23	0,564	0,251	0	0,001	0,146	0,126	0,168	0,252
E7	3,14	10	10,94	20,93	1,284	0,305	0	0,068	0,285	0,152	0,762	0,373
E7bis	3,00	10	10,57	18,05	0,983	0,374	0	0,034	0,152	0,187	0,492	0,408
E8	2,98	10	6,67	11,52	0,751	0,270	0	0,008	0,085	0,135	0,403	0,278
E9	2,96	10	3,77	7,18	0,422	0,150	0	0,005	0,092	0,075	0,186	0,156
V1	2,32	8	4,02	9,93	0,568	0,154	0,021	0	0,060	0,098	0,333	0,175
V2	3,00	10	4,22	10,16	0,593	0,183	0	0	0,162	0,092	0,247	0,183
V3	2,25	8	4,07	9,61	0,588	0,177	0	0	0,131	0,089	0,279	0,177

2.1.3 Bilans énergie

À partir des données réconciliées, les bilans énergie ont été établis pour chacun des essais. Les équations de ces bilans sont présentées au chapitre 4, et rappelées ci-dessous.

$$U_{ech} = H_s - H_e + Q_{pertes} \quad (4-37)$$

- Avec H_e , l'enthalpie en entrée :

$$H_e = n_{Ar,e} h_{Ar,e}^V + n_{H_2O,e} h_{H_2O,e}^L \quad (4-38)$$

- U_{ech} , l'énergie interne totale initiale du système assimilée à son enthalpie :

$$U_{ech} = H_{ech} = n_{Na}^0 h_{Na}^{0s} + n_{(NaOH,H_2O)}^0 h_{(NaOH,H_2O)}^{0s} \quad (4-39)$$

- H_s , l'enthalpie en sortie :

$$H_s = n_s^V h_s^V + n_s^L h_s^L \quad (4-40)$$

- Où l'enthalpie molaire de l'effluent gazeux est calculée par la relation suivante :

$$h_s^V(T, \mathbf{y}) = y_{Ar,s} h_{Ar,s}^V + y_{H_2,s} h_{H_2,s}^V + y_{H_2O,s} h_{H_2O,s}^V \quad (4-41)$$

- Et l'enthalpie molaire de l'effluent liquide, la solution aqueuse de soude, est calculée par la relation suivante :

$$h_s^L(T, \mathbf{x}) = x_{H_2O} h_{H_2O}^{0L}(0^\circ C) + x_{NaOH} \Delta H_{NaOH}^\infty(20^\circ C) + h_{NaOH}^{aq}(T, \mathbf{x}) \quad (4-43)$$

Le Tableau 6-5 présente les enthalpies en entrée du réacteur, l'énergie interne totale initiale du système, les enthalpies des effluents liquide et gazeux en sortie de réacteur et les quantités d'énergie perdues pour chaque essai. Les quantités d'énergie produite par les réactions chimiques et nécessaires à l'échauffement du sodium et à sa fusion sont également représentées.

Tableau 6-5 : Quantités d'énergie mises en jeu.

# Essai	$Q_{Ar,e}$ [l/min]	$Q_{H_2O,e}$ [ml/h]	$m_{éch}^0$ [g]	$H_{Ar,e}$ [cal]	$H_{H_2O,e}$ [cal]	$H_{éch}^0$ [cal]	H_s^V [cal]	H_s^L [cal]	Q_{pertes} [cal]	$\Delta H_{réactions}$ [cal]	$\Delta H_{fusion Na}$ [cal]	$n_{Na}^0 \int c_{p_{Na}} \cdot dT$ [cal]
E1	1,52	5	6,34	-58	-42769	-1737	-5738	-45789	-5432	-10960	-155	-240
E1.5	2,26	5	3,76	-184	-28548	-814	-5647	-27414	-1982	-6644	-94	-158
E2	3,01	5	4,20	-148	-30423	-1125	-3314	-32517	-2603	-7279	-103	-172
E2.5	3,76	5	3,55	-200	-26331	-1487	-2910	-28475	-1833	-5793	-82	-136
E3	4,49	5	5,40	-302	-36985	-1574	-7327	-36378	-3311	-9264	-131	-221
E3.5	4,49	7,5	3,99	-298	-29077	-1039	-4849	-28831	-1733	-6924	-98	-167
E4	4,52	10	6,25	-420	-54765	-1850	-11853	-49945	-3228	-10715	-152	-264
E4.5	4,52	12,5	5,71	-235	-45448	-233	-9118	-41755	-3422	-10723	-152	-255
E5	4,53	15	5,72	-201	-45725	-504	-10723	-39349	-2108	-10574	-150	-253
E5.5	4,53	17,5	5,71	-191	-49291	0	-10573	-44103	-3658	-10886	-154	-255
E6	3,00	10	5,81	-160	-38587	-101	-8224	-36677	-4519	-11013	-156	-262
E7	3,14	10	10,94	-270	-87765	-11541	-15341	-89240	-3470	-13366	-190	-309
E7bis	3,00	10	10,57	-287	-67201	-5805	-8190	-74683	-8045	-16377	-232	-359
E8	2,98	10	6,67	-29	-51288	-1348	-4181	-55321	-5304	-11845	-168	-278
E9	2,96	10	3,77	14	-28850	-921	-5023	-28375	-2106	-6582	-93	-147
V1	2,32	8	4,02	-118	-38810	-293	-2346	-40289	-2172	-7363	-96	-160
V2	3,00	10	4,22	-56	-40496	0	-8590	-35221	-1725	-8037	-114	-189
V3	2,25	8	4,07	-91	-40172	0	-6941	-37087	-1842	-7761	-110	-185

2.2 Apports de la réconciliation des données expérimentales

2.2.1 Estimation de la qualité des mesures

La réconciliation des données expérimentales brutes a permis d'ajuster les données, en les faisant varier tant que possible dans les gammes d'incertitudes liées aux mesures, afin qu'elles satisfassent parfaitement les équations de bilans matière. La comparaison des données réconciliées avec les données brutes permet d'évaluer, par l'écart obtenu, la qualité des mesures brutes.

..2.2.1.1 Bilan matière sur l'eau

La Figure 6-19 compare les quantités de matière en entrée et en sortie du réacteur pour les données expérimentales brutes et celles réconciliées. Les données réconciliées satisfaisant parfaitement le bilan matière sur l'eau, celles-ci sont toutes représentées sur la droite d'équation :

$$n_{H_2O,r} + n_{H_2O,d} + n_{H_2O,v} = n_{H_2O,e}$$

$n_{H_2O,r}$ étant une donnée calculée par la réconciliation, et n'existant pas à l'état brut, la valeur utilisée dans cette comparaison est calculée à partir de mesures (par spectroscopie d'absorption atomique) de quantités de l'élément sodium dans la solution de soude produite, en conservant l'hypothèse selon laquelle l'échantillon serait initialement composé de sodium et de soude monohydratée uniquement.

$$n_{H_2O,r} = n_{Na}^0 \quad (6-1)$$

Et :

$$n_{Na}^0 = n_{\text{elt Na,AA}} - n_{(NaOH,H_2O)}^0 \quad (6-2)$$

Avec $n_{\text{elt Na,AA}}$ la quantité de l'élément sodium déterminée par spectroscopie d'absorption atomique dans la solution de soude produite.

$$n_{(NaOH,H_2O)}^0 = \frac{m_{\text{éch}}^0 - M_{Na} \times n_{\text{elt Na,AA}}}{M_{H_2O} + M_O + M_H} \quad (6-3)$$

Les mesures de l'élément Na par spectroscopie d'absorption atomique ayant été effectuée tardivement au cours de cette étude, elles n'ont pas été prises en compte pour la réconciliation des données.

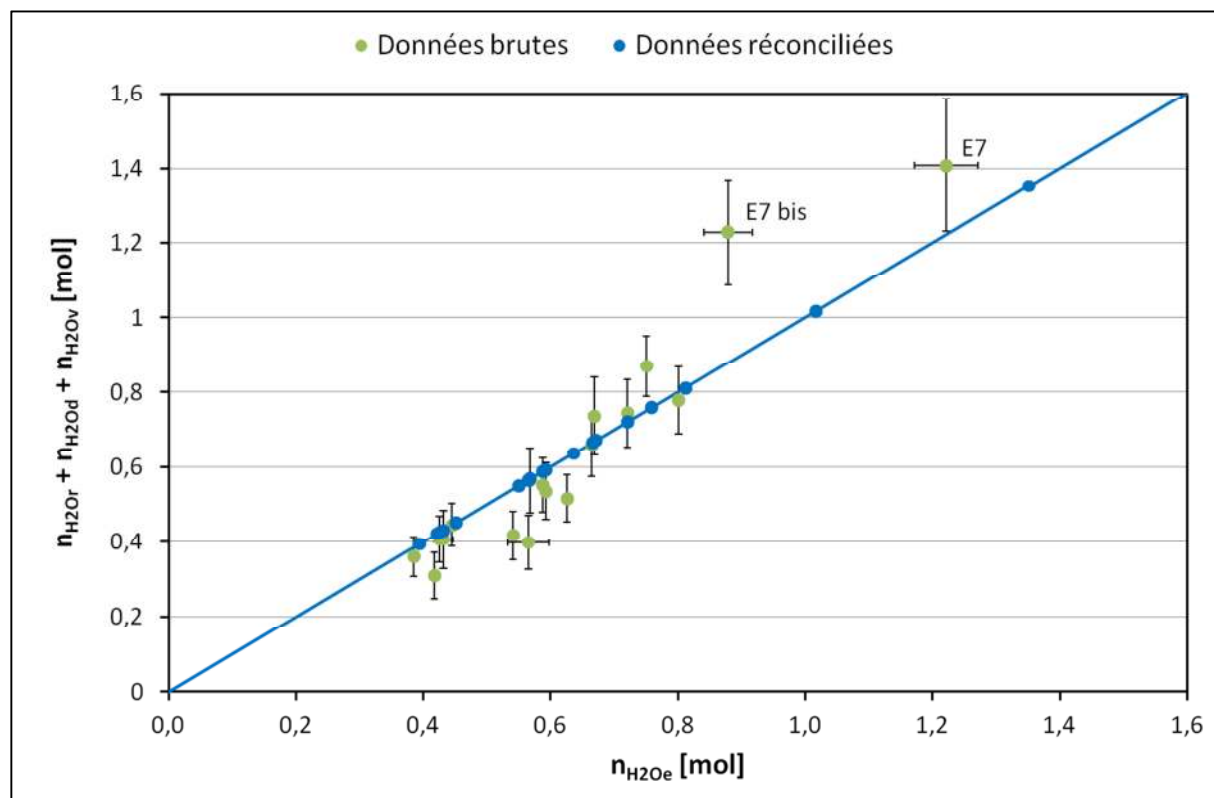


Figure 6-19 : Bilan matière sur l'eau.

Pour la majorité des essais, les données réconciliées ont été ajustées dans la gamme d'incertitudes liée à la mesure. Un écart important entre les mesures brutes et réconciliées peut être observé pour les essais E7 et E7bis. Des incertitudes plus importantes sur la quantité d'eau de dissolution et d'eau vapeur peuvent expliquer ces écarts.

..2.2.1.2 Bilan matière sur H_2

La Figure 6-20 présente les écarts entre les quantités d'hydrogène brutes et réconciliées. Les quantités d'hydrogène réconciliées satisfaisant toutes le bilan matière sur l'hydrogène, celles-ci sont représentées sur la droite d'équation $n_{H_2,s} = n_{H_2,prod}$.

Les quantités d'hydrogène produites $n_{H_2,prod}$ sont calculées à partir des quantités de sodium ayant réagi d'après la relation :

$$n_{H_2,prod} = \frac{1}{2} n_{Na}^0 \quad (6-4)$$

Comme pour le bilan sur l'eau, la quantité brute de sodium ayant réagi n'est pas mesurée, mais calculée à partir des mesures de l'élément sodium dans la solution de soude déterminées par spectroscopie d'absorption atomique.

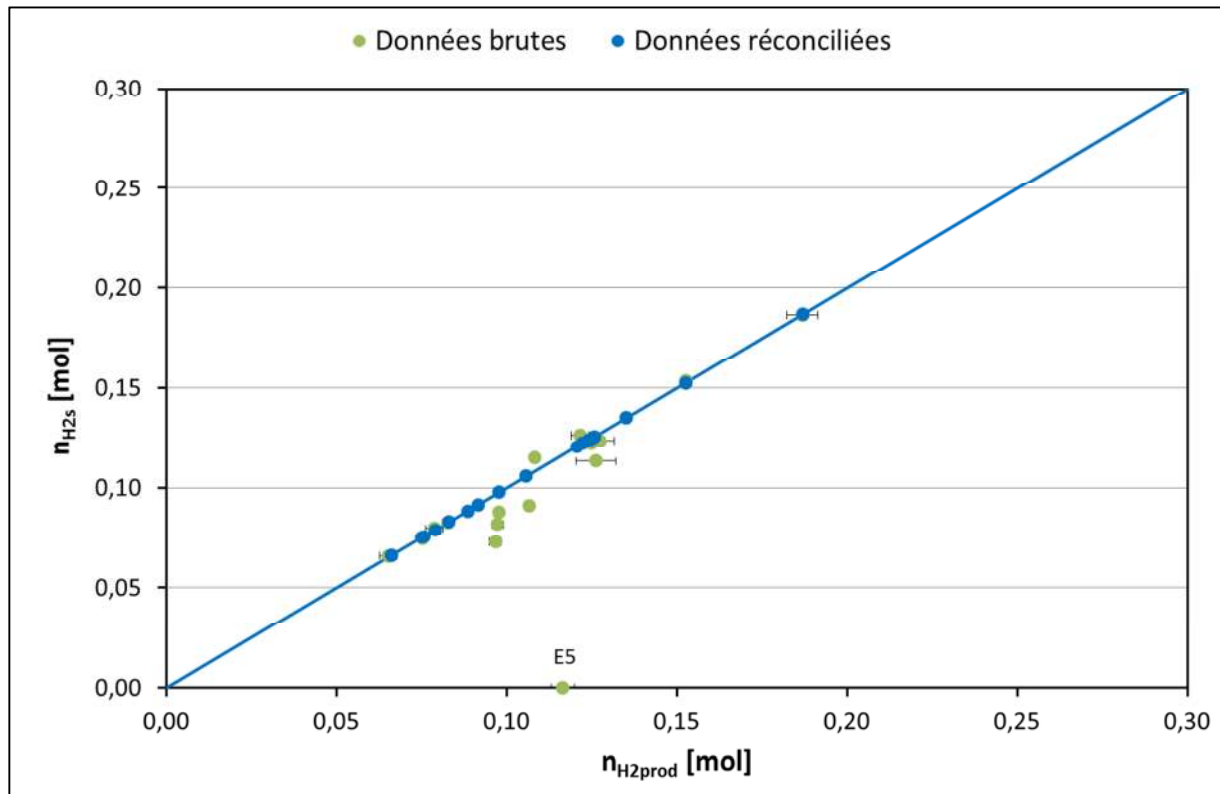


Figure 6-20 : Bilan matière sur H₂.

Pour la plupart des essais, les données ont été réconciliées dans la plage d'incertitude liée à la mesure. Pour l'essai E5, la quantité d'hydrogène en sortie n'avait pas pu être mesurée. La réconciliation de données a, cependant, permis de déterminer la valeur associée.

..2.2.1.3 Bilan matière sur NaOH

La Figure 6-21 présente les écarts entre les quantités d'hydroxyde de sodium brutes et réconciliées. Les quantités d'hydroxyde de sodium réconciliées satisfaisant toutes le bilan matière sur NaOH, celles-ci sont représentées sur la droite d'équation $n_{NaOH,s} = n_{NaOH,e} + n_{NaOH,prod}$.

Les quantités d'hydroxyde de sodium produites $n_{NaOH,prod}$ sont calculées à partir des quantités de sodium ayant réagi d'après la relation :

$$n_{NaOH,prod} = n_{Na}^0 \quad (6-5)$$

Comme pour les bilans sur l'eau et l'hydrogène, les quantités brutes de sodium ayant réagi ne sont pas mesurées, mais calculées à partir des mesures de l'élément sodium dans la solution de soude déterminées par spectroscopie d'absorption atomique.

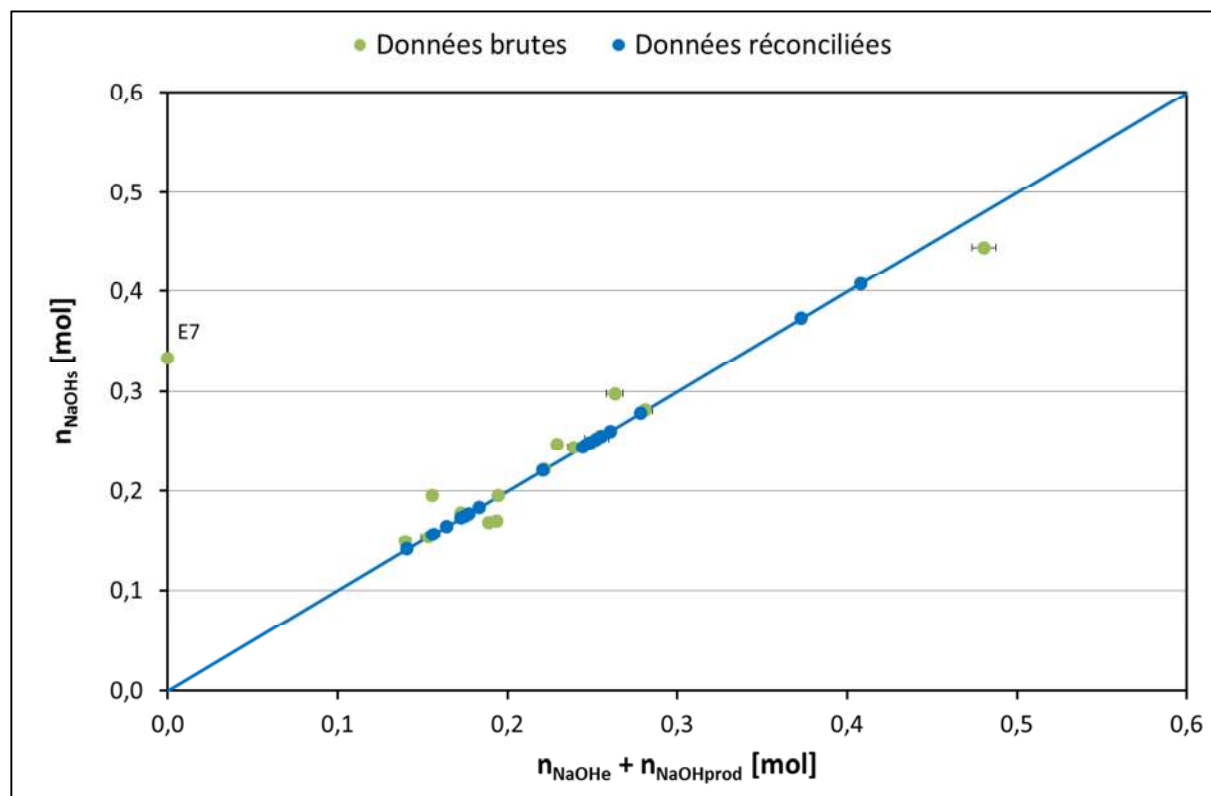


Figure 6-21 : Bilan matière sur NaOH.

Pour l'essai E7, la mesure de l'élément sodium dans la solution de soude n'a pu être réalisée.

2.2.2 Conséquences de la réconciliation sur les quantités de NaOH et H_2 mesurées

La Figure 6-22 ci-dessous représente l'écart des mesures de NaOH et H_2 à la stœchiométrie imposée par la réaction principale entre le sodium et l'eau. Elle permet d'une part d'évaluer la qualité des mesures brutes par la visualisation de leur écart avec les données réconciliées. D'autre part, l'écart des mesures par rapport à la droite d'équation $n_{NaOH,produit} = 2 \times n_{H_2,produit}$ est caractéristique de la pureté en sodium de l'échantillon initial.

Des écarts importants entre les données réconciliées et la droite d'équation $n_{NaOH,produit} = 2 \times n_{H_2,produit}$ pour les essais E7 et E7bis indiquent que les échantillons utilisés lors de ces essais avaient été, avant hydrolyse, d'avantage transformés en $NaOH, H_2O$ que les autres échantillons. En effet, ces essais ayant été les premiers réalisés, les temps de préparation des échantillons étaient plus longs. Le sodium, pour ces essais, a également été prélevé à l'une des extrémités du tube métallique (décrit au chapitre 4), et était donc exposé à l'air au moment de sa découpe. Cette observation sur la caractérisation des échantillons est confortée dans le paragraphe suivant.

