

Chapitre 1 : Introduction 6

I	Présentation des centrales nucléaires.....	8
I.1)	Présentation du circuit primaire	10
I.2)	Matériaux soumis à la corrosion	17
I.3)	Conditionnement chimique du circuit primaire	17
II	Phénomène de contamination	22
II.1)	Produits de corrosion.....	22
II.2)	Corrosion de l'inconel	23
II.3)	Mécanismes de la contamination	25
II.4)	Origine des espèces radioactives	30
III	Objectifs	31
III.1)	Maîtrise du Terme Source	31
III.2)	Choix des oxydes à étudier	31
III.3)	Calculs d'équilibres chimiques : Outils de modélisation	32
III.4)	Démarche scientifique	32

Chapitre 2 : Conception et mise en route de la boucle SOLO..... 33

I	Introduction.....	34
II	Description de l'installation.....	35
II.1)	Circuit de conditionnement et d'injection des solutions.....	36
II.2)	Circuit de réaction.....	38
II.3)	Circuit d'échantillonnage.....	42
II.4)	Circuit de régulation de la pression.....	44
III	Performances de l'installation.....	45

Chapitre 3 : Préparation et caractérisation des oxydes 48

I	Oxyde de nickel	49
I.1)	Préparation et caractérisation de la poudre de NiO utilisée lors des essais de dissolution.....	49
I.2)	Effet d'autres traitements exploratoires sur la poudre d'oxyde de nickel (traitements non utilisés par la suite)	56
II	Ferrite de nickel	61
II.1)	Structure cristallographique du ferrite de nickel	61
II.2)	Choix du procédé de synthèse, revue bibliographique	61
II.3)	Fusion topotactique en sels fondus	63
III	Conclusions.....	72

Chapitre 4 : Solubilité du ferrite de nickel 73

I	Introduction.....	74
II	Dispositif expérimental	74
II.1)	Description de la cellule potentiométrique à électrodes à hydrogène.....	74
II.2)	Analyse du fer en solution par spectroscopie UV	78

III	Résultats	79
IV	Discussion des résultats	81
IV.1)	Spéciation des espèces ioniques en solution	81
IV.2)	Dissolution du ferrite de nickel	86
IV.3)	Phases solides pouvant imposer l'équilibre.....	87
IV.4)	Concentrations en Fe(III).....	90
V	Conclusions.....	91

Chapitre 5 : Cinétique de dissolution de l'oxyde de nickel..... 92

I	Introduction.....	93
II	Approche théorique de la dissolution des oxydes	94
II.1)	Réactivité à l'interface solide/liquide	94
II.2)	Aspect cinétique de la dissolution.....	96
II.3)	Modélisation de la charge de surface.....	97
II.4)	Interface solide/liquide : Modélisation du potentiel électrostatique.....	100
III	Dispositif expérimental	106
III.1)	Réacteur à circulation de type « mixed-flow ».....	106
III.2)	Expériences de dissolution à température ambiante	111
III.3)	Détermination du point isoélectrique (PIE) à 25 °C	113
III.4)	Analyse du nickel en solution : Spectroscopie d'Absorption Atomique	116
IV	Résultats	117
IV.1)	Mesures en réacteur à circulation.....	117
IV.2)	Expériences de dissolution à température ambiante	124
IV.3)	Mesure du potentiel zêta à 25 °C	127
V	Exploitation des résultats – Discussion	131
V.1)	Ordre de la réaction par rapport aux protons.....	131
V.2)	Calcul de l'énergie d'activation à partir des vitesses de dissolution	132
V.3)	Modélisation des résultats expérimentaux.....	134
VI	Conclusions.....	144

Chapitre 6 : Conclusions et perspectives 146

I	Cellule de mesure de solubilité à haute température.....	147
II	Caractérisation et préparation des oxydes	147
III	Mesure de la solubilité de NiFe_2O_4	148
IV	Mesure de la vitesse de dissolution de l'oxyde de nickel.....	149
IV.1)	Volet expérimental	149
IV.2)	Application des résultats.....	151

Références 153

Annexes 166

Annexe 1 : Mesures de vitesses de dissolution en réacteur à circulation.....	167
I.1) Essai 13 / 100°C / pH 3 / 5 mL.min ⁻¹	167
I.2) Essai 14 / 80°C / pH 3 / 2,5 et 5 mL.min ⁻¹	167
I.3) Essai 15 / 50°C / pH 3 / 2,5 mL.min ⁻¹	168

I.4)	Essai 16 / 80°C / pH 3 / 2,5 et 5 mL.min ⁻¹	169
I.5)	Essai 17 / 100°C / pH 3 / 2,5 ; 5 et 7,5 mL.min ⁻¹	169
I.6)	Essai 18 / 130°C / pH 3 / 2,5 et 5 mL.min ⁻¹	170
I.7)	Essai 19-1 / 100°C / pH 3 / 2,5 et 5 mL.min ⁻¹	171
I.8)	Essai 19-2 / 50°C / pH 3 / 2,5 et 5 mL.min ⁻¹	171
I.9)	Essai 21 / 100°C / pH 4,5 / 2,5 et 5 mL.min ⁻¹	172
I.10)	Essai 22 / 80°C / pH 4,5 / 2,5 et 5 mL.min ⁻¹	172
I.11)	Essai 23 / 50°C / pH 4,5 / 2,5 et 5 mL.min ⁻¹	173
I.12)	Essai 24 / 100°C / pH 3 / 2,5 et 5 mL.min ⁻¹	173
I.13)	Essai 25 / 100°C / pH 3 / 2,5 mL.min ⁻¹	174
I.14)	Essai 26 / 100°C / pH 3 / 2,5 mL.min ⁻¹ Rotation de la cage 275, 475, 150 rpm.....	174
I.15)	Essai 27 / 100°C / pH 3 / 2,5 mL.min ⁻¹ Rotation de la cage 275, 475, 150 rpm.....	175
I.16)	Essai 28 / 100°C / pH 3 / 2,5 mL.min ⁻¹ Rotation de la cage 275 rpm.....	175
I.17)	Essai 29 / 100°C / pH 3 / 2,5 mL.min ⁻¹ Rotation de la cage 275, 475, 150 rpm.....	175
I.18)	Essai 30-1 / 100°C / pH 5 / 0,5 ; 1 et 0,5 mL.min ⁻¹	176
I.19)	Essai 30-2 / 80°C / pH 5 / 0,5 et 1 mL.min ⁻¹	177
I.20)	Essai 31 / 50°C / pH 5 / 0,5 mL.min ⁻¹	178
I.21)	Essai 32-1 / 100°C / pH 3 / 2,5 mL.min ⁻¹	178
I.22)	Essai 32-2 / 130°C / pH 3 / 2,5 et 1,25 mL.min ⁻¹	179
I.23)	Essai 33-1 / 130°C / pH 3 / 1,25 mL.min ⁻¹	179
I.24)	Essai 33-2 / 130°C / pH 5 / 1,25 et 0,75 mL.min ⁻¹	180
Annexe 2 : Exemple de fichier d'entrée CHESS.....		181
Annexe 3 : Exemple de fichier de résultats MULTEQ.....		182