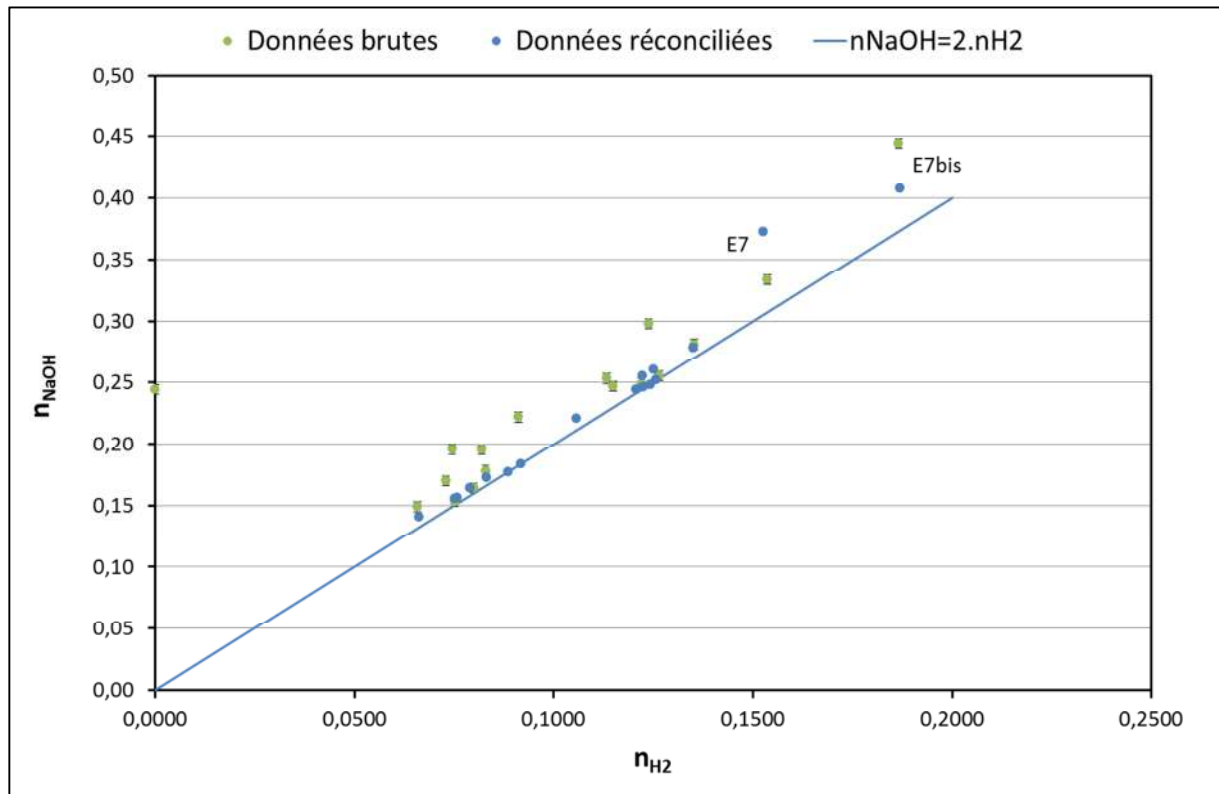


Figure 6-22 : Résultats de la réconciliation sur les produits de réaction.

2.2.3 Détermination de la composition initiale des échantillons

Les équations de bilans matière, utilisées pour réconcilier les données expérimentales, permettent de corriger les mesures réalisées et de déterminer la composition initiale des échantillons, en maintenant l'hypothèse que ceux-ci sont uniquement composés de sodium et d'hydroxyde de sodium monohydraté.

Le Tableau 6-6 présente ci-après les compositions initiales calculées pour chaque échantillon ainsi que le pourcentage massique de sodium transformé en $\text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}$ avant l'hydrolyse.

Ces résultats sont représentés graphiquement sur la Figure 6-23.

Tableau 6-6 : Compositions initiales des échantillons.

# Essai	$m_{éch}^0$ (mesurée) [g]	n_{Na}^0 (calculée) [mol]	$n_{(NaOH,H_2O)}^0$ (calculée) [mol]	Sodium préalablement transformé [%mass]
E1	6,342	0,250	0,010	3,9
E1.5	3,762	0,152	0,005	3,1
E2	4,202	0,166	0,007	3,8
E2.5	3,546	0,132	0,009	6,2
E3	5,397	0,211	0,0092	4,2
E3.5	3,986	0,158	0,006	3,7
E4	6,252	0,245	0,011	4,3
E4.5	5,706	0,245	0,001	0,6
E5	5,72	0,241	0,003	1,2
E5.5	5,711	0,248	0,000	0,0
E6	5,811	0,251	0,001	0,2
E7	10,944	0,305	0,068	18,2
E7bis	10,569	0,374	0,034	8,4
E8	6,673	0,270	0,008	2,8
E9	3,766	0,150	0,005	3,5

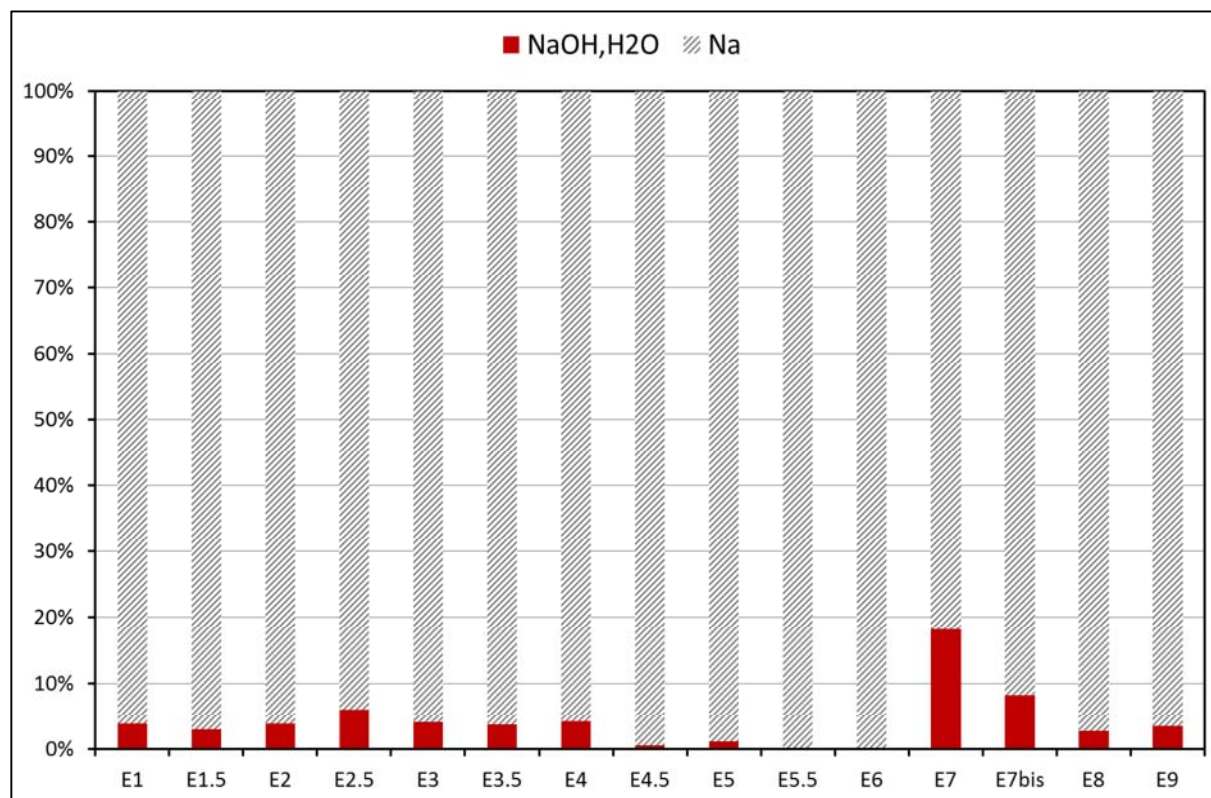


Figure 6-23 : Compositions initiales des échantillons calculées.

En excluant les résultats fournis par l'essai E7, qui présentent un taux de transformation de 18 % en masse, environ 3 % du sodium initial seraient transformés en soude hydratée lors de l'exposition à l'air des échantillons entre le moment de prélèvement et les essais.

Cette valeur semble cohérente avec les observations indiquant la présence initiale de soude sur toute la surface des échantillons. Les échantillons des essais E7 et E7bis avaient des masses plus importantes de l'ordre de 10 g. Les taux de transformation initiale observés sur ces essais sont plus élevés (respectivement 18 % et 8 %) et peuvent s'expliquer en partie par le fait que la surface exposée à l'air était plus importante. Aussi, l'essai E7 fut le premier réalisé, la mise en place de l'échantillon dans le réacteur a nécessité plus de temps que pour les essais suivants, augmentant ainsi la durée de son exposition à l'air.

Les représentations des volumes occupés par le sodium et l'hydroxyde de sodium monohydraté sont présentées dans le Tableau 6-7. Elles permettent d'illustrer l'épaisseur de sodium transformé : celle-ci est comprise entre 0,5 mm et 2,8 mm en fonction du taux de transformation.

Tableau 6-7 : Représentations volumiques des échantillons.

# Échantillon	Perspective	Vue de dessus	Vue de profil
<u>Essai E7</u> $m_{éch}^0 = 10,944 \text{ g}$ Transformé à 18,2 %			
<u>Essai E7bis</u> $m_{éch}^0 = 10,569 \text{ g}$ Transformé à 8,4 %			
<u>Essai E2.5</u> $m_{éch}^0 = 3,546 \text{ g}$ Transformé à 6,2 %			
<u>Moyenne</u> $m_{éch}^0 = 5 \text{ g}$ Transformé à 3 %			

Ces calculs associés aux observations décrites en première partie de ce chapitre justifient l'hypothèse selon laquelle l'échantillon, en début d'hydrolyse, serait uniquement composé de sodium et de NaOH,H₂O issus d'une transformation préalable du sodium en surface de l'échantillon, suite à son exposition à l'air entre son prélèvement et le début de l'essai.

Le calcul du bilan matière, reposant sur cette hypothèse, permet donc une détermination fiable de la composition initiale des échantillons.

L'ensemble des résultats exposés dans cette partie va être exploitée afin de déterminer l'influence des paramètres testés, qui sont les débits d'eau, d'argon, la masse initiale des échantillons et leur activité massique, sur la répartition du tritium, d'une part, selon sa forme chimique, et d'autre part, entre les effluents liquide et gazeux générés par l'hydrolyse. L'exploitation de cette étude paramétrique est présentée dans la partie suivante.

Étude paramétrique

2

L'ensemble des données exposées précédemment va être exploité dans ce chapitre afin de déterminer l'influence des paramètres testés (débits d'eau, d'argon, masse initiale des échantillons et activité massique) sur la répartition du tritium, d'une part, selon sa forme chimique, et d'autre part, entre les effluents liquide et gazeux générés par l'hydrolyse. L'exploitation de cette étude paramétrique est présentée par la suite.

1 Présentation générale de la répartition du tritium

La répartition du tritium entre les effluents liquide et gazeux, et entre les espèces chimiques HT et HTO a été représentée pour chaque essai sur les figures Figure 6-24 à Figure 6-27. Les pourcentages indiqués sur chacune de ces figures sont molaires.

La Figure 6-24 représente la répartition du tritium en phase gazeuse pour chaque essai, selon sa forme HT/HTO. La forme HT prédomine dans la majorité des essais. Elle est comprise entre 49 et 85 %. Cette observation est contraire à celle faite pour les essais analysés au chapitre 3 de ce manuscrit, où le tritium en phase gazeuse était à 80 et 92 % sous forme de vapeur d'eau tritiée. Les essais d'hydrolyse en question avaient cependant été réalisés en milieu ouvert, sous air.

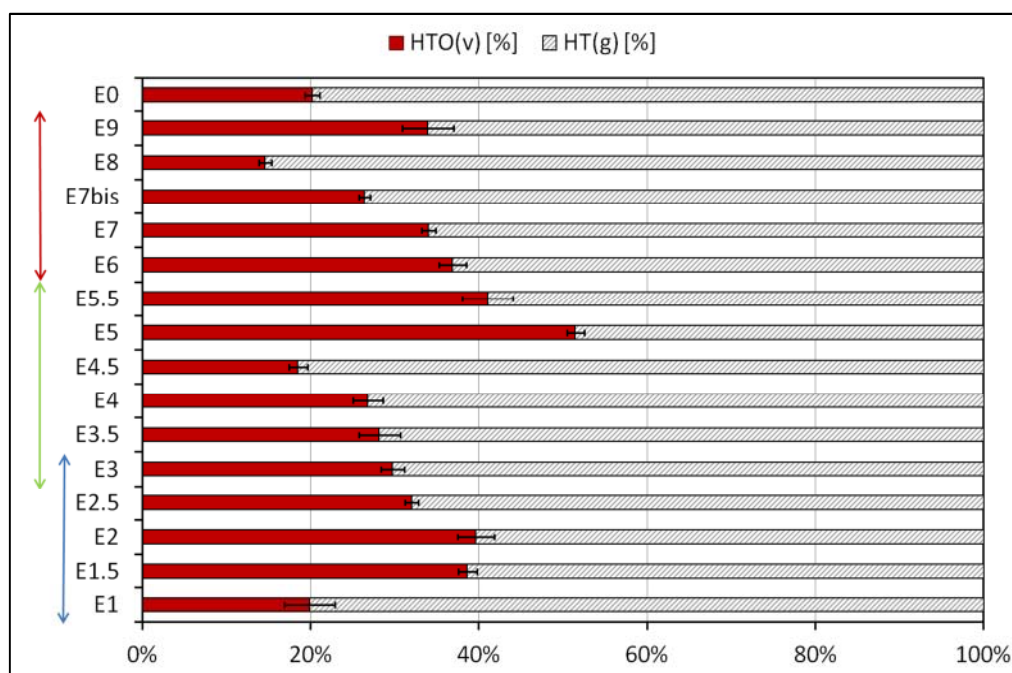


Figure 6-24 : Répartition molaire du tritium dans l'effluent gazeux sous ses formes HT(g) et HTO(v)

◇ Q_{Ar} variable ; ◇ Q_{eau} variable ; ◇ $m_{éch}$ variable

La Figure 6-25 présente la répartition du tritium entre les effluents liquide et gazeux, sans distinction sur sa forme chimique. Une grande disparité est observée dans ces résultats. Les pourcentages molaires de tritium se trouvant en phase liquide sont compris entre 34 et 72 %.

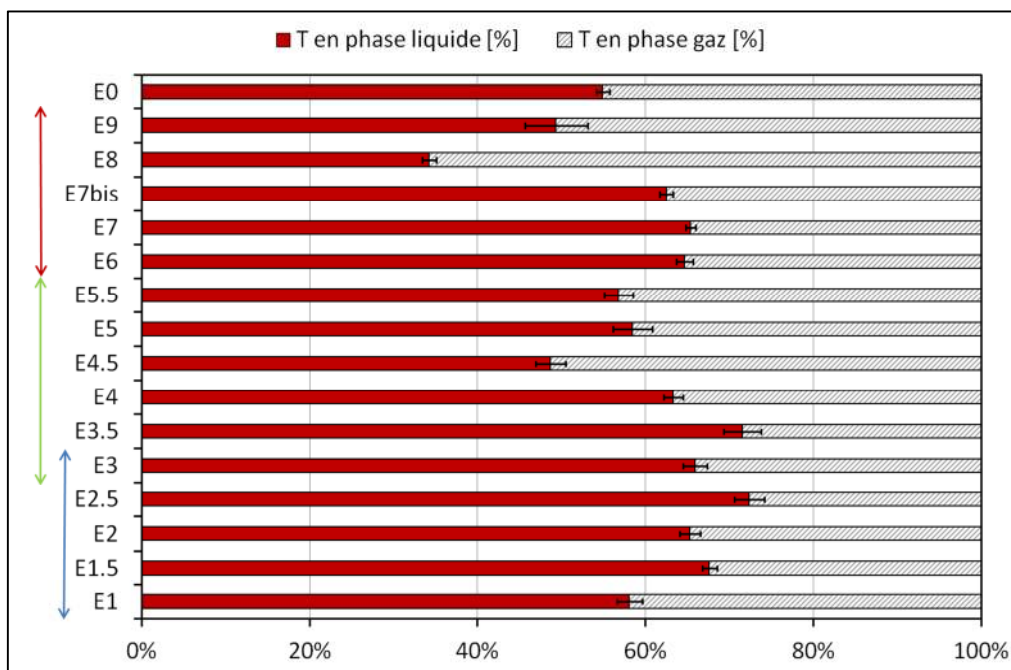


Figure 6-25 : Répartition molaire du tritium entre l'effluent liquide et l'effluent gazeux.

◇ Q_{Ar} variable ; ◇ Q_{eau} variable ; ◇ $m_{éch}$ variable

La Figure 6-26 présente la répartition du tritium selon ses formes chimiques HT et HTO, indépendamment de son état physique (liquide ou gazeux). Le tritium est, pour la grande majorité des essais, préférentiellement sous la forme d'eau tritiée (entre 43 et 82 %).

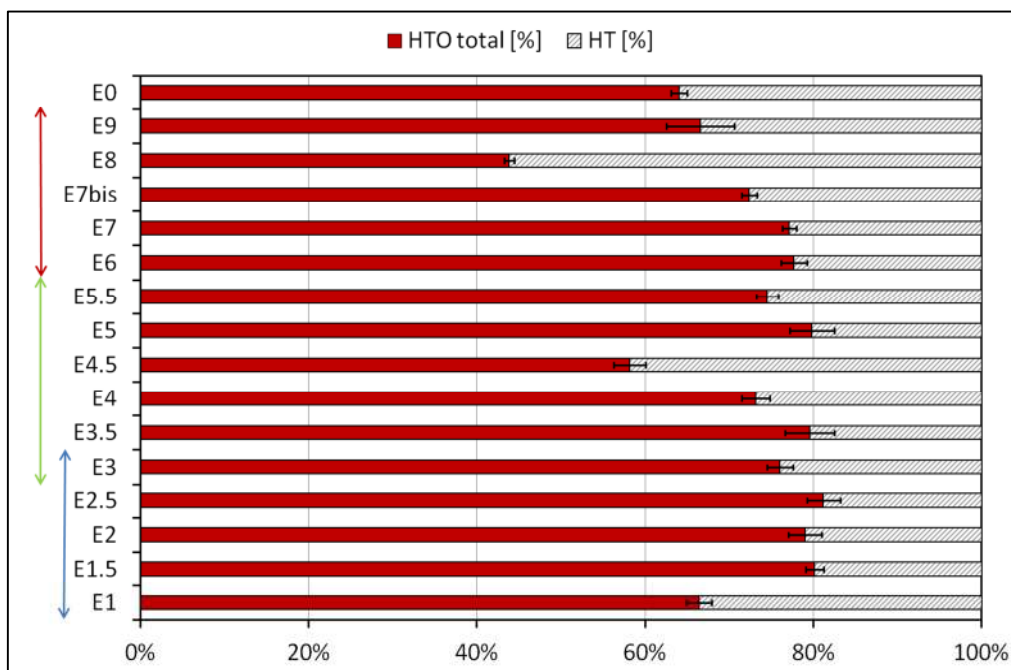


Figure 6-26 : Répartition molaire du tritium selon sa forme chimique HT/HTO.

◇ Q_{Ar} variable ; ◇ Q_{eau} variable ; ◇ $m_{éch}$ variable

La Figure 6-27 présente la répartition de l'eau tritiée entre les effluents liquide et gazeux. La forme HTO est présente en majorité dans l'effluent liquide (entre 73 et 90 % molaires).

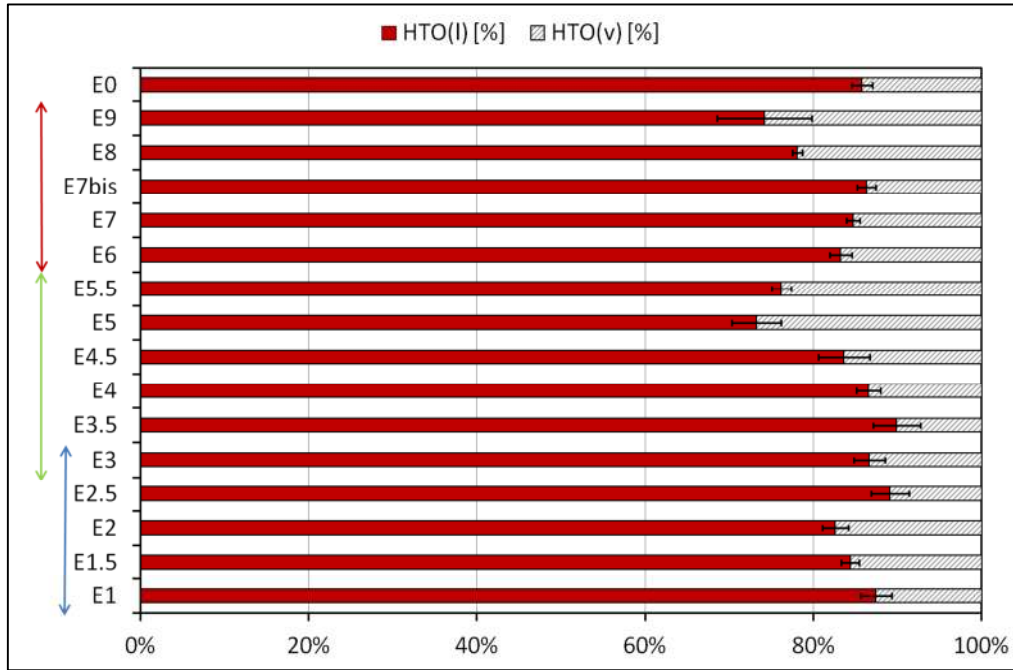


Figure 6-27 : Répartition molaire de l'eau tritiée entre l'effluent liquide et l'effluent gazeux.

◊ Q_{Ar} variable ; ◊ Q_{eau} variable ; ◊ $m_{éch}$ variable

Les écarts observés dans les résultats de la répartition du tritium représentés sur les figures Figure 6-24 à Figure 6-27 sembleraient indiquer une forte dépendance des paramètres étudiés sur la répartition du tritium. Une analyse plus détaillée de ces variations en fonction des débits d'eau, d'argon, de la masse initiale des échantillons et de l'activité massique totale est présentée dans la suite de ce chapitre.

2 Étude de l'influence du débit d'eau

L'eau injectée dans le système réactionnel a trois rôles déterminés à partir de l'étude phénoménologique réalisée. Une distinction est faite entre :

- L'eau réactive : une partie de l'eau injectée va réagir avec le sodium dans les conditions stœchiométriques définie par la réaction (2-17). Cette quantité d'eau dépendrait donc directement de la quantité de sodium initialement présente dans l'échantillon.
- L'eau en excès, pour laquelle une distinction est faite entre :
 - L'eau de dissolution/dilution de la soude, correspondant à l'excès d'eau permettant de dissoudre et diluer la soude formée par la réaction d'hydrolyse.
 - L'eau vaporisée : une partie de l'excès d'eau contenu dans la solution de soude est susceptible d'être vaporisée par une partie de l'énergie fournie par les réactions d'hydrolyse et de dissolution de la soude.

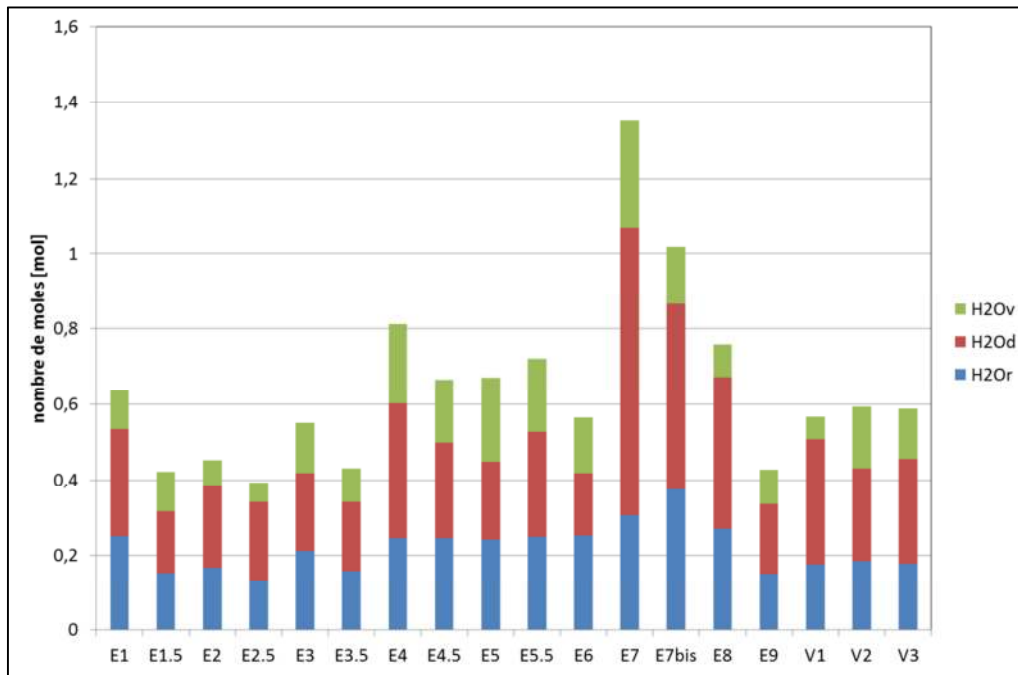


Figure 6-28 : Répartition de l'eau pour chaque essai.

La Figure 6-28 représente la répartition de l'eau pour chaque essai. Elle ne permet pas d'extraire d'information précise concernant la répartition de l'eau lors d'une hydrolyse. En effet, pour chacun des essais représentés, la masse de l'échantillon initiale varie. Celle-ci a une influence certaine sur l'eau réactive, réagissant mole à mole avec le sodium, mais également sur l'énergie libérée par les réactions, influant sur la répartition de l'excès d'eau entre les phases liquide et vapeur.

Pour tenter de s'affranchir de cette dépendance à la masse initiale de l'échantillon, les quantités d'eau en excès, vaporisée et liquide, ont été rapportées à la quantité initiale de sodium (et d'hydrure de sodium pour l'essai V1) et représentées pour chaque essai sur la Figure 6-29.

Ces résultats semblent indiquer une répartition de l'excès d'eau majoritaire en phase liquide. D'autre part, la quantité d'eau vaporisée, rapportée à la quantité initiale de sodium, semble plus importante pour les essais réalisés à débits d'eau plus élevés (essais E4 à E5.5).

Une analyse plus approfondie de cette répartition de l'eau est proposée dans les paragraphes suivants.

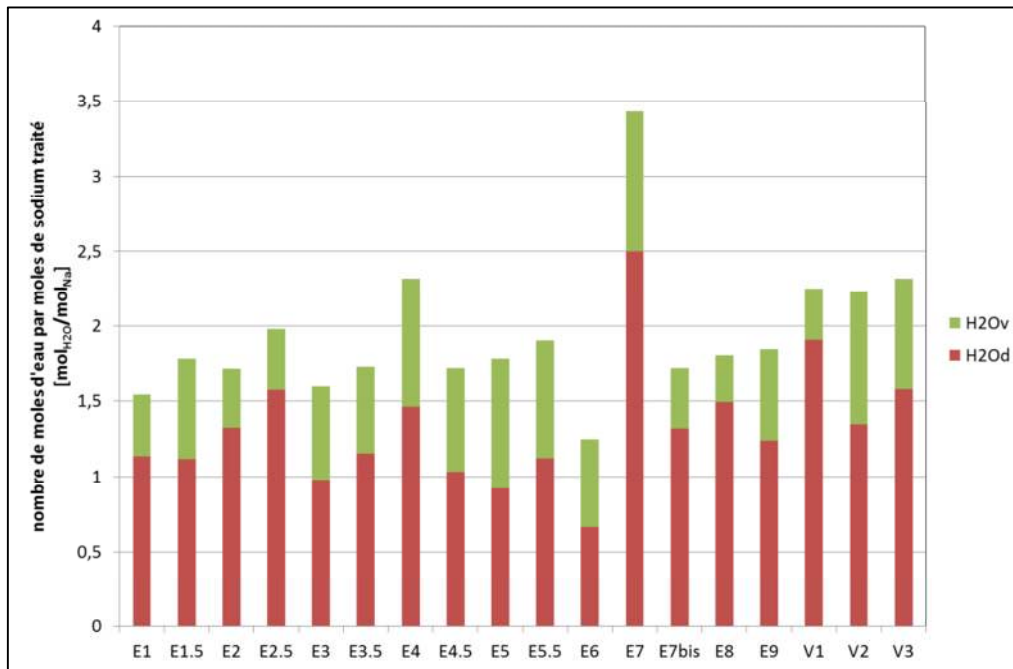


Figure 6-29 : Répartition de l'excès d'eau rapporté à la quantité de sodium traité pour chaque essai.

2.1 Influence du débit d'injection d'eau sur sa répartition entre les effluents

La Figure 6-30 présente l'influence de la puissance fournie par les réactions sur la répartition de l'excès d'eau entre les effluents liquide et vapeur.

Le taux de vaporisation représenté en ordonnée est défini comme la quantité d'eau vapeur sur la quantité d'eau en excès totale :

$$\text{Taux de vaporisation de } H_2O = \frac{n_{H_2O,v}^*}{n_{H_2O,v}^* + n_{H_2O,d}^*} \quad (6-6)$$

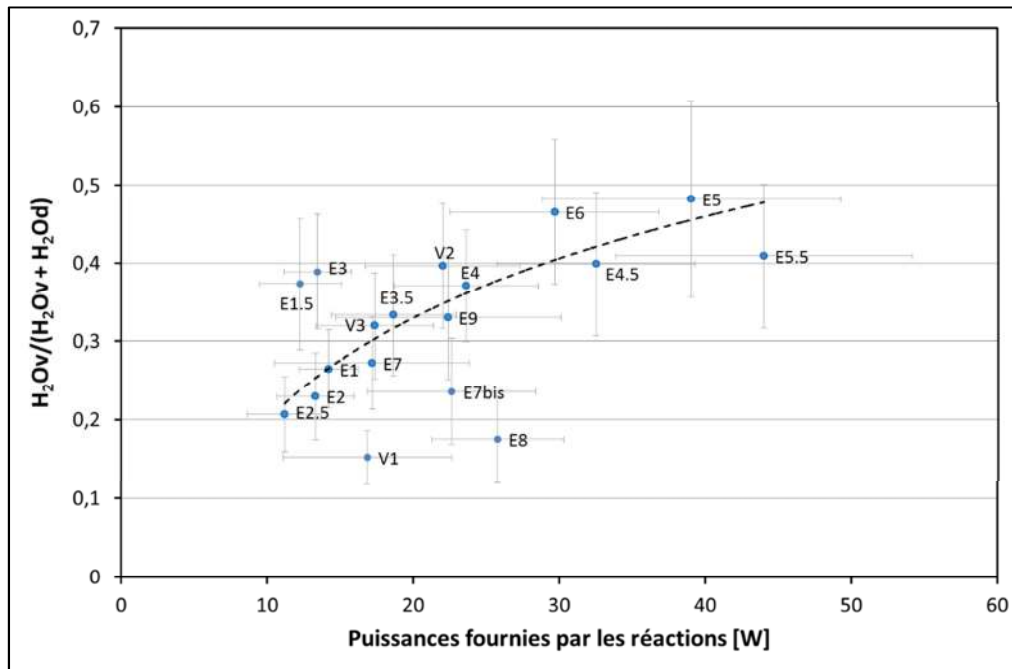


Figure 6-30 : Vaporisation de l'eau en excès.

L'étude de cette répartition pour l'eau en fonction des puissances fournies permet de s'affranchir des variations liées aux différences de masse entre les échantillons.

Plus la puissance fournie par les réactions est importante, plus la proportion d'eau en excès en phase vapeur est élevée.

2.2 Influence du débit d'injection d'eau sur la répartition du tritium entre les effluents

L'influence du débit d'eau en entrée de procédé sur la répartition du tritium a été testée sur les essais E3, E3.5, E4, E4.5, E5 et E5.5. Pour ces essais, le débit d'argon était maintenu constant alors que plusieurs débits d'eau, variant de 5 ml/h à 17,5 ml/h, ont été testés. Les résultats exploités dans ce paragraphe sont présentés dans le Tableau 6-2. Les figures Figure 6-24 et Figure 6-26, synthétisant la répartition du tritium pour l'ensemble des résultats, ne semblent pas mettre en évidence une quelconque influence du débit d'eau (en observant les variations sur les essais E3 à E5.5) sur la répartition du tritium selon sa forme chimique.

Cependant, d'après les hypothèses formulées au chapitre 3 de ce manuscrit, le débit d'eau est suspecté avoir une influence sur le débit de traitement et donc sur la puissance générée par les réactions, responsable du partage de l'eau sous ses deux formes H_2O et HTO entre les effluents liquide et gazeux. L'influence du débit d'eau sur la répartition de l'eau tritiée entre les effluents est présentée en Figure 6-31, conjointement à la répartition de l'eau H_2O , en excès. Le taux de vaporisation représenté en ordonnée est défini pour le tritium comme la quantité de HTO vapeur sur la quantité de HTO totale :

$$\text{Taux de vaporisation de HTO} = \frac{A_{\text{HTO}(v)}[\text{Bq}]}{A_{\text{HTO}(v)}[\text{Bq}] + A_{\text{HTO}(l)}[\text{Bq}]} \quad (6-7)$$

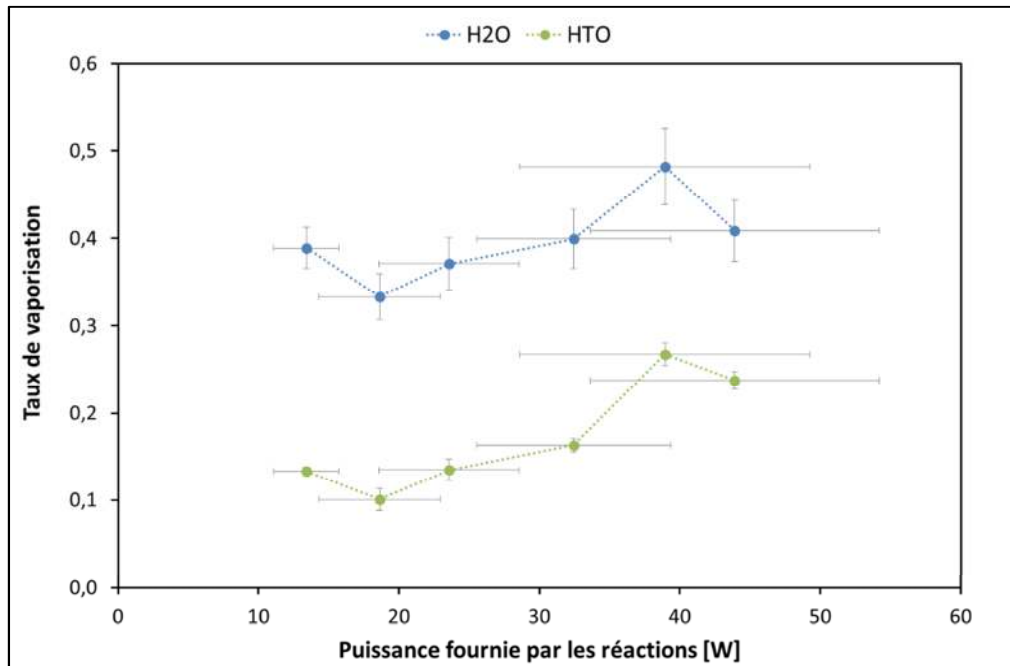


Figure 6-31 : Analogie entre la vaporisation de l'eau et la vaporisation de l'eau tritiée.

Les profils observés sont similaires, la répartition de l'eau tritiée semble donc dépendre des mêmes mécanismes que la répartition de l'eau.

Le Figure 6-31 met également en évidence que le taux de vaporisation de HTO est toujours plus faible que le taux de vaporisation de H₂O. HTO est légèrement plus lourde que H₂O et se vaporise donc en plus faible proportion, à puissance fournie égale (effet isotopique sur la pression de vapeur [86]). Toutefois, les écarts observés habituellement entre deux molécules contenant des isotopes de l'hydrogène n'expliqueraient pas un écart aussi important.

Les allures croissantes des courbes indiquent, comme conclu lors de l'observation de la Figure 6-30, que plus la puissance fournie par les réactions est élevée, plus les proportions de HTO et H₂O retrouvées en phase gazeuse sont importantes.

La proportion de HTO(v) est régie par des transferts thermiques au sein de l'échantillon :

- Puissance absorbée par le sodium du fait de son échauffement et de sa fusion locale.
- Puissance absorbée par le gaz
- Puissance absorbée par l'échauffement de la couche d'hydroxyde de sodium solide.
- Puissance absorbée par l'échauffement et la vaporisation du film de soude liquide.

La puissance disponible P_{dispo} pour l'échauffement et la vaporisation du film liquide de soude, contenant HTO, est définie par la relation suivante :

$$P_{dispo} = P_{réactions} - P_{échauffement Na} - P_{fusion Na} - P_{pertes} \quad (6-8)$$

La Figure 6-32 ci-dessous présente pour quelques essais le taux de vaporisation de HTO, la température moyenne relevée par les thermocouples placés dans les échantillons T_{moy} et la température de vaporisation T_{vap} des solutions aqueuses de soude recueillies en fond de réacteur, en fonction de P_{dispo} .

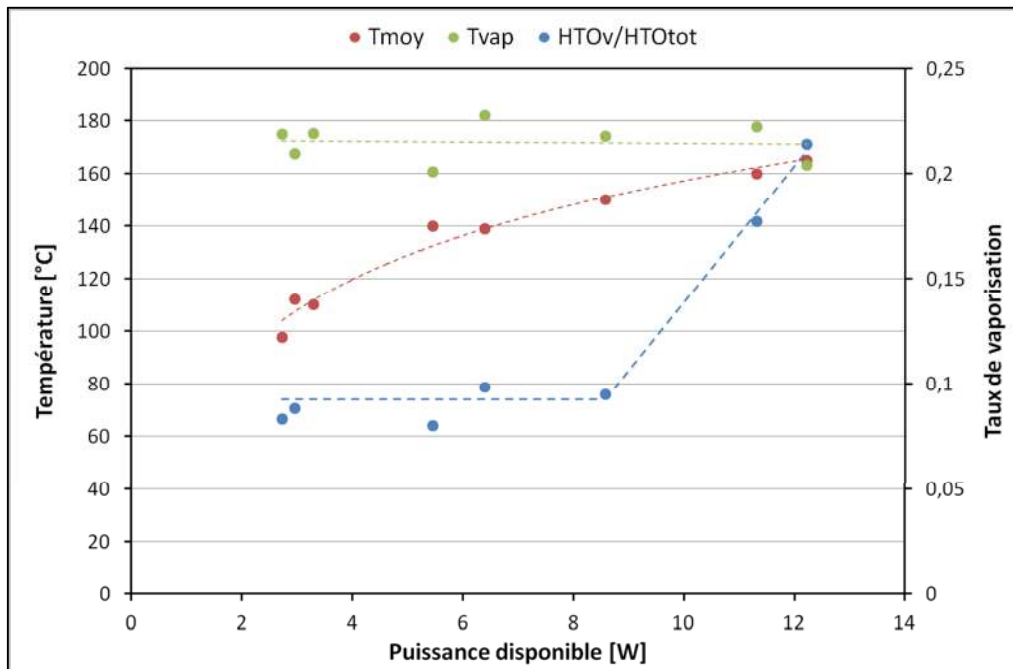
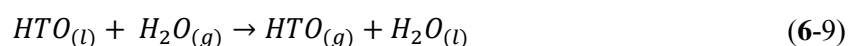


Figure 6-32 : Évolution de la température et du taux de vaporisation de HTO en fonction de la puissance disponible.

Lorsque la puissance disponible augmente, jusqu'à une valeur seuil de 8 W environ, le taux de vaporisation de HTO reste constant et la température moyenne relevée (assimilée à la température dans le film de soude, conformément aux remarques faites précédemment) croît régulièrement. Pour des puissances disponibles supérieures à 8 W environ, la température moyenne relevée se rapproche de la température de vaporisation de la solution de soude et le taux de vaporisation de HTO augmente. Ces phénomènes renforcent l'hypothèse selon laquelle l'eau tritiée est générée à l'état liquide dans le système, et se vaporise ensuite en partie avec l'eau non tritiée grâce à l'énergie générée par les réactions chimiques.

Un mécanisme d'échange isotopique entre le tritium gazeux HT et l'eau pour produire de l'hydrogène et de la vapeur d'eau tritiée semble exclu.