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

La corrosion des matériaux est un enjeu majeur dans l'exploitation des centrales nucléaires. Des efforts constants sont déployés tant sur l'optimisation des matériaux utilisés que sur la composition chimique du fluide caloporteur afin de limiter cette corrosion (Cattant, 2008). Dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression (REP), elle se traduit par la formation de différents oxydes sur les surfaces mouillées. Ces oxydes, appelés produits de corrosion, circulent dans le circuit primaire et les circuits auxiliaires. Ils sont à l'origine de deux phénomènes qui nuisent au fonctionnement et à la maintenance du réacteur. Le premier problème résulte du dépôt des particules et de la séquestration du bore neutrophage (cf. section 1.3 ci-dessous) sur le combustible, affectant la répartition du flux neutronique (Axial Offset Anomaly) et modifiant ainsi la distribution de puissance dans le cœur. La limitation de ce phénomène passe par une gestion complexe du combustible entraînant ainsi des difficultés opérationnelles pour la centrale (EPRI et ENUSA, 2006). Le second problème concerne l'activation des produits de corrosion lors de leur passage dans le cœur du réacteur. Les produits activés, en se déposant sur les parois du circuit, vont contaminer l'ensemble du circuit primaire et des circuits auxiliaires et entraîner une augmentation de l'exposition du personnel aux rayonnements ionisants, quantifiée par la notion d'équivalent de dose. La réduction de la dosimétrie des travailleurs sur le parc nucléaire est un enjeu stratégique d'EDF, lié aux enjeux majeurs de gain de productivité, de réduction des coûts, d'acceptabilité du nucléaire et de conformité aux réglementations.

Depuis 1990, l'exposition annuelle des travailleurs est en constante diminution (Leclercq, 2009). L'objectif du projet Maîtrise du Terme Source d'EDF, dans lequel s'inscrit ce travail, est de réduire cette dose en limitant la contamination du circuit primaire. Du fait des nombreuses opérations de maintenance programmées pendant cette période, la dosimétrie en arrêt de tranche (période pendant laquelle le réacteur est à l'arrêt pour maintenance et renouvellement du combustible) représente 80 % de la dosimétrie totale (Guinard, 2003). Les régimes transitoires de mise en arrêt et de redémarrage présentent des risques importants de contamination. En effet, les variations de température et de composition chimique du fluide primaire peuvent entraîner un transfert des produits de corrosion activés depuis le cœur du réacteur où ils sont créés vers les surfaces moins contaminées. Les spécifications qui régissent ces régimes transitoires imposent en partie le conditionnement chimique du circuit primaire, pour des raisons de sûreté et pour éviter les transferts massifs de contamination, mais autorisent aussi certains degrés de liberté. Il est probablement possible de limiter encore la déposition des produits de corrosion et la contamination. Pour cela, EDF cherche à mieux comprendre le comportement des produits de corrosion dans les conditions du circuit primaire.

Afin d'étudier l'influence d'éventuelles modifications du conditionnement chimique ou des conditions de fonctionnement, des codes de calculs sont utilisés pour modéliser les réactions et les équilibres chimiques. Fort de ces éléments, il est primordial de comprendre l'intérêt de « nourrir » les bases de données thermochimiques sur lesquelles se basent ces codes de calcul. L'objectif du travail présenté ici est donc d'acquérir de nouvelles données thermodynamiques qui permettront de mieux modéliser les équilibres mis en jeu et, de ce fait, de mieux maîtriser le comportement des produits de corrosion.

Les tubes des générateurs de vapeurs, constitués d'un alliage à base de nickel, relâchent, sous l'effet de la corrosion généralisée des quantités non-négligeables de nickel dans le circuit primaire, soit dissous (Ni^{2+} , $\text{Ni}(\text{OH})^+$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, cf. Palmer et al., 2011) soit sous forme de particules solides (Nickel métallique, Ni, hydroxyde de nickel, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, oxyde de nickel, NiO, et oxydes mixtes type ferrite de nickel NiFe_2O_4). Ce nickel, lors de son activation, est transformé en cobalt 58, un des radionucléides les plus nocifs de part sa concentration importante. A noter que le volet expérimental de cette étude se focalise sur deux phases solides du nickel : l'oxyde de nickel NiO (ou bunsenite) et le ferrite de nickel NiFe_2O_4 , avec, respectivement, des mesures cinétiques de dissolution et des mesures de solubilité.

I Présentation des centrales nucléaires

La production d'énergie est un enjeu économique et écologique majeur du développement mondial. Dans les années 1970, en réponse aux deux chocs pétroliers, la France, comme de nombreux pays industrialisés, a réagi en instaurant une nouvelle politique énergétique. Cette politique a conduit à de massifs investissements dans le secteur nucléaire et de nombreuses centrales ont vu le jour. Au fil des années, l'industrie nucléaire française est progressivement devenue la principale source de production d'électricité. Aujourd'hui, la France dispose du second parc nucléaire au monde en taille après celui des Etats Unis.

Les réacteurs à eau pressurisée (REP) représentent environ les deux tiers des réacteurs nucléaires en fonctionnement dans le monde. Cette technologie équipe l'ensemble du parc nucléaire français, composé de 58 tranches réparties sur 19 sites et dont la puissance va de 900 à 1450 MWe. La Figure I-1 présente la répartition des différents réacteurs en activité sur le territoire français.

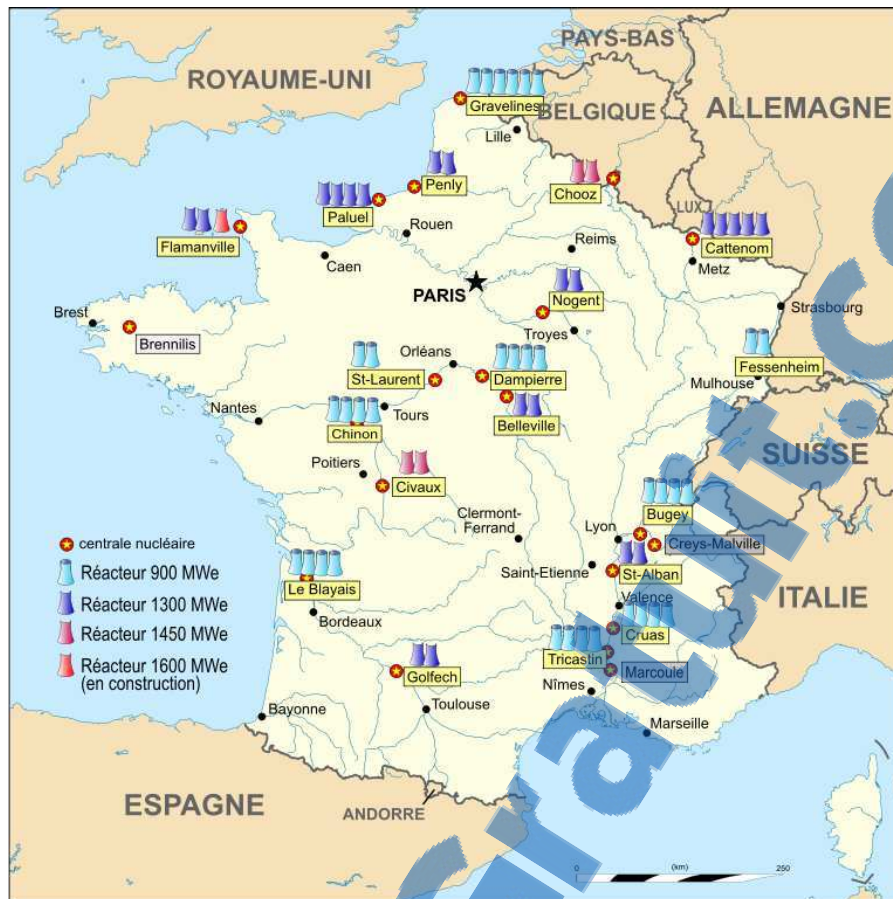


Figure I-1 : Carte des centrales nucléaires françaises en activité. (Sting, 2011)

Un réacteur à eau pressurisée est composé de trois circuits (cf. Figure I-2):

- le circuit primaire
- le circuit secondaire
- le circuit de refroidissement (fleuve, mer, tour aéro-réfrigérante)

Le circuit primaire et le circuit secondaire sont des circuits d'eau fermés en circulation. La chaleur produite par le combustible réchauffe le fluide primaire dans le cœur du réacteur. La réaction nucléaire est contrôlée par les barres de commande, qui gèrent la position des grappes neutrophages dans le cœur, et par le conditionnement chimique du fluide primaire. L'eau liquide, à haute température et haute pression, circule dans les tubes des échangeurs de chaleur, les générateurs de vapeur, et vaporise l'eau du circuit secondaire. La vapeur ainsi créée entraîne les turbines et l'alternateur correspondant produit le courant électrique. Après passage sur les turbines, le fluide secondaire est condensé par le circuit de refroidissement. Il est ensuite réchauffé par des sous-tirages, connectés à la partie chaude du circuit secondaire, avant d'être renvoyé dans le générateur de vapeur. Le circuit de refroidissement est totalement indépendant des deux autres, il comporte un condenseur constitué de milliers de tubes dans lesquels circule l'eau froide prélevée à une source extérieure (rivière ou mer). La vapeur du circuit secondaire se condense au contact des tubes et l'eau extérieure est renvoyée légèrement réchauffée à sa source. Si le débit de la rivière est trop faible, une tour de

refroidissement (ou aéroréfrigérant) est utilisée. L'eau du circuit de refroidissement y est refroidie par les courants d'air ascendants et une petite fraction est vaporisée dans l'atmosphère.

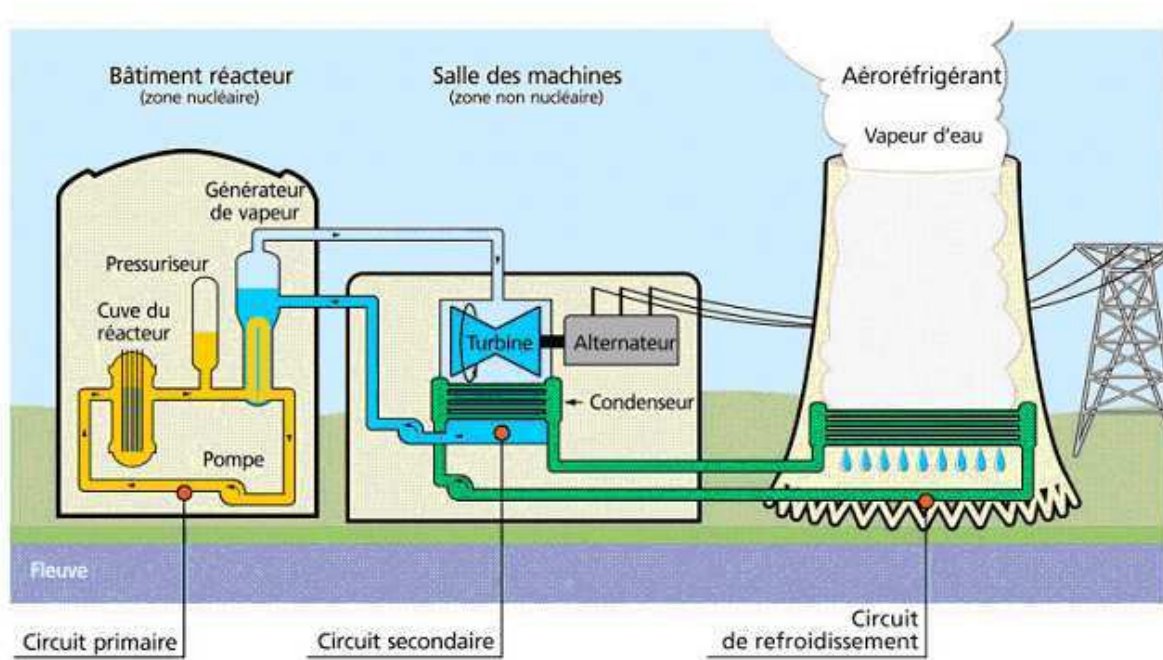


Figure I-2 : Schéma des différents circuits d'un réacteur à eau pressurisée. (Martin Cabañas, 2010)

1.1) Présentation du circuit primaire

Le circuit primaire est composé de plusieurs boucles (trois pour un réacteur de 900 MWe, quatre pour un réacteur de 1300 MWe). La Figure I-3 présente le schéma du circuit primaire d'un réacteur 1300 MWe (Thomas et Cauquelin, 2002). Le fluide primaire, réchauffé dans le cœur du réacteur, est mis en circulation par les pompes primaires et entre dans le générateur de vapeur puis retourne dans le cœur. On compte un générateur de vapeur et une pompe primaire par boucle. La température du fluide primaire évolue entre 290 °C et 325 °C. La pression dans le circuit, régulée par le pressuriseur, est d'environ 155 bars ce qui correspond à une température de saturation de 345 °C.

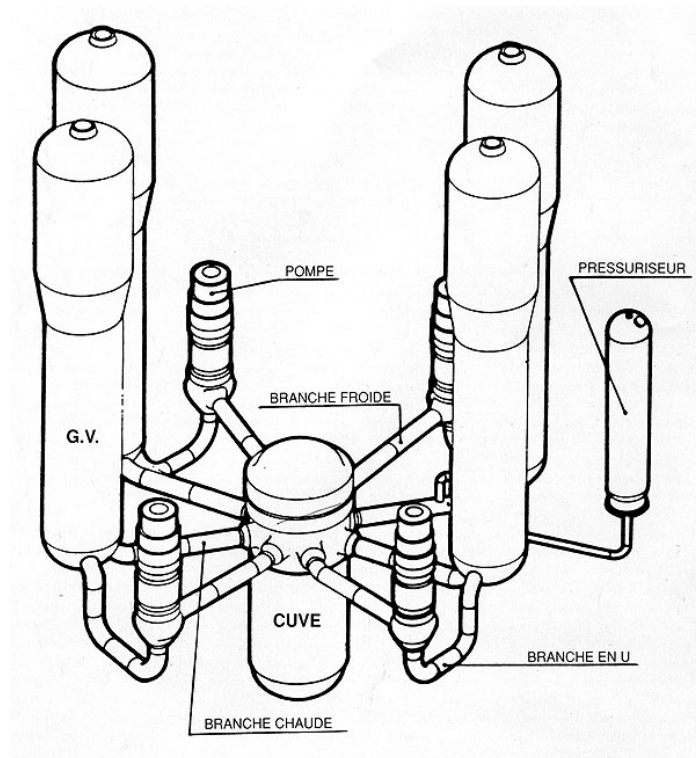


Figure I-3 : Schéma d'ensemble du circuit primaire d'un réacteur à eau pressurisée 1300 MWe (Thomas et Cauquelin, 2002).

- Le cœur du réacteur

Les composants principaux du cœur du réacteur (cf. Figure I-4) sont la cuve, les équipements internes, les assemblages combustibles et le dispositif de contrôle de la réactivité. La cuve se présente sous la forme d'un cylindre, de 4 mètres de diamètre intérieur et 13 mètres de haut, fermé à sa partie inférieure par un fond hémisphérique. En partie supérieure, elle est surmontée par un couvercle démontable en forme de calotte sphérique. Cette conception donne accès à la totalité du contenu de la cuve après enlèvement du couvercle à l'arrêt du réacteur et, en particulier, aux assemblages combustibles pour en effectuer le remplacement. La cuve est fabriquée en acier au carbone faiblement allié (acier 16 MND 5) et recouverte intérieurement d'une ou deux couches d'acier inoxydable. Le couvercle est maintenu sur le corps de la cuve par un ensemble de goujons (54 pour une cuve de réacteur de 900 MW) vissés dans la bride de cuve, les écrous s'appuyant sur la face supérieure de la bride du couvercle. L'ensemble cuve et couvercle pèse environ 330 tonnes.