En revanche, on peut suspecter que l'équilibre isotopique entre $HTO_{(l)}$ et $H_2O_{(v)}$ soit à l'œuvre au niveau du film de soude :



L'hypothèse d'une répartition isotopique équivalente entre la phase liquide de soude aqueuse et la phase vapeur peut être faite. Ce point n'a pu être vérifié dans le cadre de ce travail mais mériterait qu'on s'y attache. Une telle hypothèse pourrait permettre d'expliquer en quoi les taux de vaporisation H_2O et HTO diffèrent d'un facteur 3 environ.

3 Étude de l'influence du débit d'argon

L'influence du débit d'argon en entrée de procédé sur l'hydrolyse a été testée sur les essais E1, E1.5, E2, E2.5 et E3. Pour ces essais, le débit d'eau était maintenu constant alors que plusieurs débits d'argon, variant de 1,5 l/min à 4,5 l/min, ont été étudiés. Les résultats exploités dans ce paragraphe sont présentés dans les tableaux Tableau 6-2 et Tableau 6-4. Les différentes répartitions du tritium représentées en figures Figure 6-24 à Figure 6-27 ne semblent pas indiquer d'influence du débit d'argon sur la répartition du tritium.

Dans ce travail de thèse, l'hypothèse que le débit de balayage de gaz inerte puisse avoir une influence sur l'évaporation de l'eau tritiée est émise. La Figure 6-33 représente les variations des taux de vaporisation de l'eau et de l'eau tritiée en fonction du débit d'argon. Aucune influence notable du débit de gaz de balayage sur la répartition de l'eau et du tritium entre les effluents n'est mise en évidence. Cependant, la plage de valeurs utilisées pour les essais de cette étude paramétrique est relativement faible par rapport aux débits envisagés dans une installation à échelle industrielle (plusieurs centaines de m^3/h). Le mécanisme d'évaporation de l'eau tritiée contenue dans le film de solution de soude pourrait alors être non négligeable.

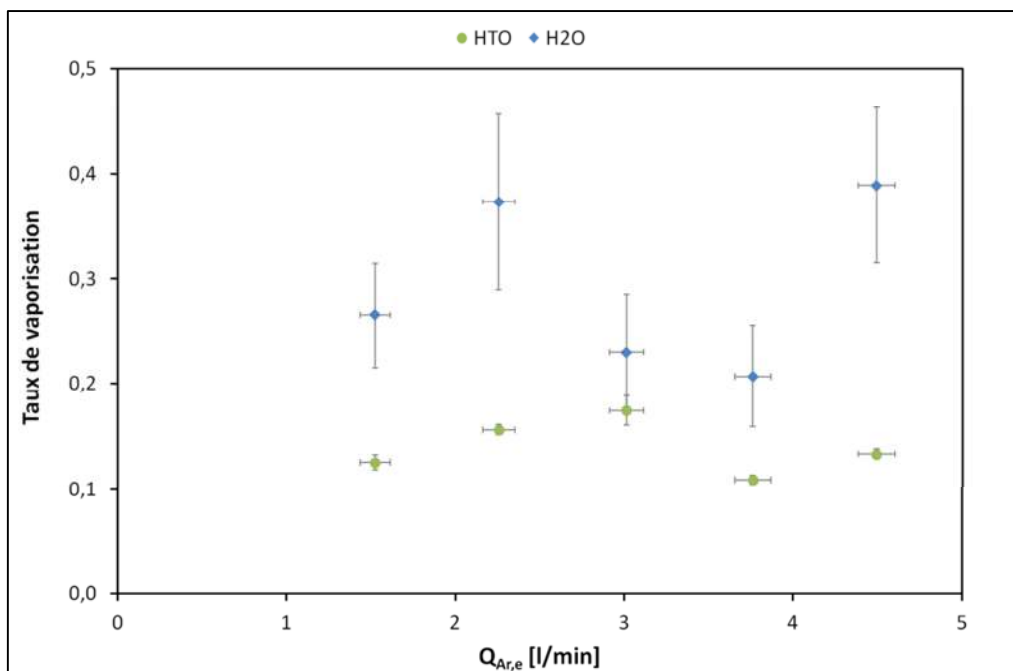


Figure 6-33 : Influence du débit d'argon sur la répartition de l'eau et de l'eau tritiée au sein des effluents.

Un essai, E9, a été réalisé en plaçant l'arrivée d'argon juste au dessus de l'échantillon de sodium (l'argon est alimenté en périphérie de l'enceinte réacteur, sous la grille de maintien, pour tous les autres essais). Aucune différence notable n'a été observée sur cet essai.

4 Étude de l'influence de la masse initiale des échantillons

L'influence de la masse initiale des échantillons sur la répartition du tritium a été testée sur les essais E6, E7, E7bis, E8 et E9. Pour ces essais, les débits d'eau et d'argon étaient maintenu constants. Les masses initiales des échantillons variaient de 3,8 à 10,9 g. L'influence de cette masse initiale sur la répartition de l'eau et de l'eau tritiée entre les effluents est présentée en Figure 6-34.

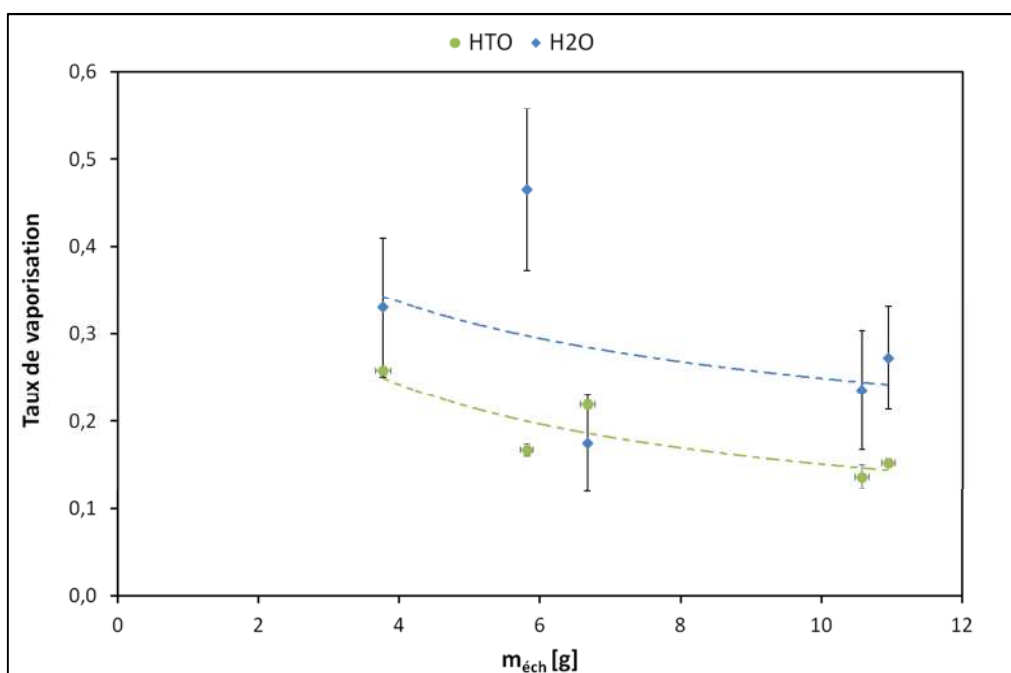


Figure 6-34 : Influence de la masse initiale de l'échantillon sur la répartition de l'eau et de l'eau tritiée.

A débit d'eau et d'argon constant, plus la masse de l'échantillon est faible et plus les proportions de HTO et H₂O sont importantes en phase vapeur.

Les échantillons sont de formes cylindriques, de diamètres sensiblement égaux (sauf pour E7 et E7bis) mais de hauteurs différentes, les surfaces réactionnelles sont donc considérées égales et constantes d'un échantillon à l'autre. Plus la masse initiale de l'échantillon est faible, plus la quantité d'énergie (développée par la réaction en surface de l'échantillon) nécessaire à l'échauffement et à la fusion de cette masse sera faible. L'excès d'énergie, disponible pour l'échauffement et la vaporisation de l'eau et de l'eau tritiée contenues dans le film de soude, sera donc plus important pour de petites masses.

Afin de s'affranchir des variations de surfaces (pour les échantillons E7 et E7bis), la Figure 6-35 présente l'évolution du taux de vaporisation de l'eau en fonction de la surface spécifique des échantillons E7, E7bis, E8 et E9. La surface spécifique est calculée d'après la relation :

$$S_{spécifique} = \frac{S [m^2]}{m_{Na}^0 [kg]} \quad (6-10)$$

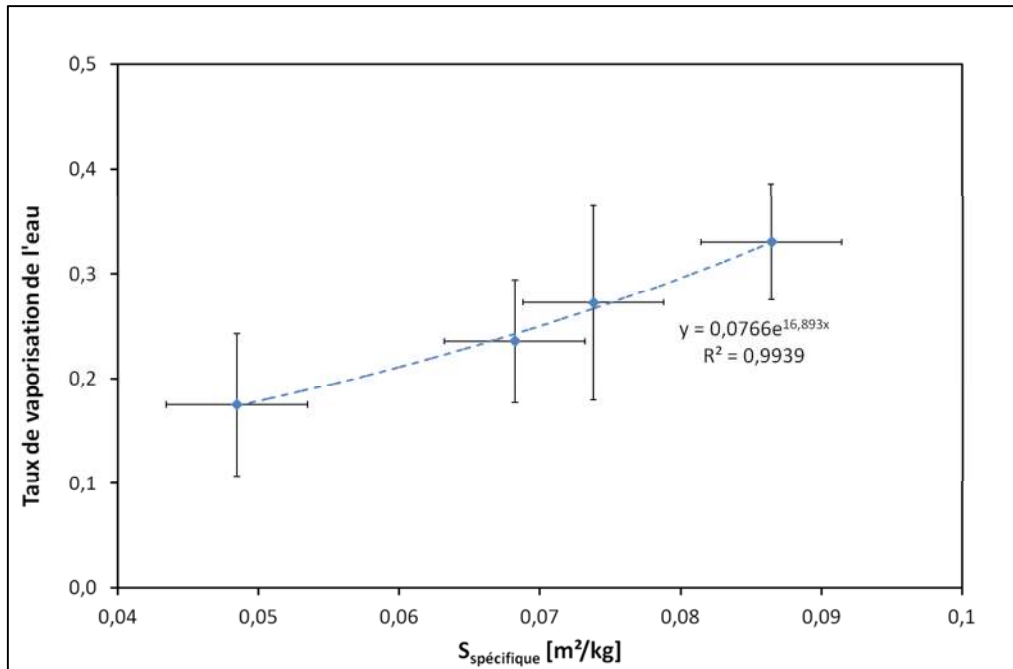


Figure 6-35 : Influence de la surface spécifique sur la répartition de l'eau.

L'observation de la Figure 6-35 indique que plus la surface spécifique de l'échantillon est élevée, moins l'eau est vaporisée.

Ces observations viennent consolider le modèle phénoménologique à savoir que le sodium évacue l'énergie de la réaction dans un premier temps par son échauffement jusqu'à sa température de fusion. Lorsqu'il ne peut plus emmagasiner d'énergie, celle-ci est transférée au film de soude.

5 Influence de l'activité massique totale de l'échantillon sur la répartition du tritium

Bien que les échantillons hydrolysés lors de cette campagne d'essais paramétrique proviennent tous d'un même tronçon de tube, une hétérogénéité importante a été observée dans les activités massiques de ceux-ci. Elles se répartissent entre 8,5 et 135 Bq/g_{éch}. Ces variations, rapportées à des concentrations massiques en tritium dans les échantillons correspondent à des valeurs comprises entre 4×10^{-14} g_T/g_{éch} et 4×10^{-13} g_T/g_{éch}. Une homogénéité dans la répartition du tritium pour de si faibles concentrations semble difficile à atteindre. De plus, cette disparité pourrait s'expliquer par l'établissement d'un gradient de concentration en tritium dans le tube lorsque le sodium s'est refroidi, la cristallisation des impuretés étant favorisée aux parois.

Toutefois, ces différences observées permettent d'étudier une influence éventuelle de l'activité massique totale de l'échantillon sur la répartition du tritium. Les résultats de la répartition du tritium

entre ses formes chimiques HT et HTO, sans distinction faite sur son état physique (liquide ou gazeux) et en fonction de l'activité massique totale sont représentés sur la Figure 6-36.

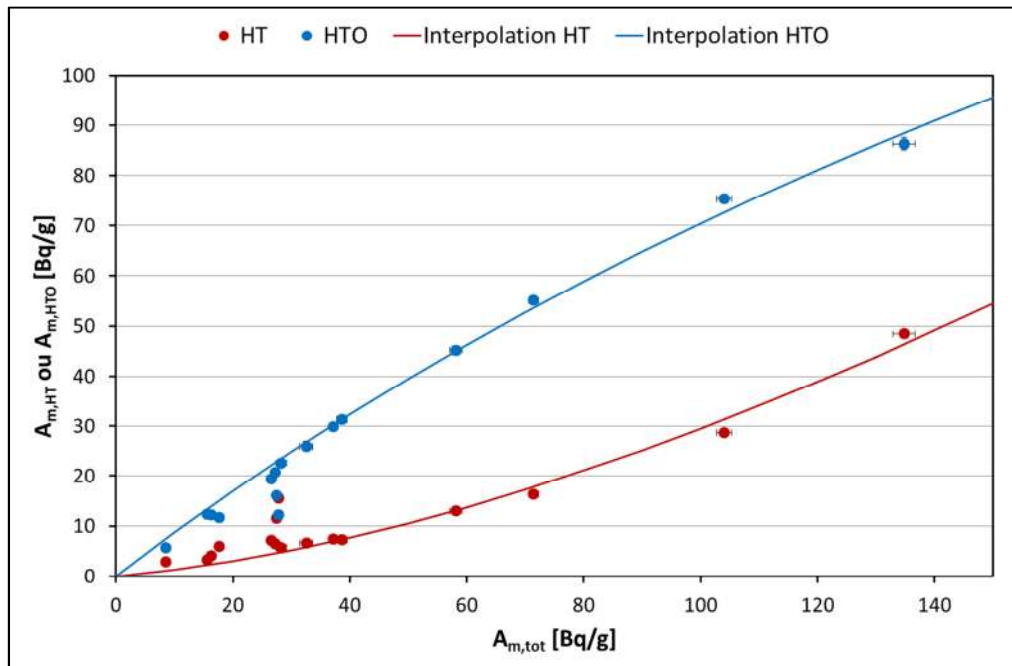


Figure 6-36 : Influence de l'activité massique totale sur la répartition du tritium entre ses formes HT et HTO.

Les résultats présentés indiquent des évolutions croissantes et régulières des concentrations en HT et HTO en fonction de la concentration totale en tritium, et ce, indépendamment des paramètres opératoires utilisés.

Des allures de courbes différentes apparaissent selon que l'on considère la forme HTO ou HT. La première augmente de manière plus significative que la seconde pour de très faibles activités, inférieures à environ 80 Bq/g. La tendance s'inverse ensuite, l'augmentation de HT est plus importante que celle de HTO pour des activités massiques totales supérieures à environ 80 Bq/g.

Le rapport $\frac{HT}{HT+HTO}$ est tracé en fonction de l'activité massique totale sur la Figure 6-37.

Pour des activités massiques totales inférieures à environ 30 Bq/g, les valeurs du rapport $\frac{HT}{HT+HTO}$ sont dispersées. Pour des activités totales supérieures à 30 Bq/g cependant, $\frac{HT}{HT+HTO}$ augmente régulièrement.

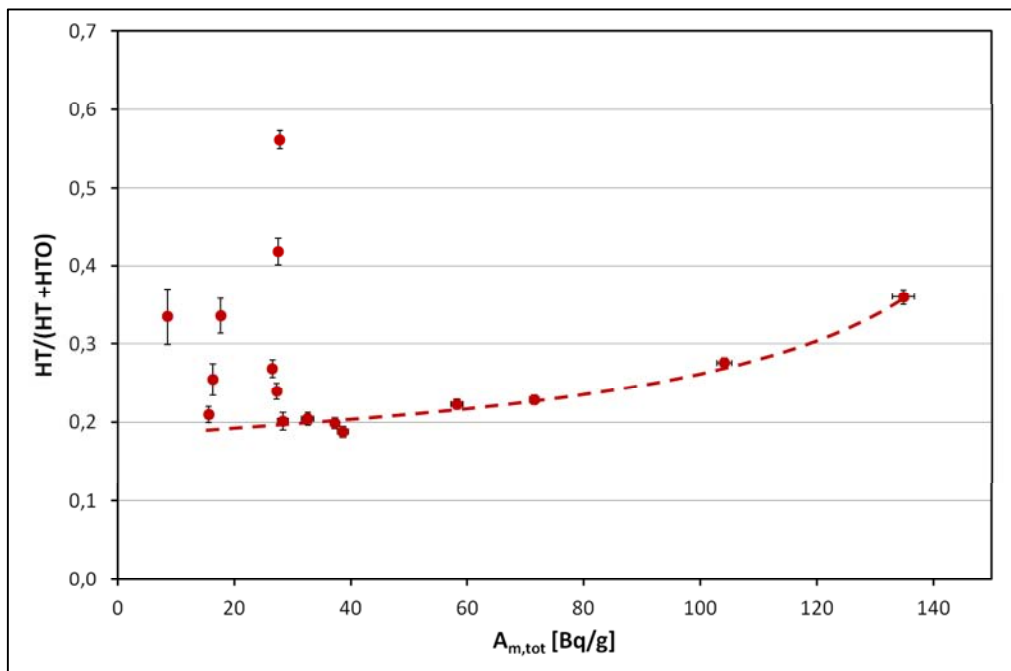


Figure 6-37 : Évolution du ratio HT/(HT+HTO) en fonction de l'activité massique totale.

Afin de confirmer ces tendances, des résultats d'analyses précédemment réalisées au CEA sur des échantillons présentant des activités massiques totales plus élevées (jusqu'à 32 000 Bq/g_{éch}) ont été ajoutés à cette étude. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 6-8. La répartition du tritium est tracée en Figure 6-38.

Tableau 6-8 : Résultats complémentaires d'analyses de la répartition du tritium.

Analyses	$A_{m,tot}$ [Bq/g _{éch}]	$A_{m,HTO}$ [Bq/g _{éch}]	$A_{m,HT}$ [Bq/g _{éch}]
SPX Batch 19	$23,0 \times 10^3$	$10,5 \times 10^3$	$12,5 \times 10^3$
SPX Batch 15	$13,0 \times 10^3$	$7,2 \times 10^3$	$5,8 \times 10^3$
SPX Batch 3	$32,0 \times 10^3$	$11,2 \times 10^3$	$20,8 \times 10^3$
SPX Batch 1	$9,3 \times 10^3$	$6,9 \times 10^3$	$2,4 \times 10^3$
SPX Batch 6	$2,0 \times 10^3$	$1,8 \times 10^3$	$0,2 \times 10^3$

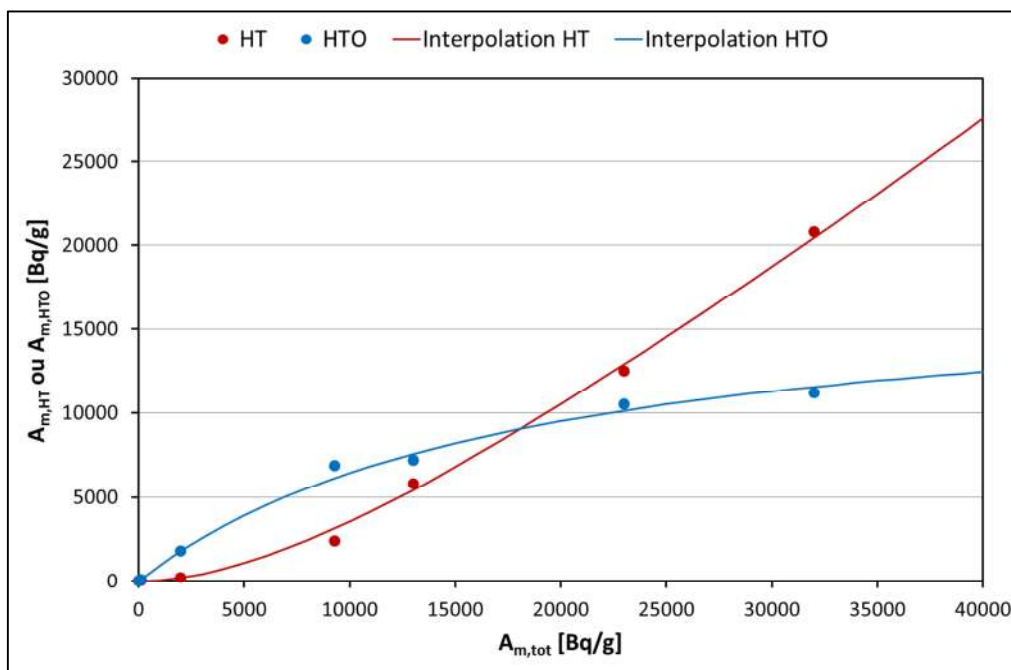


Figure 6-38 : Influence de l'activité massique totale sur la répartition du tritium entre ses formes HT et HTO (étendue).