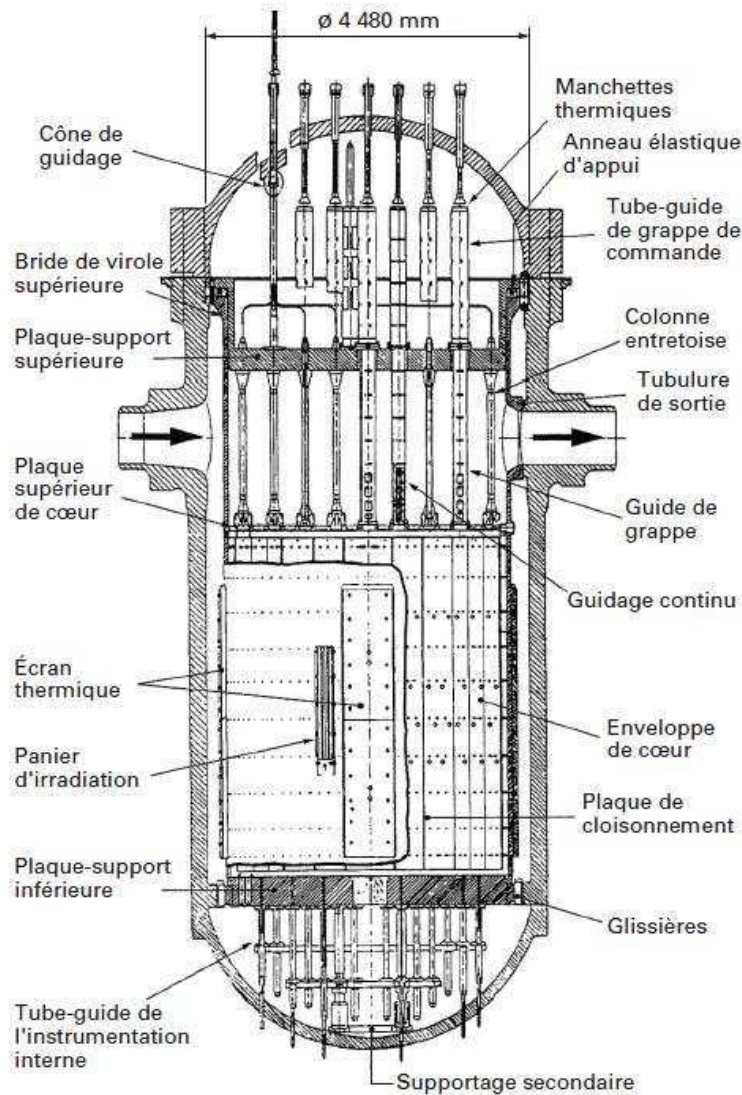


Figure I-4 : Schéma du cœur du réacteur (Thomas et Cauquelin, 2002)

Les équipements internes désignent l'ensemble des équipements à l'intérieur de la cuve, hors grappes de commande et combustible. Les équipements assurent différentes fonctions :

- support et maintien latéral des assemblages combustible,
- guidage des grappes de commande,
- distribution du réfrigérant aux assemblages combustible et aux structures à refroidir.

Ces équipements sont réalisés en acier austénitique et en alliage de nickel.

Le combustible d'un réacteur à eau pressurisée est de l'oxyde d'uranium UO_2 faiblement enrichi ou du MOX (mélange d' UO_2/PuO_2), la proportion d'uranium ^{235}U fissile est d'environ 3,5 %. Il se présente sous la forme de pastilles empilées et maintenues ensemble dans des gaines en Zircaloy appelé crayons (272 pastilles par crayon) (cf. Figure I-5). Les crayons combustibles sont agencés sous la forme d'assemblages (264 crayons par assemblage) et maintenus en place par des grilles. Pour des centrales de 900 MWe et 1300 MWe, le cœur du réacteur se compose respectivement de 157 et 193 assemblages. Les assemblages sont

regroupés et fixés aux grappes de commande qui sont mues par un mécanisme individuel situé au-dessus du couvercle de la cuve. Les mécanismes sont commandés par groupe ou individuellement, automatiquement ou manuellement par l'opérateur en salle de commande qui est informé en permanence de la position de chaque grappe. La perte de tension dans un des circuits de commande des mécanismes provoque la chute des grappes sous l'effet de la gravité et entraîne ainsi l'arrêt rapide du réacteur.

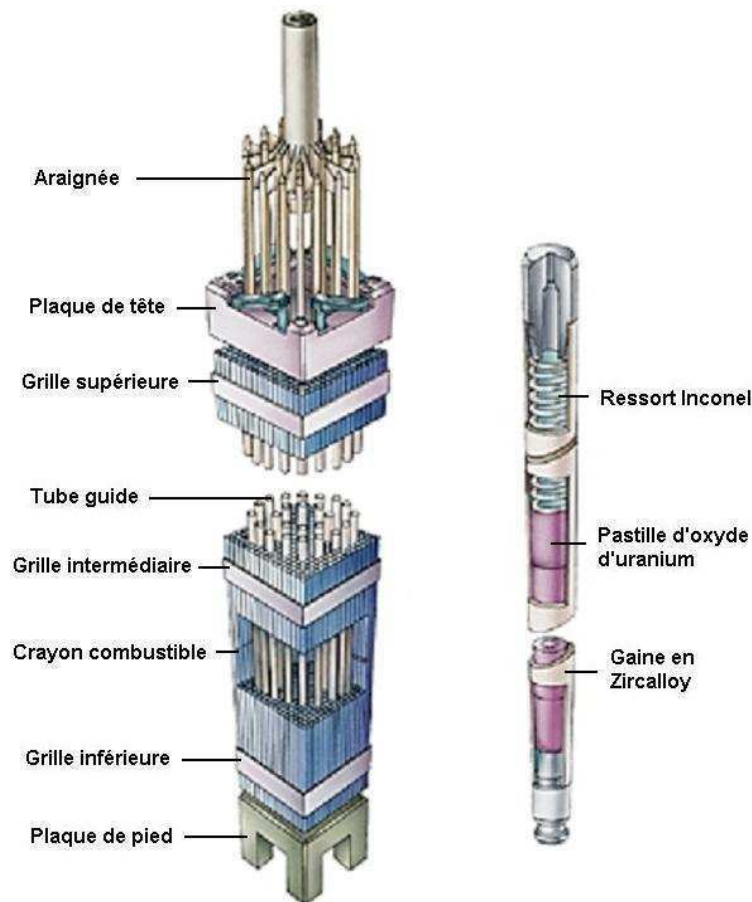


Figure I-5 : Schéma d'un assemblage combustible et d'un crayon (Larousse, 2012)

Tous les 12 à 18 mois environ (selon la gestion du combustible), le réacteur doit être arrêté afin d'effectuer les opérations de maintenance et le rechargement du combustible. La température du circuit est abaissée, la concentration en acide borique est augmentée afin d'inhiber la réaction nucléaire et le fluide, initialement chargé en hydrogène dissous, est dégazé puis oxygéné. Une fois ces étapes réalisées, la cuve du réacteur peut être ouverte. Ce type d'arrêt est appelé « arrêt à froid ».

- Les pompes primaires

Les groupes motopompes primaires assurent la circulation de l'eau du circuit primaire. Les débits élevés (de l'ordre de 1000 kg.s^{-1}) imposent une forte puissance de pompage (environ

6 MW). Les toutes premières centrales REP, dont la puissance ne dépasse pas 300 à 400 MWe, sont munies de pompes à rotor chemisé, solution encore utilisée pour les réacteurs embarqués (navires, sous marins). Les autres réacteurs sont équipés de pompes à joints d'arbre à fuite contrôlée. Les différentes pièces des pompes primaires sont réalisées en acier inoxydable ou en acier au carbone.

- Le générateur de vapeur

Le générateur de vapeur, schématisé sur la Figure I-6, est l'échangeur de chaleur qui permet le transfert d'énergie entre les circuits primaire et secondaire. Le générateur de vapeur constitue une barrière de sûreté entre le réacteur et l'environnement et participe au confinement de la radioactivité. En effet, l'eau / vapeur du circuit secondaire n'entre pas en contact avec l'eau radioactive du primaire.

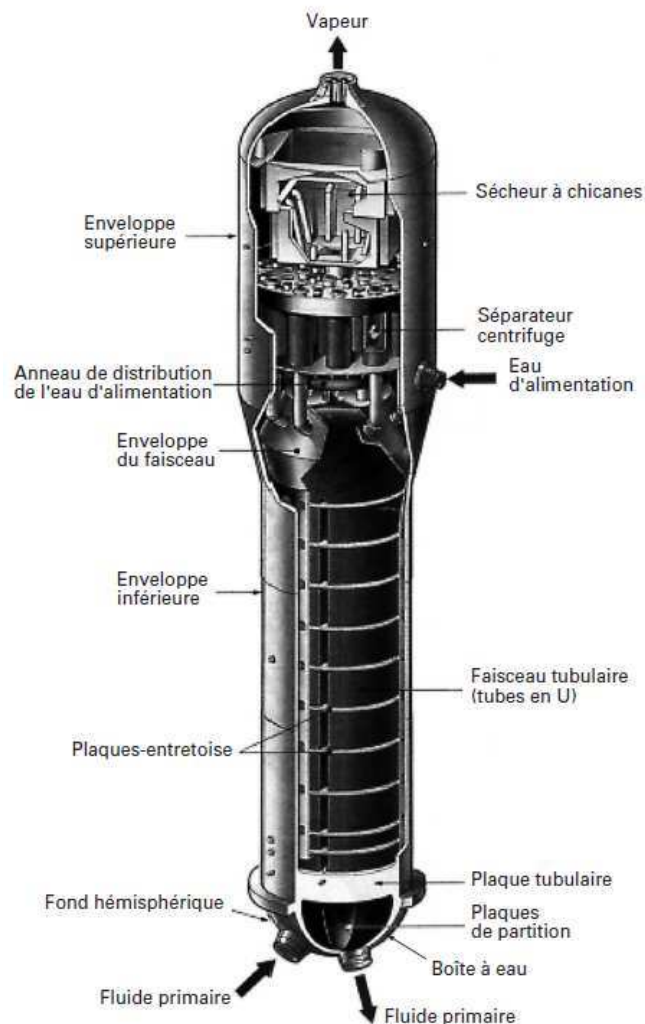


Figure I-6 : Schéma d'un générateur de vapeur (Thomas et Cauquelin, 2002)

Un générateur de vapeur mesure entre 21 et 22 mètres de hauteur, 4,5 mètres de largeur et pèse entre 300 et 400 tonnes. Il est constitué d'un faisceau de plusieurs milliers de tubes en forme de U inversé sertis sur une plaque. Afin d'éviter des dégradations dues aux phénomènes vibratoires, ces tubes sont supportés par 8 plaques entretoises percées de foliages (motifs destinés à améliorer la circulation de l'eau du circuit secondaire). L'eau du circuit primaire, sous haute pression, entre à la base du générateur de vapeur dans la partie chaude, elle circule dans les tubes en forme de U puis quitte le générateur de vapeur à l'opposé de l'entrée, par la partie froide de la base. L'eau alimentaire du circuit secondaire entre au sommet du faisceau tubulaire, descend jusqu'à la base des tuyaux entre la virole enveloppe du générateur de vapeur et la virole enveloppe du faisceau, puis l'eau remonte entre les tubes, subit une ébullition et se transforme en vapeur. La vapeur ainsi créée quitte le générateur de vapeur par son sommet. Plusieurs séparateurs sont présents avant la sortie de la vapeur afin de s'assurer d'une qualité de vapeur suffisante (humidité < 0,25 %). Les tubes du générateur de vapeur sont fabriqués en alliage base nickel (Inconel 600 ou 690), les autres éléments sont réalisés en acier inoxydable. Les caractéristiques des générateurs de vapeur sont décrites dans le Tableau I-1. Il faut noter qu'à l'heure actuelle, la plupart des générateurs de vapeurs en alliage 600 ont été remplacés par des alliages 690 qui offre une meilleure tenue à la corrosion sous contrainte.

Tableau I-1 : Caractéristiques techniques des générateurs de vapeur (Thomas et Cauquelin, 2002)

Caractéristiques	Puissance électrique nominale		
	900 MWe	1300 MWe	1450 MWe
Nombre de GV	3	4	4
Hauteur (mm)	20650	22310	21850
Masse à vide (10 ⁶ kg)	300	440	420
Tubes			
Nombre	3330	5342	5599
Diamètre externe (mm)	22,22	19,05	19,05
Epaisseur (mm)	1,27	1,09	1,09
Matériau	Inconel 600	Inconel 600	Inconel 690
Surface d'échange (m ²)	4700	6947	7308
Eau primaire			
Température d'entrée (°C)	322,4	328,7	329,1
Température de sortie (°C)	286,6	292,6	292,1
Pression absolue (bar)	155	155	155
Eau secondaire			
Température (°C)	219,4	229,5	229,5
Pression absolue (bar)	59,3	72,3	74,4
Vapeur			
Température de saturation (°C)	275,7	288,4	288,7
Pression de saturation (bar)	60,1	72,7	73,1
Débit (10 ³ kg.h ⁻¹)	1810	1929	2160
Humidité garantie (%)	0,25	0,25	0,25

- Le pressuriseur

Le pressuriseur constitue le réservoir d'expansion du circuit primaire. Sa fonction est de maintenir constante la pression du fluide primaire. Il est relié par la tuyauterie d'expansion à l'une des branches chaudes du circuit primaire. En fond de réservoir, des cannes chauffées électriquement portent l'eau contenue à la température de saturation et créent une phase vapeur dans le pressuriseur. Pour diminuer la pression dans le circuit, un dispositif d'aspersion arrose la vapeur avec de l'eau provenant de la branche froide et condense donc la vapeur.

- Système de régulation du volume et du conditionnement de l'eau alimentaire (circuit RCV)

La purification du fluide primaire est effectuée en continu pendant le fonctionnement normal ainsi que pendant les arrêts de tranche. Environ 3,5 % de la quantité totale de fluide est déviée par heure (soit un débit d'environ $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) vers le circuit RCV. Un ajustement du volume total de fluide ou de son conditionnement chimique peut être réalisé sur cette portion du circuit primaire (Gressier, 2009).