Les résultats présentés en Figure 6-38 mettent également en évidence des évolutions croissantes et régulières des concentrations en HT et HTO en fonction de la concentration totale en tritium.

Les tendances observées en Figure 6-36 sont confirmées sur la Figure 6-38 pour des activités inférieures à environ 10000 Bq/g. Au-delà, un comportement différent est observé. La concentration en HT croit avec une pente plus importante alors que la croissance de la concentration en HTO diminue et semble tendre vers une asymptote.

Le rapport $\frac{HT}{HT+HTO}$ est tracé pour l'ensemble des résultats supplémentaires en Figure 6-39.

$\frac{HT}{HT+HTO}$ augmente de façon très régulière et semble tendre lui aussi vers une asymptote (tends vers la valeur 1).

Les tendances observées dans ce paragraphe sur l'influence de l'activité massique sur la répartition du tritium sont très marquées. Elles sont mises en évidence sur deux groupes de résultats d'origines différentes et présentant des activités massiques situées dans des gammes différentes, l'une étant limitée à 150 Bq/g et l'autre allant de 2000 à 23000 Bq/g. Les conditions opératoires utilisées pour chacun de ces résultats diffèrent également pour chaque essai.

Il en résulte que le mécanisme mis à l'œuvre dans la répartition du tritium selon ses formes chimiques HT et HTO est dépendant de la concentration initiale en tritium dans l'échantillon semble indépendant des conditions opératoires mises en œuvre lors de l'analyse.

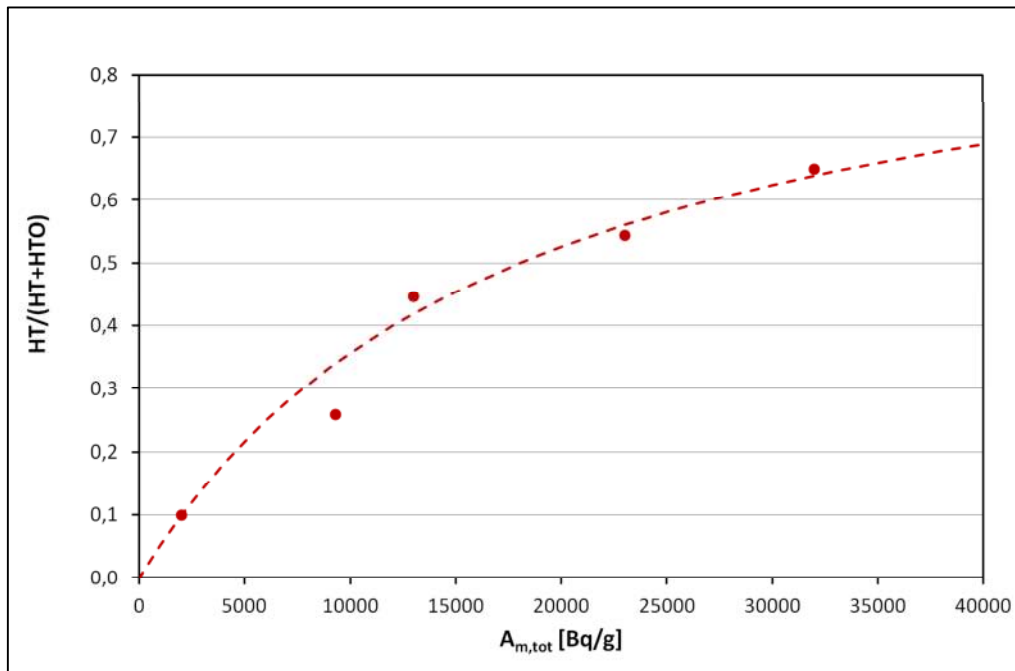


Figure 6-39 : Évolution du ratio HT/(HT+HTO) en fonction de l'activité massique totale (étendue).

6 Conclusions sur l'étude paramétrique

Les résultats analysés de l'influence des divers paramètres testés sur la répartition du tritium lors d'une hydrolyse de sodium tritié mettent en évidence :

- une répartition de l'eau tritiée entre les effluents liquide et gazeux pilotée par le bilan énergétique, dépendant des conditions de traitement. L'analogie entre le comportement de l'eau et de l'eau tritiée justifie cette conclusion.
- Une forte dépendance de l'activité totale de l'échantillon, soit sa concentration totale en ^3H , sur la répartition du tritium selon les formes HT et HTO. Cette dépendance a été observée à partir des résultats d'essais réalisés dans le cadre de cette thèse mais également à partir de résultats antérieurs d'analyse de tritium dans des échantillons provenant du réacteur SUPERPHENIX.

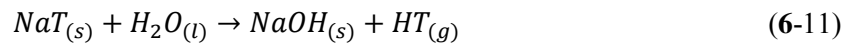
Afin de consolider ces observations, une discussion incluant des propositions de mécanismes réactionnels susceptibles d'expliquer les répartitions observées est présentée dans la partie suivante de ce chapitre.

Discussion sur la répartition du tritium



L'influence de l'activité totale sur la répartition du tritium selon ses formes HT et HTO présentée sur les figures Figure 6-36 et Figure 6-38 met en évidence des différences de comportement pour ces deux formes chimiques du tritium. En effet, pour les résultats d'analyses d'échantillons à plus fortes activités, la concentration des deux molécules croît en fonction de la concentration totale en tritium jusqu'à une valeur où la forme HTO semble atteindre une limite, alors que HT continue de croître, avec une pente proche de l'unité.

Comme présenté au chapitre 3, l'hydrogène tritié HT est suspecté provenir de la réaction d'hydrolyse de l'hydruure de sodium tritié selon la réaction rappelée ci-dessous :



Si le tritium dans HT provient initialement de l'hydruure de sodium tritié, où il est donc lié à Na, il est suggéré dans cette étude que le tritium présent dans HTO ait une origine différente.

L'observation de l'atteinte d'une valeur limite pour la concentration en espèce HTO lorsque la concentration en tritium totale augmente suggère un lien entre cette valeur et une limite de solubilité du tritium libre dans le sodium.

À partir de l'hypothèse selon laquelle la concentration en HTO atteindrait effectivement une valeur limite, des corrélations permettant de reproduire les variations de HT et HTO observées sur la Figure 6-38 sont développées en considérant les conditions suivantes :

$$\lim_{A_{m,tot} \rightarrow \infty} A_{m,HTO} = A_{m,HTO}^{max} \quad (6-12)$$

$$\lim_{A_{m,tot} \rightarrow 0} A_{m,HTO} = 0 \quad (6-13)$$

$$\lim_{A_{m,tot} \rightarrow \infty} A_{m,HT} = A_{m,tot} - A_{m,HTO}^{max} \quad (6-14)$$

$$\lim_{A_{m,tot} \rightarrow 0} A_{m,HT} = 0 \quad (6-15)$$

L'expression (6-10) permet de transcrire mathématiquement le fait que l'activité totale en HTO tend vers une limite physique qui serait liée à la forme chimique de l'hydrogène et du tritium dans le sodium.

Une expression de la concentration en HT en fonction de l'activité massique totale qui répondrait à ses contraintes pourrait être :

$$A_{m,HT} = A_{m,tot} - A_{m,HTO}^{max} + \frac{\alpha}{A_{m,tot} + \beta} \quad (6-16)$$

avec $A_{m,HTO}^{max}$, α et β des constantes définies telles que :

$$A_{m,HTO}^{max} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (6-17)$$

La concentration en HTO en fonction de l'activité massique totale s'exprimerait alors par la relation suivante :

$$A_{m,HTO} = A_{m,tot} - A_{m,HT} \quad (6-18)$$

Soit,

$$A_{m,HTO} = A_{m,HTO}^{max} - \frac{\alpha}{A_{m,tot} + \beta} \quad (6-19)$$

Une régression par la méthode des moindres carrés sur les données présentés dans le Tableau 6-8 permet de déterminer les valeurs des constantes $A_{m,HTO}^{max}$, α et β présentées dans le Tableau 6-9.

Tableau 6-9 : Constantes utilisées dans les corrélations (6-14) et (6-17) déterminées à partir de résultats d'hydrolyse de sodium primaire de SUPERPHENIX.

$A_{m,HTO}^{max}$	18066 Bq/g _{éch}
α	$326,2 \times 10^6$
β	18056

La répartition du tritium calculée à partir de ces corrélations pour le sodium primaire de SUPERPHENIX est représentée en traits pleins sur la Figure 6-38.

Les valeurs du rapport $\frac{HT}{HT+HTO}$ sont aussi interpolées à l'aide des mêmes relations et tracées en pointillés sur la Figure 6-39.

La valeur limite de l'activité massique en HTO est 18066 Bq/g_{éch}.

Les corrélations avec les constantes $A_{m,HTO}^{max}$, α et β déterminées pour le sodium 1^{aire} de SUPERPHENIX ne représentent cependant pas les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette thèse. D'autres valeurs de ces constantes ont été déterminées, par interpolation des résultats par la méthode des moindres carrés, pour modéliser la répartition HT/HTO du tritium issus des hydrolyses de sodium 2^{aire} de PHENIX. Celles-ci sont présentées dans le Tableau 6-10, la répartition du tritium calculée est représentée en traits pleins sur la Figure 6-36.

Tableau 6-10 : Constantes utilisées dans les corrélations (6-14) et (6-17) déterminées à partir de résultats d'hydrolyse de sodium secondaire de PHENIX.

$A_{m,HTO}^{max}$	329 Bq/g _{éch}
α	120 232
β	366

La valeur limite de l'activité massique en HTO est alors de 329 Bq/g_{éch}.

Les différences obtenues sur les paramètres des corrélations pour l'interpolation des deux jeux de données s'expliquent peut-être par :

- les niveaux d'activité très différents entre du sodium 1^{aire} de SUPERPHENIX et du sodium 2^{aire} de PHENIX,
- des conditions de purifications différentes pour chacun des réacteurs.

L'hypothèse émise dans cette étude pour expliquer l'influence de la concentration totale en tritium (activité totale) sur la répartition HT/HTO est donc que l'eau tritiée serait générée par un mécanisme encore à définir à partir du tritium dissout dans le sodium sous forme T⁻. La forme HT proviendrait de l'hydrolyse de l'hydrure de sodium tritié NaT. La répartition HT/HTO serait régie par les mécanismes de co-piégeage et éventuellement d'échange isotopique définis au chapitre 1 de ce manuscrit, à savoir, les relations :

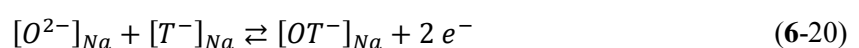
$$\frac{[T]_{Na}}{[H]_{Na}} = \frac{[NaT]}{[NaH]} \quad (1-6)$$



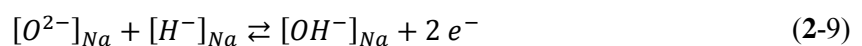
À partir d'une valeur seuil de concentration totale en tritium, la limite de solubilité de T⁻ par co-piégeage avec H, élément pour lequel la limite de solubilité est régie par la loi de Whittingham [17], est atteinte, fixant la valeur limite pour la concentration en HTO.

Reste à savoir par quel(s) mécanisme(s) la conversion du tritium dissout T⁻ en HTO s'effectue.

Une réaction d'oxydation du tritium dissout par l'oxygène dissout dans le sodium pourrait être à l'œuvre :



Par analogie avec la réaction (2-9) décrite au chapitre 2 et rappelée ci-dessous :



Le OT^- formé passerait ensuite dans l'eau alimentée pour l'hydrolyse.

Les seules données disponibles dans la bibliographie sur cet équilibre proviennent d'étude réalisées en excès de sodium, où la relation d'équilibre (2-9), et donc (6-16), ne semble pouvoir se produire qu'à partir de 400 °C [23], température à priori non atteinte dans nos systèmes. Cependant, les conditions sont différentes dans cette étude, les réactions sont contrôlées par apport d'eau maîtrisée, perturbant certainement les équilibres se produisant pour un excès de sodium.

D'autres mécanismes sont à investiguer afin de pouvoir clairement justifier l'hypothèse selon laquelle l'ion OT^- serait présent dans la solution de soude aqueuse.

Conclusions

4

À partir des observations réalisées durant les essais et de l'analyse des résultats de l'étude paramétrique, nous proposons une modélisation des phénomènes prépondérants lors d'une hydrolyse de sodium, responsables de la répartition du tritium.

Cette modélisation repose sur les considérations suivantes :

- Une partie de l'eau injectée dans le procédé, l'eau dite « réactive » (représentant pour cette étude entre 30 % et 40 % de l'eau injectée), réagit avec le sodium à la surface de l'échantillon de sodium (interface) pour générer de l'hydroxyde de sodium (NaOH), à l'état solide, et de l'hydrogène H₂.
- L'hydroxyde de sodium produit forme une couche solide (crouste) à la surface du sodium (à l'état solide ou liquide suivant l'intensité de la réaction ; cette crouste de NaOH constitue une barrière au contact direct entre l'eau et le sodium.
- L'eau en excès dissout partiellement la crouste de NaOH pour former au-dessus un film de solution de soude aqueuse ; l'épaisseur de ce film dépend du débit d'eau, de l'intensité de la réaction et de l'écoulement de la solution le long de l'échantillon. La concentration moyenne de ce film de soude aqueuse a été déterminée expérimentalement dans le cadre de ces essais à des valeurs comprises entre 60 et 80 % masse ; cependant, bien que non démontré expérimentalement, l'hypothèse d'un gradient de concentration dans le film de soude est probable du fait du caractère « hydrophile » du sodium.
- L'hydrogène produit diffuse à travers la crouste d'hydroxyde de sodium puis bulle au travers de la solution de soude aqueuse. Enfin, il est entraîné vers la sortie du procédé par le balayage de gaz inerte.
- L'échantillon de sodium solide s'échauffe jusqu'à atteindre sa température de fusion (97,8 °C). La température du sodium solide reste alors constante et égale à la température de fusion. Une fraction du sodium fond au voisinage de l'interface où a lieu la réaction. Cette fraction de sodium liquide peut s'échauffer bien au-delà de la température de fusion et donner lieu localement à des points chauds.
- L'énergie produite par les réactions d'hydrolyse et de dissolution de l'hydroxyde de sodium se répartit entre :
 - L'échauffement du sodium solide jusqu'à sa température de fusion (environ 2 % de l'énergie produite).

- La fusion (chaleur latente) d'une fraction du sodium pour former un film superficiel de sodium liquide et l'échauffement de ce sodium liquide (entre 1 % et 3 % de l'énergie produite).
 - L'échauffement de la croûte d'hydroxyde de sodium solide présente à l'interface avec le sodium liquide et la solution aqueuse de soude (inférieure à 3 % de l'énergie produite).
 - l'échauffement de la solution aqueuse de soude et la vaporisation partielle de l'eau (entre 33 % et 56 % de l'énergie produite).
 - Par ailleurs, des pertes thermiques ont lieu, notamment via les structures métalliques du dispositif (entre 20 % et 50 % de l'énergie produite).
- En présence d'un large excès d'eau, la solution de soude s'écoule vers le fond du réacteur. Elle se refroidit et cristallise au contact de la paroi froide.

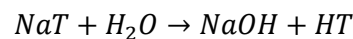
Le tritium est présent initialement dans le sodium sous forme libre T^- ou lié au sodium sous forme d'hydruure de sodium tritié NaT (s'il y a de l'hydruure de sodium stable), dans les mêmes proportions que l'hydrogène :

$$\frac{[NaT]}{[T^-]_{Na}} = \frac{[NaH]}{[H^-]_{Na}}$$

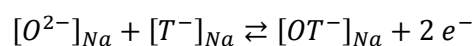
La quantité d'hydrogène (protium ou tritium) dissous, sous forme H^- et T^- , est régie par sa loi de solubilité dans le sodium et dépend des conditions de purification, vis-à-vis de l'hydrogène, du circuit sodium dont il provient. Le tritium étant à l'état de traces, comparativement à l'hydrogène, on considère qu'il a la même loi de solubilité.

Sa répartition dans les effluents liquide et gazeux et selon les formes chimiques HT et HTO reposerait sur les mécanismes suivants :

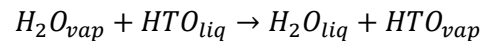
- Le tritium lié (NaT) réagit avec l'eau pour générer de la soude et de l'hydrogène tritié selon la réaction :



- L'hydrogène tritié HT est entraîné avec l'hydrogène H_2 et le balayage de gaz inerte vers la sortie du procédé.
- Le tritium libre, solubilisé sous forme d'ions T^- dans le sodium, réagirait selon un mécanisme encore inconnu pour générer de l'eau tritiée à l'état liquide. L'hypothèse soulevée dans cette étude pour expliquer cette transformation de T^- est qu'il se convertirait en ions OT^- d'après l'équilibre :



- Une partie de l'eau tritiée présente dans la solution de soude se vaporise, entraînée par l'eau légère. Une répartition isotopique équivalente entre la phase liquide et vapeur peut être envisagée selon le mécanisme suivant :



- Le reste de l'eau tritiée est entraîné avec la solution de soude au fond du réacteur.

L'ensemble de ces mécanismes sont synthétisés sur la Figure 6-40 ci-dessous.

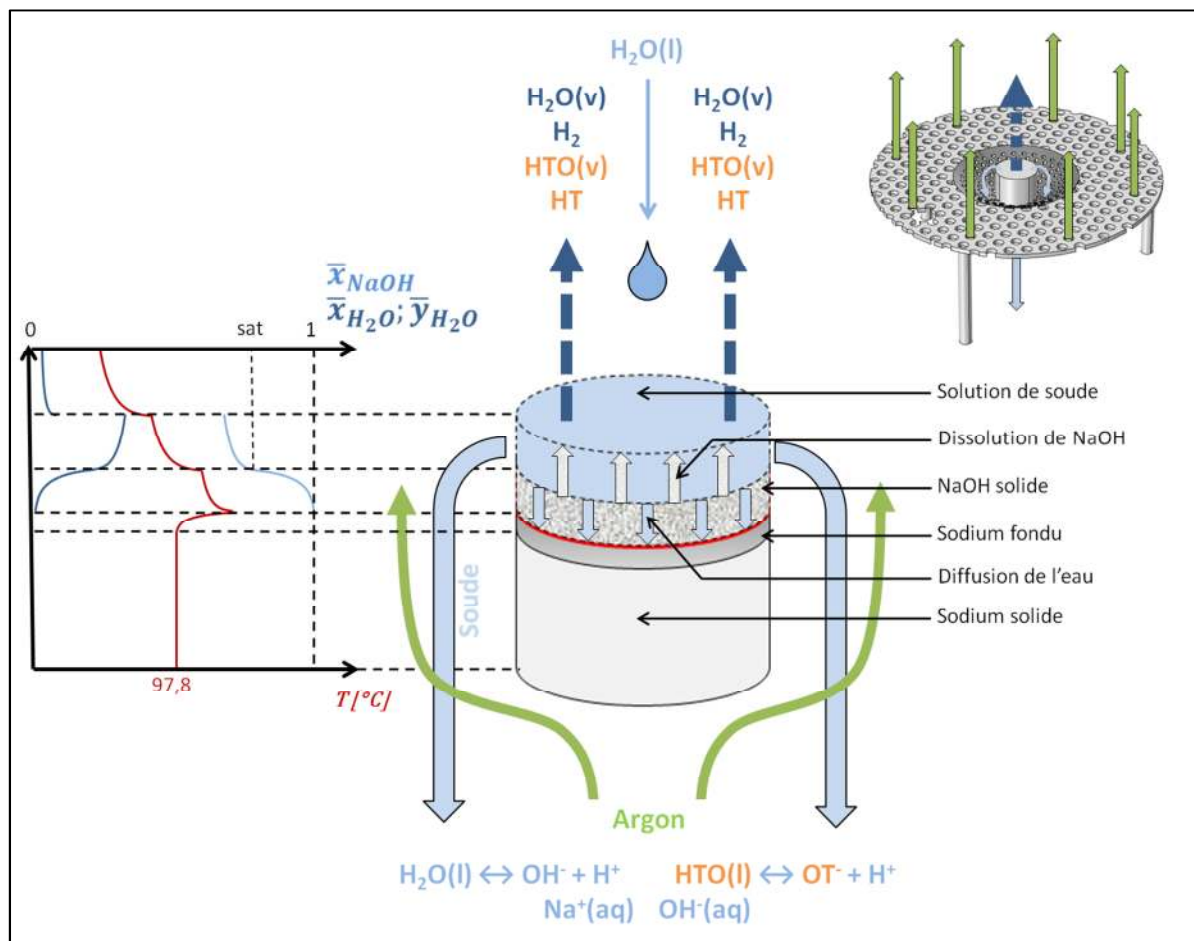


Figure 6-40 : Modèle phénoménologique de la répartition du tritium lors d'une hydrolyse de sodium à la goutte d'eau.