Le fluide est tout d'abord refroidi à une température comprise entre 25 et 45 °C et dépressurisé à la pression atmosphérique. Il subit ensuite une première filtration sur des cartouches filtrantes qui retiennent 99,8 % des particules en suspension dont le diamètre est supérieur à un micromètre. Le fluide subit alors une seconde opération de purification, il percole sur deux déminéraliseurs, des bidons remplis de billes de résine échangeuse d'ions. Le premier bidon est rempli d'une résine dite « à lits mélangés » car elle est composée d'un mélange intime d'une résine échangeuse d'anions et du même nombre d'équivalents d'une résine échangeuse de cations. De plus, cette résine est lithiée, c'est-à-dire que les résines échangeuses de cations et d'anions sont initialement chargées respectivement en Li^+ et en OH^- . Les avantages du lithium utilisé comme produit de conditionnement seront traités par la suite. Le second bidon au travers duquel le fluide percole est une résine échangeuse de cations dont le rôle est de retenir le lithium relâché par le bidon précédent et les cations restants. Enfin le fluide passe au travers d'un second filtre afin d'éliminer les éventuelles fines particules de résine qui ne doivent pas se retrouver dans le cœur du réacteur. Le fluide est ensuite réchauffé et repressurisé avant d'être réinjecté dans la boucle primaire. Le circuit RCV dispose aussi de plusieurs circuits d'appoints contenant des réserves d'eau et de produits chimiques. Il permet donc d'ajuster le volume d'eau (variations de volume inhérentes au changement de masse volumique de l'eau) et le conditionnement du fluide primaire aux conditions de fonctionnement.

1.2) Matériaux soumis à la corrosion

Quatre types de matériaux constituent la quasi-majorité des éléments du circuit primaire en contact avec le fluide, leur composition chimique est explicitée dans le Tableau I-2 :

- les aciers inoxydables qui composent le revêtement de la cuve et la plupart des tuyauteries,
- les alliages de nickel (Inconel) qui composent les tubes du générateur de vapeur,
- les alliages de zirconium (Zircaloy) qui composent les gaines de crayons combustible et les assemblages qui les maintiennent,
- les alliages de cobalt (stellites) qui composent le revêtement des vannes et des paliers de pompe.

Tableau I-2 : Composition chimique des principaux alliages en contact avec le fluide dans le circuit primaire des REP en pourcentage massique (Petri et al., 1998)

Matériau	Fe	Ni	Co	Cr	Mn	Si	Mo	C	Autres éléments
Alliage de nickel (Inconel 690)	7 - 11	> 58	≤ 0,035	28 - 31	≤ 0,5	≤ 0,5		≤ 0,04	S : ≤ 0,015 Cu : ≤ 0,5
Acier inoxydable (316L)	> 63	10,5 - 13		16 - 18	≤ 2	≤ 1	2 - 2,5	≤ 0,03	S : 0,04 P : 0,03
Alliage de cobalt (Stellites)	< 3	< 3	> 50	26 - 32	< 2	< 2	< 1	0,9 - 1,4	W : 3 - 6
Alliage de zirconium (Zircaloy 4)	0,21			0,1					Zr : 98,23 Sn : 1,45

Ces matériaux forment, au contact du milieu primaire, une couche d'oxyde protectrice qui leur confère une bonne tenue à la corrosion généralisée. Cette couche ralentit fortement l'effet de la corrosion mais n'empêche pas totalement la solubilisation des principales espèces métalliques : Ni, Fe, Co, Cr. Les espèces ainsi relâchées ainsi que l'ensemble des oxydes, sont appelées produits de corrosion, et circulent dans le circuit primaire soit sous forme ionique soit sous forme de particules colloïdales.

1.3) Conditionnement chimique du circuit primaire

Le circuit primaire d'un réacteur à eau pressurisée est conditionné par trois constituants majeurs : l'acide borique H_3BO_3 , la lithine $LiOH$ et l'hydrogène H_2 . Ces produits assurent chacun une fonction particulière. Afin de mieux comprendre le rôle de l'acide borique, il est nécessaire de rappeler le principe du phénomène d'activation neutronique.

- Rappel : Activation neutronique

Sous l'effet du rayonnement du combustible, un atome peut devenir radioactif par activation neutronique. L'absorption d'un neutron par un noyau engendre un isotope suivant la réaction (n,γ) suivante :



où γ est un photon gamma. Si l'isotope est instable, il peut se réarranger selon trois modes de désintégration (β⁺, β⁻ ou capture électronique) qui sont accompagnés de photons γ dans la plupart des cas.



où X est le noyau père, Y le noyau fils, ν un neutrino, $\bar{\nu}$ un antineutrino, e⁻ un électron, e⁺ un positron.

A côté des neutrons thermiques, responsables des réactions (n,γ), le flux de neutrons renferme une quantité de neutrons non-thermalisés, qui, après absorption par le noyau cible, peuvent donner naissance à des réactions de type (n,p) ou (n,α) provoquant ainsi une transmutation de l'élément irradié.

On parle de radioactivité (n,α) dans le cas de l'émission d'un noyau d'hélium.



La réaction de type (n,p) est un cas particulier de la désintégration β⁻ et engendre l'émission d'un proton p selon la réaction suivante :



Les rayonnements résultants α, β et γ, du fait de leur haute énergie, sont ionisants et interagissent avec la matière entraînant la création de nouveaux isotopes potentiellement radioactifs.

- Acide borique (H_3BO_3) : Modération de la réaction nucléaire

La réaction nucléaire est une réaction en chaîne. Afin de contrôler le flux de neutrons produit et d'éviter que la réaction ne s'emballe, l'acide borique est utilisé comme produit de conditionnement. Les raisons du choix de son utilisation sont les suivantes :

- L'acide borique est un absorbant neutronique, il participe donc à la maîtrise de la réactivité de la réaction nucléaire.
- Il est soluble, physiquement et chimiquement stable dans toutes les conditions de fonctionnement du circuit primaire.
- Il n'engendre pas, par activation neutronique, de produits radiotoxiques susceptibles de mettre en cause l'estimation des conséquences radiologiques, la radioprotection ou le dimensionnement des bâtiments nucléaires et des systèmes de traitement des effluents.
- Il ne présente aucun danger pour l'intégrité des installations.
- Il est le produit le moins dangereux pour la sécurité et la santé des travailleurs satisfaisant les critères précédents.

Le bore naturel est constitué de 20 % de ^{10}B et 80 % de ^{11}B . Le caractère neutrophage du bore provient du ^{10}B dont la section efficace de capture des neutrons est grande. L'absorption de neutrons par le ^{10}B le transforme en 7Li d'après la réaction suivante :



où 4_2He correspond à la particule alpha émise et γ le photon gamma

Les quelques captures neutroniques subies par le ^{10}B le transmutent en ^{11}B puis le transforment en ^{12}B (de période 20 ms) et enfin en ^{12}C stable. L'irradiation du bore se traduit par un enrichissement isotopique en ^{11}B et une production de carbone, sans radioactivité résiduelle notable.

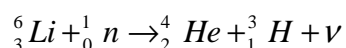
La teneur en bore dans le circuit primaire est imposée par la gestion du flux neutronique. Elle est adaptée aux conditions de fonctionnement afin que la réactivité du milieu reste constante. Avec du combustible neuf, la teneur imposée en acide borique est maximale puis elle décroît avec l'appauvrissement du combustible en ^{235}U . Le conditionnement du fluide primaire évolue selon les différentes phases de fonctionnement et le cycle de vie du combustible comme le montre le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Conditionnement chimique en fonction des différentes phases de fonctionnement

Phase de fonctionnement	Température (°C)	Acide borique (mg _B .kg ⁻¹)	Lithine (mg _{Li} .kg ⁻¹)	Oxygène dissous (mg.kg ⁻¹)	Hydrogène (cm ³ .kg ⁻¹)
Démarrage du réacteur	30 à 60	2000 à 3000	0 à 1	8	-
	120 à 130	2000 à 3000	0 à 1	< 0,1	1 à 5
	130 à 300	3000	0	< 0,1	1 à 5
Fonctionnement normal	290	En fonction de la gestion du flux neutronique	En fonction de la gestion du flux neutronique	< 0,1	5 à 35
Arrêt à chaud	290	200 à 2600	0 à 5	< 0,1	5 à 35

• *Lithine (LiOH) : Régulation du pH*

Bien qu'il soit un acide faible (pK_a = 9,2) l'injection d'acide borique diminue le pH du fluide du circuit primaire. Afin de limiter l'effet de la corrosion généralisée et donc la formation de produits de corrosion, l'injection d'une base est nécessaire. Le pH de fonctionnement optimum, aussi appelé pH de moindre corrosion, se situe à 7,2 à 300 °C (pH de neutralité de l'eau : 5,7 à 300 °C) et résulte d'un compromis assurant une protection contre les divers types de corrosion pouvant survenir. La lithine a été choisie car elle possède une solubilité élevée dans les conditions de fonctionnement du circuit primaire ce qui empêche sa concentration dans les zones confinées. Le lithium à l'état naturel est composé de 92,5 % de ⁷Li et de 7,5 % de ⁶Li. Le ⁶Li, qui possède une section efficace de capture neutronique très importante en comparaison au ⁷Li, produit du tritium, nucléide radioactif, par activation neutronique selon la réaction suivante :



Équation I-8

Afin de limiter la formation de tritium, le lithium employé dans le conditionnement du circuit primaire est enrichi à 99,9 % en ⁷Li.

Le rôle de la lithine est donc de réguler le pH du fluide du circuit primaire pour limiter l'effet de la corrosion généralisée. La concentration en lithine à injecter dans le fluide dépend de la concentration d'acide borique utilisée. Des spécifications techniques d'exploitation (STE) ont été rédigées afin de définir la concentration en lithine en fonction de la concentration en acide borique (Audiard, 2003), comme reportées sur la Figure I-7 ci-dessous. Ce graphique est un abaque utilisé par les techniciens et les ingénieurs sur les sites de production afin de vérifier que le conditionnement chimique du circuit primaire correspond bien aux recommandations d'exploitation. Dans le cas contraire, les actions à entreprendre sont indiquées sur le graphique. La zone 1 représente la zone de fonctionnement normal, c'est à dire celle pour laquelle les concentrations en bore et en lithium sont optimales en termes de protection contre la corrosion. Hors de cette zone, le fonctionnement est limité à une certaine durée définie par les spécifications techniques d'exploitation.

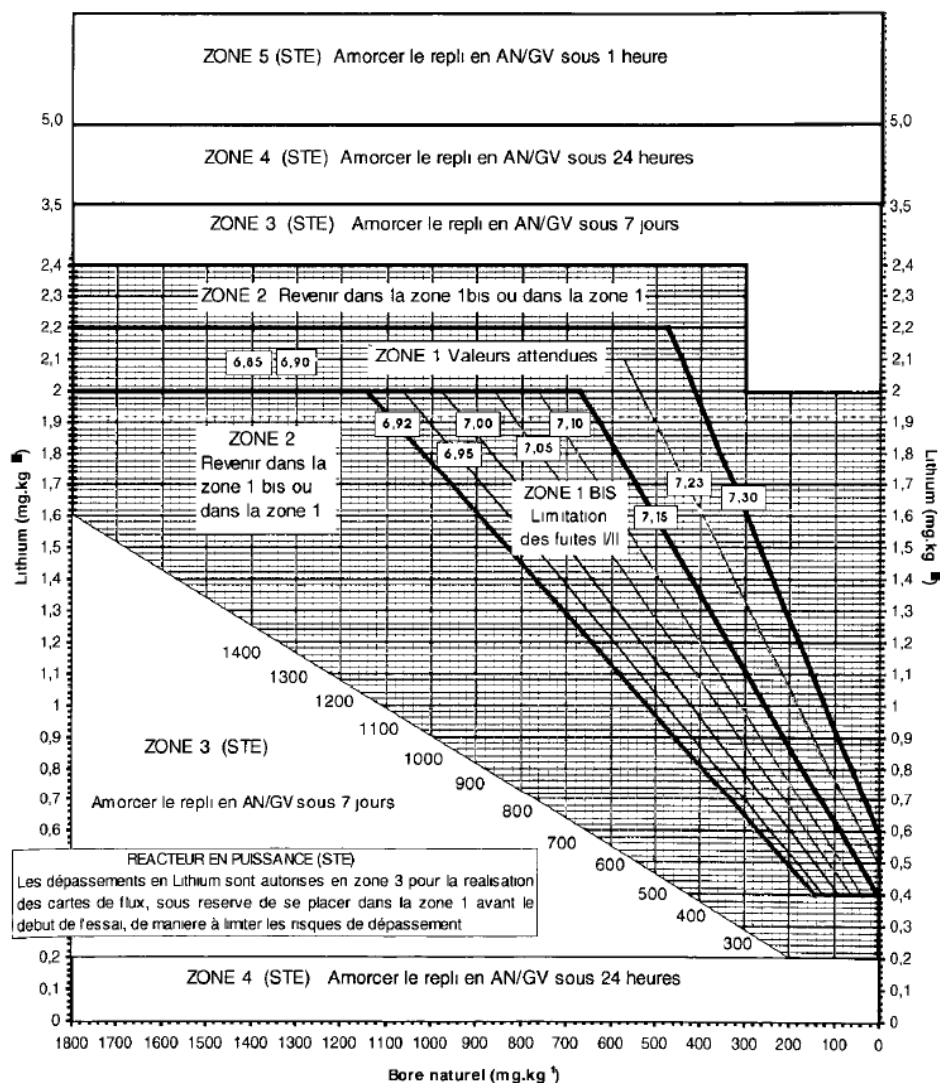


Figure I-7 : Domaines de fonctionnement des réacteurs 1300 MWe selon le conditionnement chimique du circuit primaire (STE : Spécifications Techniques d'Exploitation ; AN/GV : Arrêt Normal sur Générateur de Vapeur) (Audiard, 2003)

- Rôle de l'hydrogène (H_2) : Régulation du potentiel redox

Dans le cœur du réacteur, sous l'effet du rayonnement ionisant, la radiolyse de l'eau entraîne la formation de dihydrogène, de dioxygène, de peroxyde d'hydrogène et de radicaux libres oxydants ou réducteurs (Brun et al., 1994).

Les concentrations en oxygène et en peroxyde d'hydrogène dissous sont des facteurs clés à contrôler afin de limiter la corrosion des matériaux. En effet, à des températures proches de 300 °C et dans des conditions oxydantes, même des aciers inoxydables sont sensibles aux

phénomènes de corrosion. Pour limiter la corrosion généralisée et la corrosion sous contrainte des différents alliages, il est nécessaire d'injecter de l'hydrogène. Cet hydrogène permet la recombinaison des molécules d'oxygène créées par radiolyse et permet de s'assurer du caractère réducteur du milieu. Une quantité d'hydrogène injectée de 25 à 35 cm³.kg⁻¹ TPN réduit la concentration en oxygène dissous à une valeur inférieure à 0,01 mg.kg⁻¹.