Les mécanismes responsables du comportement de la soude, du sodium et de l'hydrogène, déjà identifiés en première partie de ce chapitre, sont présentés au paragraphe 1.1.3.

La répartition du tritium, dépendante de son état libre ou lié dans le sodium, est schématisée en Figure 6-41.

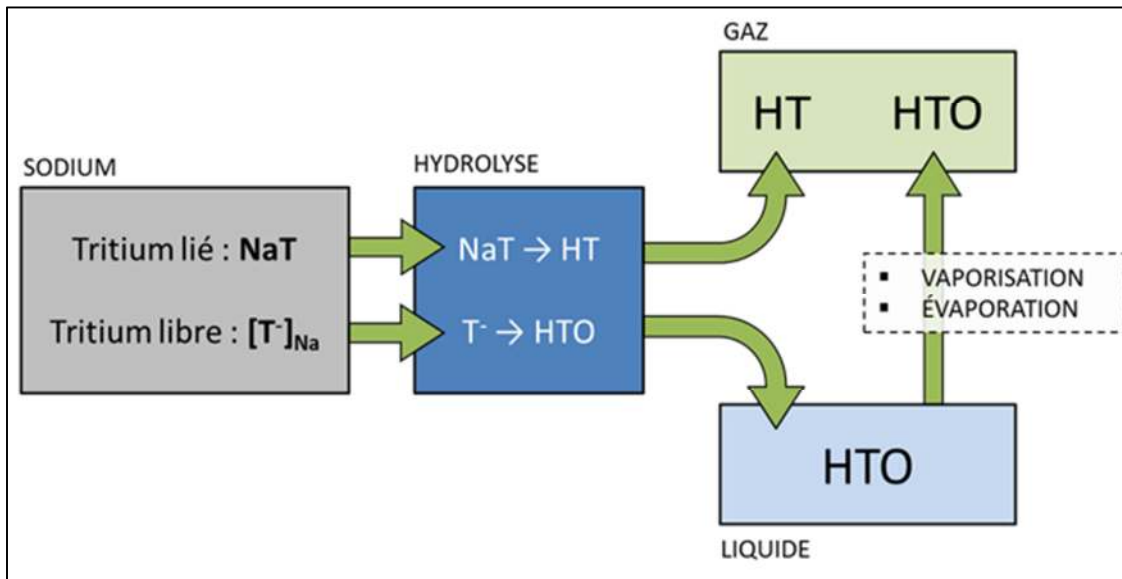


Figure 6-41 : Répartition du tritium dans les effluents issus de l'hydrolyse de sodium.

Conclusions & perspectives

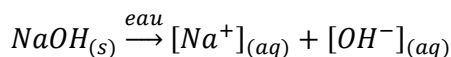
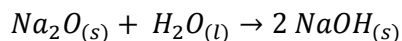
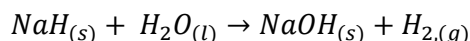
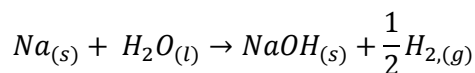
Le devenir du tritium dans les procédés de traitement du sodium contaminé est d'importance environnementale et industrielle majeure. En effet, celui-ci est généralement présent dans les effluents produits sous deux formes chimiques distinctes, l'hydrogène tritié (HT) et l'eau tritiée (HTO). Les comportements différents de ces deux molécules dans l'environnement, liés à leurs propriétés physico-chimiques, l'impact biologique de HTO étant bien plus important que celui de HT, impliquent la mise en œuvre d'équipements et procédés spécifiques pour le traitement des rejets produits. Le dimensionnement de ceux-ci dépend donc des concentrations attendues en HT et HTO, dans les effluents. C'est avec l'objectif de prédire ces concentrations, particulièrement dans les effluents générés par les opérations de traitement du sodium par hydrolyse, que cette étude a été menée.

Un dispositif expérimental d'hydrolyse a été spécialement conçu pour ce travail de thèse. Il permet la réalisation d'opérations d'hydrolyses d'échantillons de sodium tritié (d'une masse de 15 grammes maximum) par injection d'eau contrôlée goutte à goutte sur l'échantillon. Une campagne d'une vingtaine d'essais a été réalisée sur des échantillons de sodium tritié provenant du circuit secondaire du réacteur PHENIX. Les techniques et moyens de mesures mis en œuvre ont permis une observation complète du système réactionnel, aboutissant à l'acquisition de mesures fiables sur les températures et pressions du système, ainsi que sur la composition en eau, hydrogène, hydroxyde de sodium et tritium (HT et HTO) des effluents générés. Ces essais ont été effectués notamment afin d'étudier l'influence sur la répartition du tritium dans les effluents des paramètres suivants : le débit d'eau injectée, le débit d'argon de balayage, la masse initiale des échantillons et leur activité.

Aussi, une étude bibliographique sur le système thermodynamique Na-H-O, sur la réaction sodium-eau et ces différentes conditions de mise en œuvre ainsi que sur le comportement du tritium, vient compléter cette étude expérimentale. L'ensemble a permis d'améliorer la compréhension des phénomènes physico-chimiques impliqués lors d'une hydrolyse de sodium tritié et responsable de la répartition du tritium dans les effluents.

Conclusions sur la phénoménologie de l'hydrolyse de sodium

L'étude bibliographique permet de définir thermodynamiquement le système réactionnel mis en œuvre ainsi que les différentes interactions attendues entre les molécules en présence, composées des éléments Na, H et O, dans les conditions expérimentales appliquées aux opérations d'hydrolyse de sodium. Sous des conditions de pressions proches de la pression atmosphérique, et de températures comprises entre la température ambiante et la température de fusion de l'hydroxyde de sodium (316 °C), les réactions chimiques intervenant dans l'hydrolyse de sodium (contenant potentiellement de l'oxygène et de l'hydrogène sous forme de cristaux de Na_2O et NaH) sont les suivantes :



L'ensemble de ces réactions génère des quantités importantes d'énergie qui influent sur la phénoménologie globale de l'hydrolyse, les transferts entre phase, les changements de phase...

L'étude expérimentale a permis d'observer en détails le comportement du sodium et des produits issus des réactions chimiques, afin d'aboutir à une modélisation de l'hydrolyse reposant sur les phénomènes principaux résumés ci-dessous :

- L'eau apportée au système, par le dessus, se répartit à la surface de l'échantillon de sodium à traiter, sous la forme d'un film liquide dont l'épaisseur dépend des conditions de traitement.
- Les réactions d'hydrolyse se produisent à la surface supérieure de l'échantillon de sodium et génèrent de l'hydroxyde de sodium solide, de l'hydrogène et une quantité importante d'énergie.
- L'hydroxyde de sodium, produit sous la forme d'une croûte solide, crée une barrière entre le sodium et le film liquide. L'eau diffuse à travers cette barrière solide pour venir réagir au contact du sodium. L'hydroxyde de sodium, à la surface supérieure de la croûte, en contact avec le film d'eau, se dissout dans celui-ci générant ainsi une solution aqueuse de soude. En présence d'un large excès d'eau, une partie de cette solution de soude s'écoule vers la sortie du procédé.
- L'hydrogène produit diffuse à travers la croûte d'hydroxyde de sodium puis bulle au travers de la solution de soude aqueuse. Enfin, il est entraîné vers la sortie du procédé par le balayage de gaz inerte.

En fonction des conditions de traitement, l'énergie produite par les réactions d'hydrolyse et par la dissolution de l'hydroxyde de sodium se répartit dans le système réactionnel entre :

- L'échauffement du sodium solide jusqu'à sa température de fusion.
- La fusion (chaleur latente) d'une fraction du sodium pour former un film superficiel de sodium liquide et l'échauffement de ce sodium liquide.
- L'échauffement de la croûte d'hydroxyde de sodium solide présente à l'interface avec le sodium liquide et la solution aqueuse de soude.

- L'échauffement de la solution aqueuse de soude et la vaporisation partielle de l'eau.

Toutefois, ce modèle « multicouches » peut-être altéré par l'occurrence éventuelle de contacts directs entre le sodium et l'eau, lorsqu'il y a rupture de la continuité d'une couche.

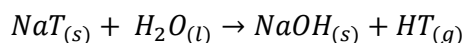
Cette étude a mis en évidence l'importance de la répartition de l'énergie dans ce système sur la composition des effluents générés. Ce sont en effet les conséquences de cette répartition de l'énergie qui sont identifiées comme responsables de la vaporisation de l'eau, et donc de :

- l'hygrométrie de l'effluent gazeux,
- la concentration en soude dans l'effluent liquide.

Conclusions sur le comportement du tritium lors de l'hydrolyse

Dans les conditions expérimentales définies dans notre étude, les mécanismes d'oxydation et d'échange isotopique qui seraient potentiellement responsables d'une conversion du tritium HT en HTO en phase gazeuse sont écartés.

Les résultats obtenus au cours de cette étude, nous ont amené à considérer que le comportement du tritium lors de l'hydrolyse diffère selon que celui-ci est présent initialement sous forme dissoute dans le sodium (T^-) ou lié (NaT). Le tritium lié au sodium sous forme d'hydrure de sodium tritié est suspecté se comporter de manière analogue à l'hydrure de sodium NaH lors de son hydrolyse, selon la réaction :



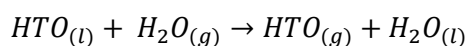
L'hydrogène tritié HT généré, étant, comme H_2 , considéré très peu soluble dans l'eau, est intégralement réparti dans l'effluent gazeux.

Le tritium dissout dans le sodium sous forme d'ions T^- est suspecté se convertir en ions OT^- dans le sodium ou dans le film de solution aqueuse produit par l'hydrolyse.

Le tritium se retrouve ainsi dans le film de solution aqueuse de soude soit sous forme OT^- , soit sous forme d'eau tritiée HTO (par réduction de OT^- par H^+ lors de la réaction d'autoprotolyse de l'eau).

La répartition de l'eau tritiée HTO ainsi produite, entre les phases liquide et vapeur est alors essentiellement régie par la vaporisation de l'eau tritiée induite par les chaleurs de réactions, de manière analogue à la vaporisation de l'eau légère mise en évidence précédemment.

Une contribution de l'échange isotopique entre l'eau tritiée et l'eau légère :



n'a pas pu être mise en évidence de manière certaine.

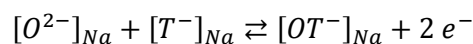
Perspectives de recherche

Si les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis d'améliorer la compréhension des phénomènes physico-chimiques impliqués lors d'une hydrolyse de sodium solide tritié, des études complémentaires permettraient de renforcer les hypothèses émises sur le comportement du tritium.

Il serait notamment intéressant de renforcer la connaissance du comportement chimique de l'hydrogène et du tritium dissous dans le sodium au sein d'un système dans lequel l'eau serait apportée en excès. En effet, la très grande majorité des études thermodynamiques sur le système Na-H-O ont été réalisées en excès de sodium :

- soit pour caractériser la composition du sodium liquide circulant dans les circuits d'un réacteur,
- soit dans le but d'étudier les conséquences d'une fuite d'eau vapeur dans le sodium au sein des générateurs de vapeur.

Il faudrait par exemple étudier les réactions d'oxydoréductions susceptibles de se produire dans le sodium et dans la solution de soude, en particulier, caractériser l'équilibre :



aujourd'hui seul mécanisme envisagé pour expliquer la formation de OT^- au niveau de la zone réactionnelle.

Aussi, l'étude phénoménologique développée dans cette thèse a permis de mettre en évidence l'importance des phénomènes thermiques mis en jeu dans une hydrolyse sur la composition des effluents générés. Cependant, la température atteinte à la surface supérieure du sodium (interface réactionnelle), et les gradients de températures dans la croûte d'hydroxyde de sodium, dans le film de solution aqueuse de soude et dans l'éventuel film de sodium liquide, ne sont pas mesurables expérimentalement. Il conviendrait donc d'améliorer la modélisation proposée pour être capable de déterminer ces températures et ainsi mettre au point un modèle mathématique plus robuste qui permettrait une simulation plus fine des phénomènes thermiques impliqués et une meilleure prédiction de la composition des effluents.

Perspectives industrielles

Les conclusions de ce travail de thèse s'appliquent principalement dans le cadre d'hydrolyses de sodium réalisées dans les conditions expérimentales particulières présentées dans ce manuscrit.

Cependant, moyennant certaines considérations, des conclusions peuvent être apportées sur la répartition du tritium dans les effluents issus des futures opérations de traitement du sodium dans l'installation ELA.

- L'enceinte réactionnelle est prévue d'être inertée et balayée par un fort courant d'azote. L'absence d'oxygène dans le milieu réactionnel écarte toute conversion du tritium HT en HTO par oxydation.
- En considérant, pour ELA, les paramètres opératoires décrits dans le tableau ci-dessous, pour une valeur maximale d'activité admissible de 100 TBq par panier, le pourcentage molaire de tritium converti en HTO par échange isotopique serait au maximum de 0,2 %.

Tableau Ccl-1 : Paramètres opératoires considérés pour le calcul de la quantité de tritium maximale convertie en HTO par échange isotopique catalysé par le rayonnement β^- .

Activité maximale par panier	Masse de sodium maximale par panier	Rythme nominal de traitement	Débit d'azote
100 TBq	70 kg	10 kg/h	235 Nm ³ /h

Pour ELA, comme pour le procédé mis en œuvre dans cette étude, les mécanismes d'oxydation et d'échange isotopique ne semblent pas être impliqués de manière significative dans la répartition du tritium dans les effluents.

Dans le cas du traitement de tampon « Knitt », garnissage métallique des pièges froids sur lequel sont piégées les impuretés d'hydrure et d'oxyde de sodium, la présence de tritium dans le sodium sous forme cristallisée NaT est très largement majoritaire par rapport à la forme dissoute. Le tritium sera alors généré en majorité sous forme de tritium gazeux HT.

À partir de l'interpolation des données issues des opérations de traitement de sodium primaire de SUPERPHENIX présentées au chapitre 6, le tritium se répartirait à plus de 98 % sous sa forme HT pour des activités dans le sodium supérieures à 1 MBq/g (cf. figure ci-dessous).

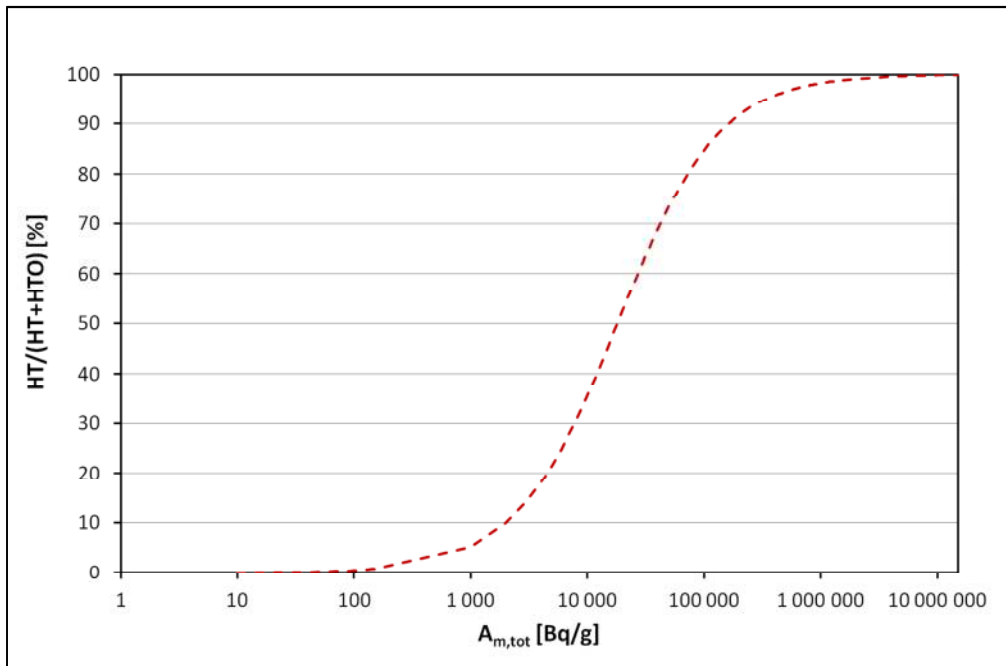


Figure Ccl-1 : Estimation de la répartition du tritium selon ses formes HT et HTO réalisée à partir de résultats d'hydrolyse de sodium primaire de SUPERPHENIX.

Les 2 % restants, sous forme HTO, se répartiraient entre les effluents liquide et gazeux selon les conditions de traitement mises en œuvre. Le débit de gaz inerte, beaucoup plus élevé que dans cette étude peut avoir un impact plus important sur l'évacuation de la chaleur dégagée par les réactions mais également sur le phénomène d'évaporation de l'eau (transfert de masse) non mis en évidence dans le cadre de cette thèse.

Des essais d'hydrolyse d'échantillons de sodium provenant des objets réels à traiter, avec analyse du tritium selon ses formes HT et HTO dans les effluents, permettraient d'affirmer et d'affiner ces tendances.

Références bibliographiques

- [1] J.-L. COUROUAU, «KUTIM : modèle de comportement de l'hydrogène et du tritium dans un réacteur à neutrons rapides : application à PHENIX et SUPERPHENIX,» DOCUMENT INTERNE CEA, 1998.
- [2] H. LORCET et J. GODLEWSKI, «Estimation du terme source tritium et de sa répartition dans les pièges froids pour le fonctionnement de l'installation ELA,» DOCUMENT INTERNE CEA, 2011.
- [3] C. LATGE, «Sodium quality control,» chez *International Conference on Fast Reactors (FR09)*, Kyoto, Japan, 2009.
- [4] C. LATGE, M. LAGRANGE, M. SURANITI et J. B. RICARD, «Development of a new cold trap concept for Fast Breeder Reactors,» chez *4th LIMET Conference*, Avignon, France, 1988.
- [5] C. C. McPHEETERS et D. RAUE, «Control of tritium in LMFBR sodium by cold trapping,» chez *International Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production*, Champion, P.A., USA, 1976.
- [6] G. RODRIGUEZ, A. V. KARPOV et Y. P. NALIMOV, «Description and identification of difficulties arising from the application of a cleaning process in operating conditions for the treatment of components used on liquid metal fast reactors (LMFR). A technical designed approach to avoid these situations,» *Waste Management*, vol. 21, pp. 357-362, 2001.
- [7] E. DE MAGNY et M. BERTE, «Fast reactors bulk sodium coolant disposal – NOAH process application,» chez *Proceedings of the technical committee meeting on Sodium Removal and Disposal from LMFBRs in Normal Operation and in the Framework of Decommissioning*, Aix-en-Provence, France, 1997.
- [8] C. LEVILLAIN et A. LAFON, «Procédé de transformation de sodium en soude aqueuse et installation pour la mise en oeuvre de ce procédé - NOAH». France Brevet FR 8606266, 30 avril 1986.
- [9] G. RODRIGUEZ, Le caloporteur sodium, Techniques de l'ingénieur, Ref. BN3680, 2004.
- [10] M. KERVEGANT, P. POMIE, P. VERDIER, J.-L. FOURNIE et J. DAVIOT, «Nettoyage de la cuve et de l'intercuve du barillet de SUPERPHENIX,» chez *Intl. Conf. Liquid Metal Engineering and Technology (LIMET 88)*, Avignon, France, 1988.
- [11] N. SIMON, H. LORCET, F. BEAUCHAMP, E. GUIGUES, P. LOVERA, J.-L. FLECHE, M. LACROIX, O. CARRA, F. DECHELETTE, G. PRELE et G. RODRIGUEZ, «Innovative technologies on fuel assemblies cleaning for sodium fast reactors - First considerations on cleaning process,» *Proceedings of ICAPP 12*, 2012.
- [12] M. SOUCILLE et G. RODRIGUEZ, «Livre de procédé ELA - Enceinte de lavage en actif,» DOCUMENT INTERNE CEA, 2009.
- [13] H. LORCET et J. GODLEWSKI, «Démantèlement de PHENIX : Description et définition d'un programme d'essais relatif au pilote expérimental ELA,» DOCUMENT INTERNE CEA, 2010.
- [14] D. W. GREEN et R. H. PERRY, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8th Edition, McGraw-Hill, 2008.

-
- [15] IRSN/DEI, Le tritium dans l'environnement : synthèse des connaissances, Tritium Livre Blanc, ASN, 2009.
- [16] S. A. MEACHAM, E. F. GORDUS et A. A. HILL, «The solubility of hydrogen in sodium,» Atomic Power Development Associates, 1973.
- [17] A. C. WHITTINGHAM, «An equilibrium and kinetic study of the liquid sodium-hydrogen reaction and its relevance to sodium-water leak detection in LMFBR systems,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 60, pp. 119-131, 1976.
- [18] O. R. VISSERS, J. T. HOLMES, C. G. BARTHOLME et P. A. NELSON, «A hydrogen activity meter for liquid sodium and its application to hydrogen solubility measurements,» *Nucl. Technol.*, vol. 21, pp. 235-244, 1974.
- [19] R. THOMPSON, «A solvation model for non-metals in liquid alkali metals,» *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 34, pp. 2513-2522, 1972.
- [20] P. B. LONGTON, Reactions of the alkali metals with gases, Part VI, The reaction of sodium with hydrogen, IGR-TN/C.435, 1957.
- [21] C. C. ADDISON, R. J. PULHAM et R. ROY, «Liquid metals. Part X. Solutions of hydrogen in liquid sodium,» *J. Chem. Soc.*, vol. 19, pp. 116-121, 1965.
- [22] J. D. NODEN, «A general equation for the solubility of oxygen in liquid sodium,» Central Electricity Generating Board, 1972.
- [23] T. GNANASEKARAN, «Thermochemistry of binary Na-NaH and ternary Na-O-H systems and the kinetics of reaction of hydrogen/water with liquid sodium – a review,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 274, pp. 252-272, 1999.
- [24] H. KATSUTA et K. FURUKAWA, «Hydrogen behavior at low concentration in liquid sodium,» *Proc. Symp. : Chemical aspects of corrosion and mass transfert in liquid sodium*, pp. 351-363, 1973.
- [25] P. P. BOCHARIN, V. S. SROELOV et Y. V. PRIVALOV, «Interaction of sodium with sodium hydroxide due to interloop leakage in a steam generator,» *Atomnaya Energiya*, vol. 62, n° 11, pp. 6-10, 1987.
- [26] J. MAUPRE, «Étude des systèmes ternaires Na-C-O et Na-H-O dans la partie riche en sodium,» Université de Provence – Centre Saint-Charles, 1977.
- [27] D. D. WILLIAMS, «A study of the sodium-hydrogen-oxygen system,» Naval Research Laboratory, 1951.
- [28] J. A. FORD, «Literature review of sodium-water reactions,» 1965.
- [29] J. L. HENRY, «A survey of the sodium-water reaction and reaction products,» USBM-RC-1469, 1970.
- [30] D. J. MAYES et G. HORN, «Leak detection in sodium heated boiler,» *J. British Nuclear Energy Society*, vol. 10, pp. 41-48, 1971.
- [31] T. K. RICE, F. J. WOODS et R. R. MILLER, «Rate of reaction of alkali metals and aluminum borohydride with water,» NRL-3508, 1949.
- [32] A. B. ASHWORTH, «Reactions between the liquid alkali-metals and liquid water,» Université de Nottingham, 1979.
- [33] S. CARNEVALI, «Unsteady aspects of sodium-water reaction,» Université de Technologie de Compiègne, 2012.

-
- [34] A. PION, «Mise en contact brutale d'un liquide chaud et d'un réfrigérant volatile : instabilité du film de vapeur créé,» Université de Grenoble, 1983.
- [35] O. GASTALDI, A. L. GASSIN et M. MEYER, «Dynamic modelling and simulation of sodium (solid film)-water (steam) reaction,» *2nd European Congress of Chemical Engineering*, 5-7 Octobre 1999.
- [36] M. CHASSIGNET, S. DUMAS, C. PENIGOT, G. PRELE, A. CAPITAINE, G. RODRIGUEZ, E. SANSEIGNE et F. BEAUCHAMP, «Challenges and Innovative Technologies On Fuel Handling Systems for Future Sodium Cooled Fast Reactors,» chez *Technical Meeting on Fast Reactors - IAEA's Nuclear Energy Department's*, Kyoto, Japan, 2009.
- [37] E. DE MAGNY et M. BERTE, «Fast reactors bulk sodium coolant disposal – NOAH process application,» chez *Proceedings of the technical committee meeting on Sodium Removal and Disposal from LMFBRs in Normal Operation and in the Framework of Decommissioning*, Aix-en-Provence, France, 3-7 Novembre 1997.
- [38] M. LACROIX, «Étude de l'effet modérateur de sels sur la réaction sodium-eau, pour le lavage d'assemblages de combustible irradiés issus de réacteurs à caloporteur sodium,» Université Pierre et Marie Curie, 2014.
- [39] J. CHOI, «Experiments on the sodium - sodium hydroxide reaction for a waste sodium treatment,» *Transactions of the nuclear Korean society*, 2007.
- [40] A. LAKSHMANAN, «A novel method of non-violent dissolution of sodium metal in a concentrated aqueous solution of Epsom salt,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, p. 8, 2004.
- [41] OXYCHEM, *Caustic Soda Handbook*, Occidental Chemical Corporation, 2000.
- [42] J. OLSSON, A. JERNQVIST et G. ALY, «Thermophysical Properties of Aqueous NaOH-H₂O Solutions at High Concentrations,» *International Journal of Thermophysics*, vol. 18, n° 13, pp. 779-793, 1997.
- [43] S. U. PICKERING, «The hydrates of sodium, potassium, and lithium hydroxides,» *Journal of the Chemical Society*, vol. 63, pp. 890-909, 1893.
- [44] A. P. ROLLET et R. COHEN-ADAD, «Les systèmes "eau-hydroxyde alcalin",» *Revue de chimie minérale*, vol. 1, pp. 451-478, 1964.
- [45] G. W. MOREY et J. S. BURLEW, «Studies of Solubility in Systems Containing Alkali and Water. IV. The Field of Sodium Hydroxide in the System Sodium Hydroxide-Sodium Carbonate-Water,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 68 (7), pp. 1706-1712, 1964.
- [46] G. E. BRODALE et W. F. GIAUQUE, «The freezing point-solubility curve of aqueous sodium hydroxide in the region near the anhydrous-monohydrate eutectic,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 66 (10), p. 2051, 1962.
- [47] K. S. PITZER, «Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 77 (2), pp. 268-277, 1973.
- [48] M. PRAUSNITZ, R. N. LICHTENTHALER et E. GOMES DE AZEVEDO, *Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria*, Third Edition, New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999.
- [49] H. S. ARNED et B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Third Edition, New York:

Reinhold Publishing Corporation, 1958.

- [50] S. COLLE, «Étude thermodynamique et cinétique de l'absorption du dioxyde de soufre dans des solutions d'acide sulfurique de moyennes et fortes concentrations contenant du peroxyde d'hydrogène,» Faculté Polytechnique de Mons, 2006.
- [51] M. OELLRICH, «Equation of State Methods for Computing Phase Equilibria and Enthalpies,» *Int. Chem. Eng.*, vol. 21, n° 11, pp. 1-16, 1981.
- [52] K. THOMSEN et P. RASMUSSEN, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 54, pp. 1787-1802, 1999.
- [53] K. THOMSEN, P. RASMUSSEN et R. GANI, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, n° 14, pp. 3675-3683, 1996.
- [54] S. PEREDA, K. THOMSEN et P. RASMUSSEN, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 55, pp. 2663-2671, 1999.
- [55] T. J. EDWARDS, G. MAURER, J. NEWMAN et J. M. PRAUSNITZ, *AIChE Journal*, vol. 24, n° 16, pp. 966-976, 1975.
- [56] V. BEILING, B. RUMPF, F. STEPP et G. MAURER, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 53, pp. 251-259, 1989.
- [57] B. RUMPF et G. MAURER, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 81, pp. 241-260, 1992.
- [58] C. ACHARD, «Modélisation des propriétés d'équilibre de milieux biologiques et alimentaires à l'aide de modèles prédictifs,» Université Blaise Pascal, 1992.
- [59] International Critical Tables, vol. 3, p. 370.
- [60] J. KREY, *Z. Phys. Chem.*, vol. 81, p. 252, 1972.
- [61] L. L. BURGER, The conversion of tritiated hydrogen to water in the atmosphere, Richland, Washington: Pacific Northwest Laboratories, 1976.
- [62] J. D. EAKINS et W. P. HUTCHINSON, The radiological hazard from the conversion of tritium to tritiated water in air by metal catalysts, A.A. Moghissi, M.W. Carter Ed., 1973.
- [63] L. M. DORFMAN et B. A. HEMMER, «Ion-pair yield of the tritium oxygen reaction,» *J. Chem. Phys.*, vol. 22, p. 1555, 1954.
- [64] G. J. CASTELLO, «The self-radiation oxidation of tritium in oxygen and air,» USNRDL-TR-565, 1962.
- [65] L. F. BELOVODSKII, V. K. GAEVOI et V. I. GRISHMANOVSKII, «Oxidation of tritium in air under the action of intrinsic radiation,» *Atomnaya Energiya*, vol. 38, p. 379, 1975.
- [66] P. VERZAUX, «Le tritium, isotope de l'hydrogène de masse 3 – Bibliographie et mise au point,» *Journal de Physique et le Radium*, vol. 13, pp. 94-106, 1952.
- [67] J. HORIUTI et M. POLANYI, «A catalyzed reaction of hydrogen with water,» *Nature*, vol. 132, p. 819, 1933.
- [68] J. Y. YANG et L. H. GEVANTMAN, «Tritium beta-radiation-induced isotopic exchange with water vapor,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 68, n° 11, pp. 3115-3119, 1964.
- [69] H. LORCET, J. GODLEWSKI, C. ALI, A. LECLERC et B. PELISSET, «Synthèse des essais de qualification du procédé d'hydrolyse de sodium mis en oeuvre sur le pilote PEELA,» DOCUMENT INTERNE CEA, 2011.
- [70] H. D. BAEHR et K. STEPHAN, Heat and Mass Transfer, Third Edition, Springer, 2011.

-
- [71] C. CHABERT et A. CHASSERY, «Mesure de l'activité en tritium dans des échantillons de sodium,» DOCUMENT INTERNE CEA, 2013.
- [72] J. A. RODRIGUEZ, J. C. HANSON, M. PEREZ et A. I. FRENKEL, «Reduction of CuO in H₂ : in situ time-resolved XRD studies,» *Catalysis Letters*, vol. 85, n° 13-4, pp. 247-254, 2003.
- [73] R. N. PEASE et H. S. TAYLOR, «The reduction of copper oxide by hydrogen,» *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 43, n° 110, pp. 2179-2188, 1921.
- [74] B. E. PAULING, J. M. PRAUSNITZ et J. P. O'CONNELL, *The Properties of Gases and Liquids*. Fifth Edition, McGraw-Hill, 2001.
- [75] «Analyse des radionucléides - Dosage du tritium,» Méthode CETAMA GT14, 1999.
- [76] C. BALAGUER, A. LECLERC et J. GODLEWSKI, «Étude cinétique de la carbonatation du sodium,» DOCUMENT INTERNE CEA, 2011.
- [77] W. S. CLOUGH et J. A. GARLAND, «The behavior in the atmosphere of the aerosol from a sodium fire,» Atomic Energy Research Establishment, 1970.
- [78] W. J. MUNYON, D. W. REILLY et J. WEBB, «AGHCF Gaseous-effluent tritium sampling system : design considerations and performance testing results,» *Health Physics Society*, vol. 94, n° 11, pp. 75-85, 2008.
- [79] F. BEGEMANN et I. FRIEDMAN, «Tritium and Deuterium in Atmospheric Methane,» *Journal of Geophysical Research*, vol. 73, n° 14, pp. 1149-1153, 1968.
- [80] P. E. WARWICK, I. W. CROUDACE et A. G. HOWARD, «Improved technique for the routine determination of tritiated water in aqueous samples,» *Analytica Chimica Acta*, vol. 382, pp. 225-231, 1999.
- [81] R. V. OSBORNE, «Sampling for tritiated water vapour,» chez *3rd Int. Congr. of the International Radiation Protection Association*, Washington DC, USA, 1973.
- [82] W. D. BOND et W. E. CLARK, «Reduction of cupric oxide by hydrogen : Conversion of hydrogen to water over fixed beds,» Oak Ridge National Laboratory, 1960.
- [83] W. D. BOND et W. E. CLARK, «Reduction of cupric oxide by hydrogen : Fundamental kinetics,» Oak Ridge National Laboratory, 1960.
- [84] A. T. LARSON et F. E. SMITH, «The synthesis of water over nickel and copper catalysts,» *Journal of American Chemical Society*, vol. 47, pp. 346-355, 1925.
- [85] S. HASEGAWA, «The formation of reaction nuclei in the reduction of cupric oxide by hydrogen,» *Proc. Imp. Acad.*, vol. 19, pp. 393-397, 1943.
- [86] R. ATKINSON, T. EDDY, W. KUHNE, T. JANNIK et A. BRANDL, «Measurement of the tritium concentration in the fractionated distillate from environmental water samples,» *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 135, pp. 113-119, 2014.
- [87] M. A. KIM et F. BAUMGAERTNER, «Tritium fractionation in anomalous water bound to environmental samples,» *J. Environ. Radioact.*, vol. 36, n° 12-3, pp. 111-127, 1997.

Annexes

Annexe A – Fonctionnement des pièges froids



La nécessité de disposer d'un sodium à faible teneur en impuretés (oxygène et hydrogène) conduit à équiper les circuits intermédiaires (et primaire) de systèmes de purification, implantés au niveau de boucles auxiliaires et qui permettent de piéger ces impuretés (Figure B-1).

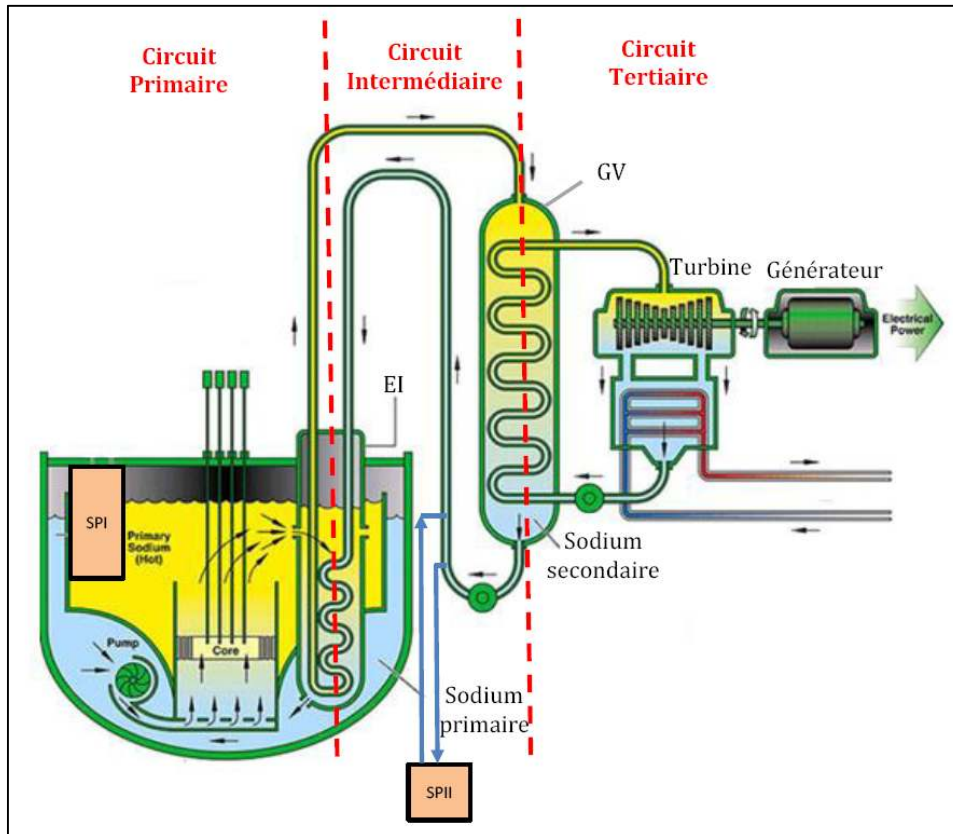


Figure B-1 : Disposition des systèmes de purification (SP) primaire (I) et secondaire (II).

L'étude des besoins de purification du sodium des circuits intermédiaires met en évidence trois situations :

- en phase de démarrage

Lors du remplissage en sodium des circuits et de leur première montée en température, ou lors d'une manutention de composant, il y a pollution du sodium en oxygène et en hydrogène, provenant d'une part des oxydes métalliques formés superficiellement sur les parois du circuit et d'autre part de l'oxygène et de l'humidité adsorbés au contact de l'atmosphère. En raison de la dissolution de ces impuretés en sodium sous forme d'ions O^{2-} et H^+ , il est nécessaire de purifier rapidement le sodium afin de ramener les teneurs respectives en oxygène et hydrogène à des valeurs inférieures aux valeurs maximales indiquées précédemment.

- En phase de fonctionnement normal

Les systèmes de purification assurent principalement l'élimination de l'hydrogène qui diffuse à partir des générateurs de vapeur. Le piégeage de l'hydrogène permet également de piéger les traces de tritium produit dans le cœur et qui diffuse à travers les échangeurs intermédiaires, en réduisant ainsi le rejet à l'environnement. Ils assurent également l'élimination de l'oxygène introduit dans les circuits suite aux campagnes de manutention : assemblages combustible dans le circuit primaire, composants dans les circuits primaire et intermédiaires, en cas de nécessité d'intervention pour contrôle ou réparation.

- En campagne de purification

Cette phase fait suite à un incident tel qu'une entrée d'eau vapeur dans le sodium d'un circuit intermédiaire, suite à l'occurrence d'une fuite dans le générateur de vapeur. Les alarmes induites par la mesure d'une augmentation de teneur en hydrogène et les procédures de protection du générateur de vapeur et du circuit intermédiaire peuvent conduire l'exploitant à vidanger le circuit intermédiaire dans un ou deux réservoirs de stockage dédiés. Avec ou sans vidange, le sodium peut être purifié, le circuit intermédiaire ou les stockages étant connectés à un système de purification. Il permet d'éliminer rapidement les impuretés introduites lors de la fuite.

Le principe de purification adopté pour limiter les teneurs en oxygène et hydrogène du sodium repose sur la diminution de la solubilité de ces éléments avec l'abaissement de la température [3]. Les corrélations permettant de déterminer la solubilité de l'hydrogène et de l'oxygène dans le sodium en fonction de la température sont les suivantes :

$$\log C_H^{sat} = 6,467 - \frac{3023}{T} \quad (\text{B-1})$$

Avec C_H^{sat} en ppm et T en K, proposée par Whittingham [17] et valable entre 140 et 410 °C.

$$\log C_O^{sat} = 6,257 - \frac{2444,5}{T} \quad (\text{B-2})$$

Avec C_O^{sat} en ppm et T en K, proposée par Noden [22] et valable entre 110 et 555 °C :

Les corrélations proposées par Whittingham et Noden montrent que la règle générale d'exploitation imposée de 0,1 ppm en concentration d'impureté d'hydrogène et de 3 ppm en concentration d'impureté d'oxygène dans le caloporteur sodium peut être obtenue pour des températures sensiblement supérieures au point de fusion du sodium de 97,8 °C (Figure B-2).

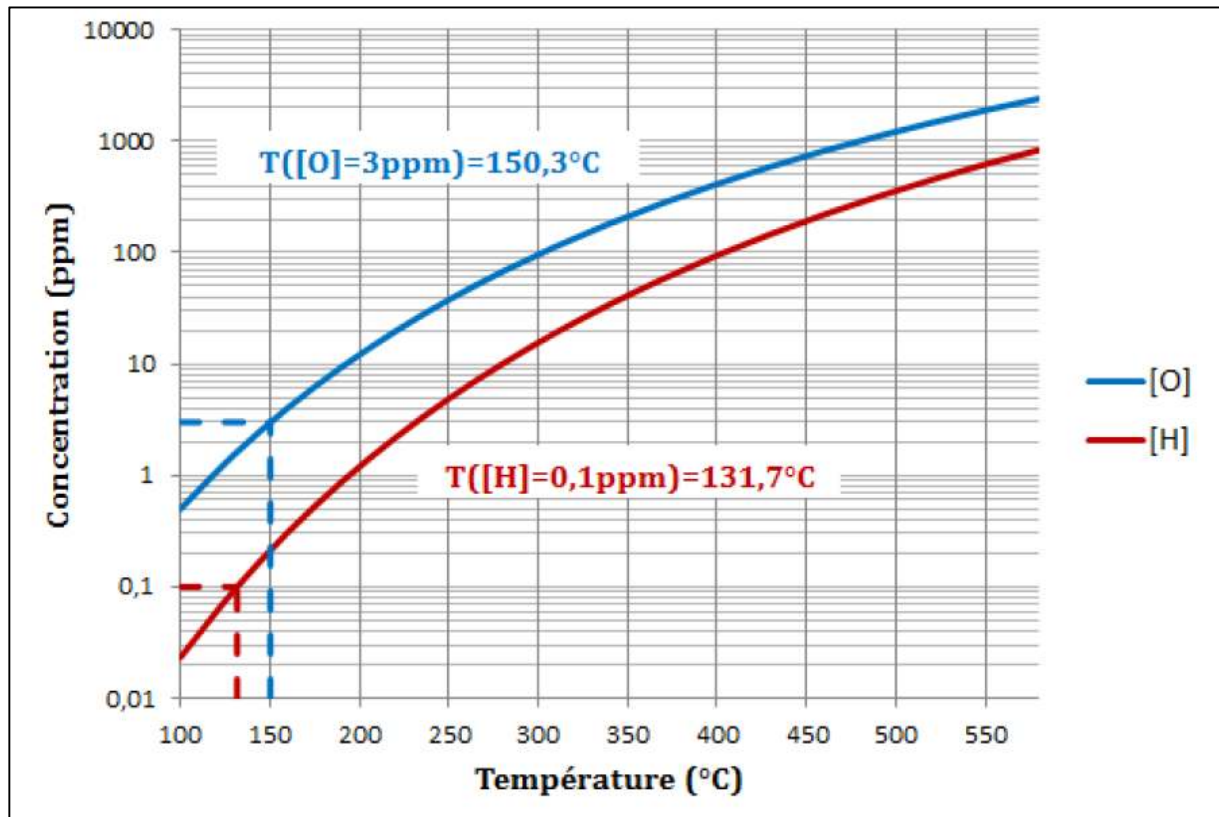


Figure B-2 : Températures de saturation correspondant aux solubilités limites d'hydrogène et d'oxygène.

Ainsi, pour une valeur de concentration donnée, au-dessus de la température de saturation, l'élément considéré sera entièrement dissout. En revanche, au-dessous de la température de saturation, il pourra cristalliser partiellement par nucléation et/ou croissance. Ceci amène à considérer un système de purification comportant une zone où la température est amenée à une valeur suffisamment basse afin que ces éléments puissent cristalliser. Ces systèmes de purification sont appelés pièges froids.

Ces pièges froids sont des systèmes à circulation de sodium forcée et doivent assurer deux fonctions : refroidir le sodium et fournir les conditions de formation in-situ de cristaux dans des zones dévolues à cette rétention. Ils se présentent la plupart du temps comme des échangeurs à contre-courant, insérés dans une boucle auxiliaire aux boucles intermédiaires. Le principe de purification des impuretés, illustré sur la Figure B-3, est le suivant [4] :

- Le sodium est dans un premier temps refroidi par un échangeur-économiseur interne jusqu'à une température voisine de la température de saturation T_{sat} de l'impureté à piéger. ①
- Le sodium passe ensuite dans un refroidisseur où il est refroidi par un fluide de refroidissement circulant dans une double-enveloppe autour de la paroi externe du piège froid jusqu'à une température désirée, inférieure à la température de saturation. ②
- Lorsque la température de sursaturation (T_b) est atteinte, il y a alors nucléation sur les surfaces du garnissage (laine d'acier inoxydable) ou parois froides du piège (pour le cas de l'hydrure

uniquement), puis croissance des cristaux. Ces cristaux formés sont retenus au niveau du garnissage ou des parois. ③

- Le courant de sortie est ensuite réchauffé par le sodium entrant au niveau de l'échangeur-économiseur. ④

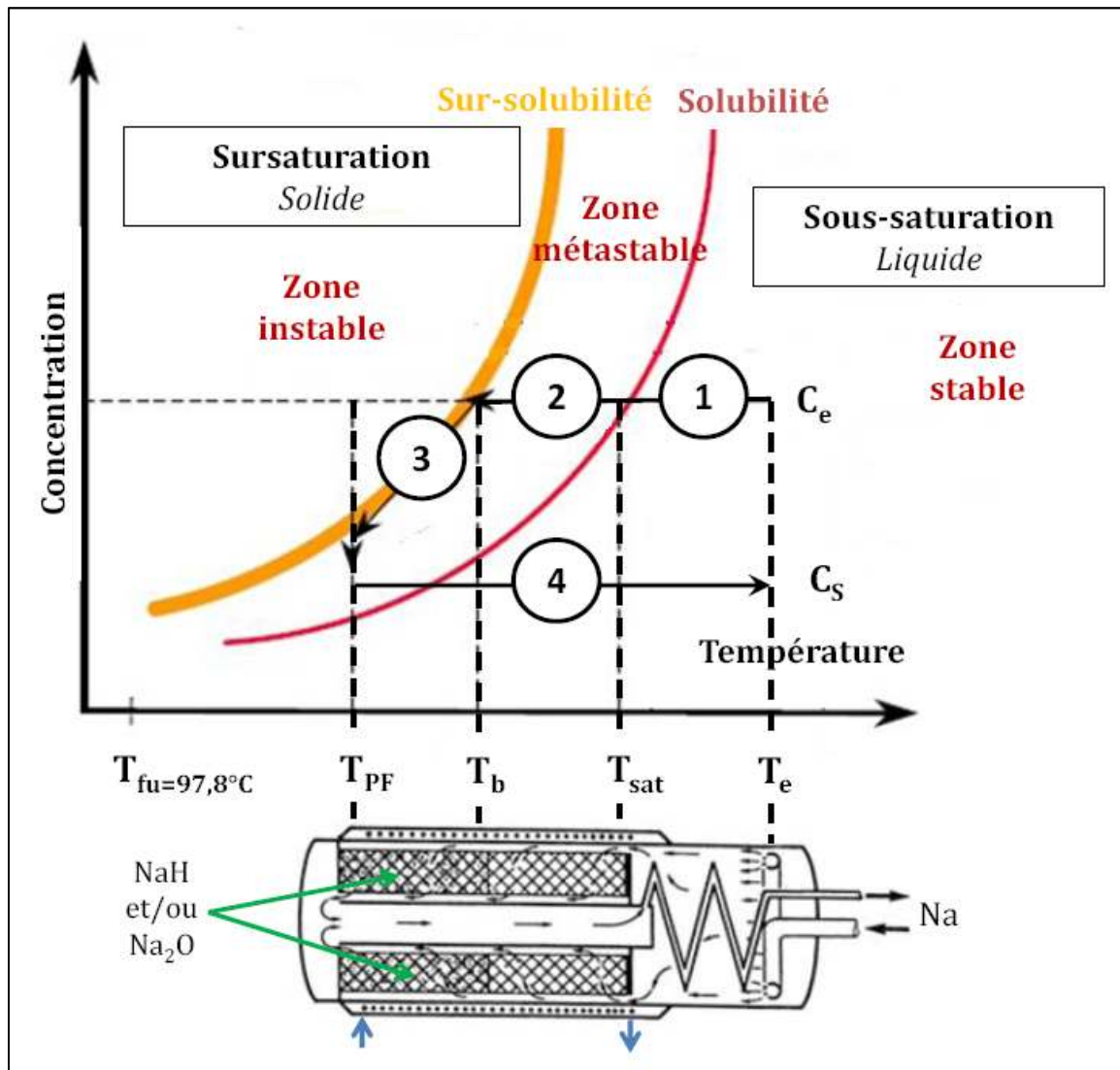


Figure B-3 : Principe de purification par cristallisation dans un piège froid.

Annexe B – Incertitudes



Cette annexe présente les détails des incertitudes sur les grandeurs calculées, déterminées à partir des erreurs sur les grandeurs mesurées, présentées au chapitre 2.5. Les valeurs barrées sont négligées.

Incertaines sur les débits de gaz

$$\frac{\Delta Q_{air,i}}{Q_{air,i}} = \frac{\Delta h_i}{h_i} + \frac{\Delta Q_{air,max,i}}{Q_{air,max,i}}$$

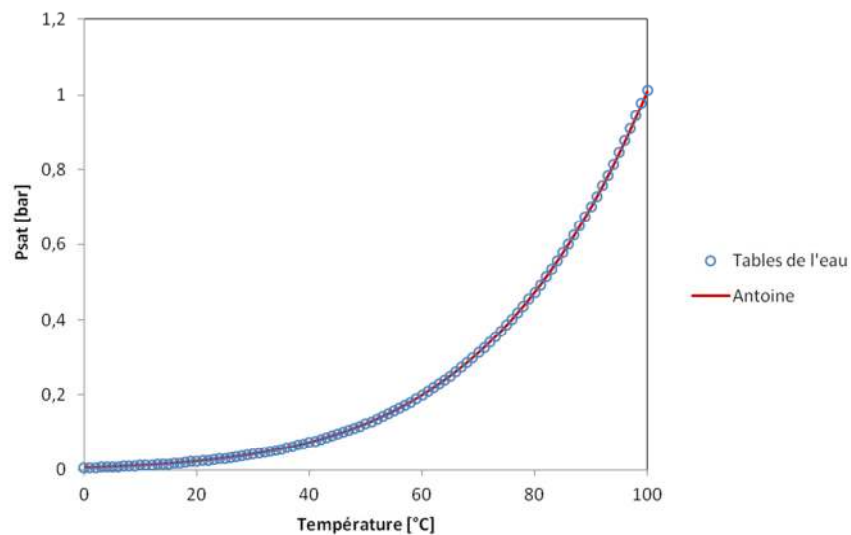
$$\frac{\Delta K_i}{K_i} = \frac{1}{2} \times \left(\frac{\Delta d_{rel,i}}{d_{rel,i}} + \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta P_n}{P_n} + \frac{\Delta T_n}{T_n} + \frac{\Delta P}{P} \right)$$

$$\frac{\Delta Q_i}{Q_i} = \frac{\Delta Q_{air,i}}{Q_{air,i}} + \frac{\Delta K_i}{K_i}$$

Incertaine sur la pression de vapeur saturante

P_{sat} est calculée avec une loi d'Antoine. Celle-ci fournit des valeurs avec un écart relatif maximal de 0,3 % par rapport aux données expérimentales trouvées dans les tables thermodynamiques (sur une plage de températures comprise entre 0°C et 100°C).

Cette valeur enveloppe de 0,3 % a été prise comme erreur relative sur P_{sat} calculée.



Incertaine sur la pression partielle de vapeur d'eau

$$\frac{\Delta P_{H2O}}{P_{H2O}} = \frac{\Delta P_{sat}}{P_{sat}}$$

Incertaine sur le titre molaire en vapeur d'eau

$$\frac{\Delta y_{H_2O}}{y_{H_2O}} = \frac{\Delta P_{H_2O}}{P_{H_2O}} + \frac{\Delta P_5}{P_5}$$

Incertitude sur le débit de vapeur d'eau

$$\frac{\Delta Q_{H_2O,v}}{Q_{H_2O,v}} = \frac{\Delta y_{H_2O}}{y_{H_2O}} + \frac{\Delta Q_4 + \Delta Q_5}{Q_4 + Q_5}$$

Incertitude sur la quantité molaire d'eau évaporée/vaporisée

$$\frac{\Delta n_{H_2O,v}}{n_{H_2O,v}} = \frac{\Delta \bar{P}}{\bar{P}} + \frac{\Delta T_2}{T_2} + \frac{\sum_{i=0}^n (\Delta Q_{H_2O,v}^i)}{\sum_{i=0}^n (Q_{H_2O,v}^i)}$$

$$\text{avec } n = t \times 60 \text{ et } \bar{P} = \frac{P_4 + P_5}{2}$$

Incertitude sur la quantité d'hydrogène produit

$$\frac{\Delta n_{H_2,prod}}{n_{H_2,prod}} = \frac{\Delta(m_{four}^i - m_{four}^f)}{m_{four}^i - m_{four}^f} + \frac{\Delta M_O}{M_O} = \frac{2 \times \Delta m_{four}}{m_{four}^i - m_{four}^f}$$

Incertitude sur la quantité de NaOH produit

$$\frac{\Delta \rho_{soude}}{\rho_{soude}} = \frac{\Delta m_{soude}}{m_{soude}} + \frac{\Delta V_d}{V_d}$$

avec l'incertitude relative sur le volume de dilution $\frac{\Delta V_d}{V_d} = 0,075 \%$ pour la verrerie utilisée.

La corrélation utilisée pour la détermination de \bar{x}_{NaOH} admet une erreur relative maximale de 0,23 % pour la gamme d'utilisation préconisée ($0 \text{ } ^\circ\text{C} \leq T \leq 200 \text{ } ^\circ\text{C}$; $0 \leq \bar{x}_{NaOH} \leq 0,8$). Cf. Réf. [42] Cette valeur enveloppe est utilisée pour $\frac{\Delta \bar{x}_{NaOH}}{\bar{x}_{NaOH}}$.

$$\frac{\Delta n_{NaOH,prod}}{n_{NaOH,prod}} = \frac{\Delta m_{soude}}{m_{soude}} + \frac{\Delta \bar{x}_{NaOH}}{\bar{x}_{NaOH}} + \frac{\Delta M_{NaOH}}{M_{NaOH}}$$

Incertitude sur la quantité d'eau mobilisée pour la dissolution/dilution de NaOH

$$\frac{\Delta n_{H_2O,d}}{n_{H_2O,d}} = \frac{\Delta(m_{NaOH,H_2O} - n_{NaOH,prod} \times M_{NaOH})}{m_{NaOH,H_2O} - n_{NaOH,prod} \times M_{NaOH}} + \frac{\Delta M_{H_2O}}{M_{H_2O}}$$

$$\frac{\Delta n_{H_2O,d}}{n_{H_2O,d}} = \frac{\Delta m_{NaOH,H_2O} + n_{NaOH,prod} \times \Delta M_{NaOH} + \Delta n_{NaOH,prod} \times M_{NaOH}}{m_{NaOH,H_2O} - n_{NaOH,prod} \times M_{NaOH}}$$

Incertitude sur l'activité des solutions de lavage

$$\frac{\Delta A_{Bi}}{A_{Bi}} = \frac{\Delta A_{PEi}}{A_{PEi}} + \frac{\Delta(m_{Bi}^f - m_{Bi}^v)}{m_{Bi}^f - m_{Bi}^v} + \frac{\Delta V_{PE}}{V_{PE}} = \frac{\Delta A_{PEi}}{A_{PEi}} + \frac{2 \times \Delta m_{Bi}}{m_{Bi}^f - m_{Bi}^v} + \frac{\Delta V_{PE}}{V_{PE}}$$




Activité de l'effluent liquide

$$\frac{\Delta A_R}{A_R} = \frac{\Delta A_{PE}}{A_{PE}} + 2 \times \frac{0,15}{200} + \frac{\Delta V_{PE}}{V_{PE}} + \frac{0,15}{150}$$

Incertitude sur l'activité massique totale de l'échantillon

$$\frac{\Delta A_{m,tot}}{A_{m,tot}} = \frac{\Delta(A_R + \sum_{i=1}^5 A_{Bi})}{A_R + \sum_{i=1}^5 A_{Bi}} + \frac{\Delta m_{éch}}{m_{éch}} = \frac{\Delta A_R + \sum_{i=1}^5 \Delta A_{Bi}}{A_R + \sum_{i=1}^5 A_{Bi}} + \frac{\Delta m_{éch}}{m_{éch}}$$

# Essai	$Q_{Ar,e}$ [l/min]	$Q_{H_2O,e}$ [ml/h]	$m_{éch}^0$ [g]	$A_{m,tot}$ [Bq/géch]	Sodium préalablement transformé [%mass]
E0	N/A	N/A	6,38	134,8 ± 1,9	N/A
E1	1,52	5	6,34	17,6 ± 0,5	3,9
E1.5	2,26	5	3,76	37,2 ± 0,6	3,1
E2	3,01	5	4,20	15,6 ± 0,4	3,8
E2.5	3,76	5	3,55	38,6 ± 0,9	6,2
E3	4,49	5	5,40	27,2 ± 0,6	4,2
E3.5	4,49	7,5	3,99	32,6 ± 1,0	3,7
E4	4,52	10	6,25	26,5 ± 0,6	4,3
E4.5	4,52	12,5	5,71	27,5 ± 0,7	0,6
E5	4,53	15	5,72	28,3 ± 0,9	1,2
E5.5	4,53	17,5	5,71	16,3 ± 0,4	0,0
E6	3,00	10	5,81	58,2 ± 1,1	0,2
E7	3,14	10	10,94	71,4 ± 0,8	18,2
E7bis	3,00	10	10,57	104,1 ± 1,3	8,4
E8	2,98	10	6,67	27,8 ± 0,3	2,8
E9	2,96	10	3,77	8,5 ± 0,5	3,5
V1	2,32	8	4,02	N/A	0,0
V2	3,00	10	4,22	N/A	0,0
V3	2,25	8	4,07	N/A	0,0
Visu 1	8 m ³ /h de N ₂	5	7	N/A	N/A
Visu 2	8 m ³ /h de N ₂	15	6	N/A	N/A

 Q_{Ar} variable ;
  Q_{eau} variable ;
  $m_{éch}$ variable

Annexe C – Tableau récapitulatif des paramètres d'essais



Doctorat de l'Université de Toulouse

Délivré par : Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

École doctorale MEGeP

Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

16 Décembre 2014

Aurélien CHASSERY

Étude expérimentale et modélisation de l'hydrolyse de sodium

Influence des conditions opératoires sur la distribution du tritium dans les effluents

L'hydrolyse contrôlée et progressive est une des solutions technologiques pour traiter le sodium tritié présent dans divers composants d'un Réacteur à Neutrons Rapides. Une étude expérimentale a été réalisée pour analyser et comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de cette hydrolyse, fortement exothermique, et étudier l'influence des paramètres opératoires sur la répartition HT /HTO au sein de l'effluent liquide et de l'effluent gazeux générés. Les deux facteurs prédominants sont l'activité totale du sodium traité et le flux énergétique (J/s) dégagée par la réaction. Un modèle phénoménologique de l'hydrolyse de sodium tritié est proposé pour synthétiser les connaissances acquises et servir d'aide à la prédiction de la composition en tritium dans les effluents générés en vue de leur traitement.

Mots-clés : réacteur à neutrons rapides, sodium, tritium, réaction sodium-eau, modélisation, hydrolyse du sodium

CEA, DEN/CAD/DTN/STCP/LTRS, 13108 Saint Paul Lez Durance, France

INPT-ENSIACET, UPS/CNRS, Laboratoire de Génie Chimique, 4 allée Emile Monso, 31030 Toulouse, France

Experimental study and modeling of the hydrolysis of tritiated sodium

Influence of experimental conditions on the tritium distribution in the effluents

Within the framework of the decommissioning of fast reactors, several processes are under investigation regarding sodium disposal. One of them rests on the implementation of the sodium-water reaction (SWR), in a controlled and progressive way, to remove residual sodium containing impurities such as sodium hydrides, sodium oxides and tritiated sodium hydrides. Such a hydrolysis releases some amount of energy and produces a liquid effluent, composed of a solution of soda, and a gaseous effluent, composed of hydrogen, steam and an inert gas. The tritium, originally into the sodium as a soluble (T) or precipitate form (NaT), will be distributed between the liquid and gaseous effluent, and according to two chemical forms, the tritium hydride HT and the tritiated water HTO. HTO being 10,000 times more radiotoxic than HT, a precise knowledge of the mechanisms governing the distribution of tritium is necessary in order to estimate the exhaust gas releases and design the process needed to treat the off-gas before its release into the environment. An experimental study has been carried out in order to determine precisely the phenomena involved in the hydrolysis. The influence of the experimental conditions on the tritium distribution has been tested. The results of this study led to a phenomenological description of the tritiated sodium hydrolysis that will help to predict the composition of the effluents, regarding tritium.

Keywords : fast reactor, sodium, tritium, sodium-water reaction, modeling, sodium hydrolysis

CEA, DEN/CAD/DTN/STCP/LTRS, 13108 Saint Paul Lez Durance, France

INPT-ENSIACET, UPS/CNRS, Laboratoire de Génie Chimique, 4 allée Emile Monso, 31030 Toulouse, France