II Phénomène de contamination

Les produits de corrosion relâchés dans le milieu primaire, qu'ils soient solubles ou sous la forme de particules sont à l'origine des espèces radioactives responsables de la contamination du circuit primaire (De Regge et al., 1988). Afin de mieux comprendre le phénomène de contamination, il est donc nécessaire d'étudier d'une part, la nature et la formation des produits de corrosion et d'autre part, les mécanismes qui engendrent cette contamination.

II.1) Produits de corrosion

Sous l'effet de la corrosion, les matériaux en contact avec le fluide primaire relâchent des espèces sous forme soluble ou colloïdale. Une étude menée par Strasser et al. (EPRI, 1996) a déterminé la proportion des principaux éléments métalliques aux produits de corrosion selon leur diamètre. Les conclusions de cette étude sont résumées dans le Tableau I-4 où l'on peut noter, entre autre, que les éléments en solution ($d < 0,1 \mu\text{m}$) sont principalement le fer et le nickel.

Tableau I-4 : Concentrations des différents éléments dans les produits de corrosion en fonction de leur diamètre (EPRI, 1996)

	Cr ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Co ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
$d > 3 \mu\text{m}$	0,15	0,012	0,8	0,19	0,003
$0,45 \mu\text{m} < d < 3 \mu\text{m}$	0	0,008	0,4	0,03	0,0011
$0,01 \mu\text{m} < d < 0,45 \mu\text{m}$	0,003	0,004	0,7	0,24	0,0002
$d < 0,01 \mu\text{m}$	$< 0,05$	0,06 à 0,1	0,7 à 1	0,1	0,01

Les conditions de température, de pression et le débit élevé multiplient les effets de la corrosion. Les matériaux concernés ont été sélectionnés, entre autre, pour leur bonne tenue à la corrosion. Cependant, au vu des surfaces mises en jeu, les quantités de produits de corrosion générées sont non négligeables. Le

Tableau I-5 présente les surfaces de matériaux métalliques en contact avec le fluide dans le circuit primaire.

Tableau I-5 : Surfaces de matériaux métalliques pour des centrales de 900 et 1300 MWe

Caractéristique	900 MWe	1300 MWe
<u>Surface en acier inoxydable (m²)</u>		
Dans le cœur	300	350
Hors cœur	1600	1900
<u>Surface en Inconel (m²)</u>		
Dans le cœur	600	725
Hors cœur	15000	28000
<u>Surface en Zircaloy (m²)</u>	5000	6500
<u>Surface en Stellite (m²)</u>	16	16

D'après ce tableau, on constate que l'alliage qui présente la plus grande surface de contact est l'Inconel. Cet alliage aura un impact potentiel majeur sur la contamination du circuit. L'étude du phénomène de corrosion dans la suite de l'étude sera donc limitée aux tubes du générateur de vapeur en Inconel, à l'origine du relâchement du nickel.

II.2) Corrosion de l'inconel

Lors de l'oxydation en milieu réducteur de l'alliage 690 qui compose les tubes du générateur de vapeur, une réaction électrochimique a lieu entre l'eau du milieu et les éléments métalliques constitutifs de l'alliage (Ni, Fe, Cr). Les molécules d'eau sont réduites ce qui s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène. Les ions métalliques sont soit solubilisés (Anthoni, 1994) soit hydrolysés et forment, dans ce cas, des oxydes/hydroxydes métalliques, précurseurs de la croissance des couches passivantes.

En milieu aqueux et à haute température, l'alliage 690 se corrode par formation d'une couche d'oxyde dite duplex (cf. Figure I-8). Cette structure possède une couche interne continue riche en chrome, composée de nanocristaux de Cr₂O₃ inclus dans une matrice d'un composé mixte Ni-Fe-Cr de structure spinelle. C'est cette couche qui est responsable de la passivation du métal. La couche externe est poreuse et discontinue, dépourvue de chrome et riche en nickel. Elle est composée de cristallites de ferrite de nickel ainsi que de ferrite de nickel en petite quantité sous la forme de petites plaquettes (Laghoutaris, 2009).

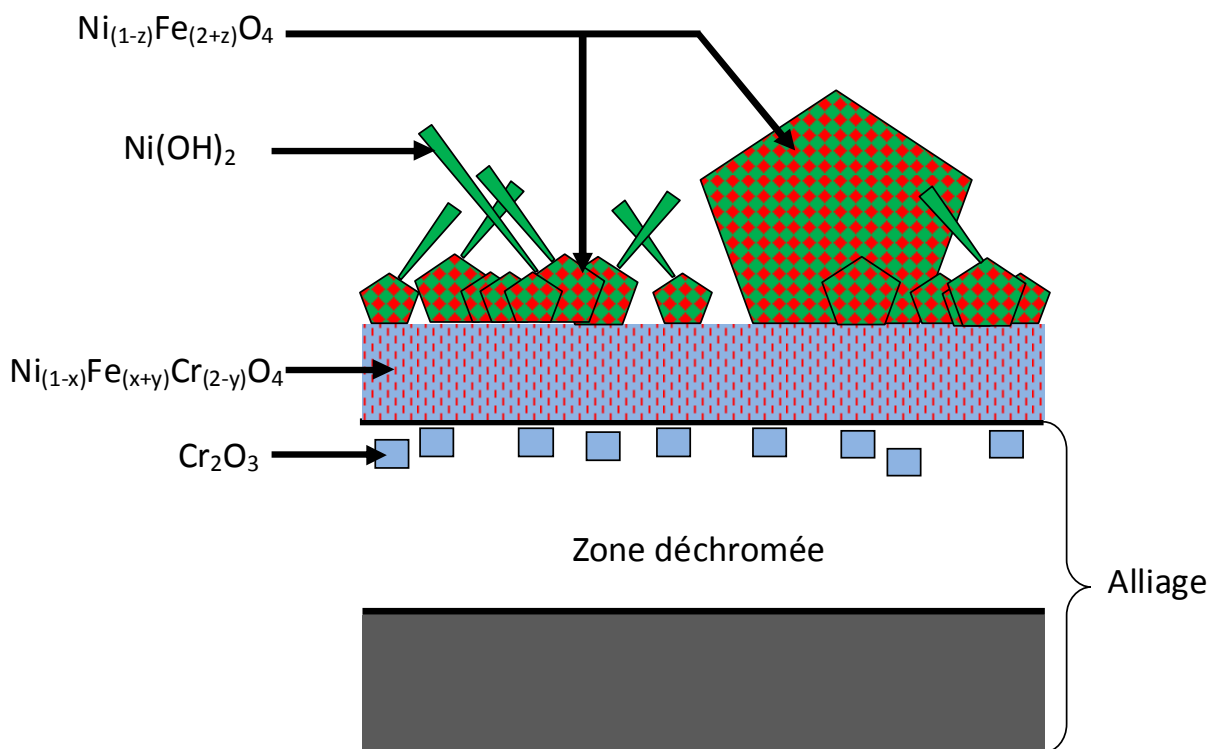


Figure I-8 : Schéma représentant la composition et la structure des oxydes formés à la surface d'un Inconel 690 (Laghoutaris, 2009).

Des essais menés par EDF R&D sur un tube en Inconel dans les conditions du circuit primaire (325 °C, 155 bar, 1000 mg.kg⁻¹ de bore, 2 mg.kg⁻¹ de lithium) (boucle BOREAL) ont permis de mettre en évidence deux régimes de relâchements successifs comme l'illustre la Figure I-9. Un régime transitoire durant lequel on observe un fort relâchement en nickel est suivi par l'atteinte d'un régime pour lequel le relâchement est plus faible du fait de la protection apportée par la couche passivante et de la diffusion lente du nickel à travers celle-ci (Carette, 2008).

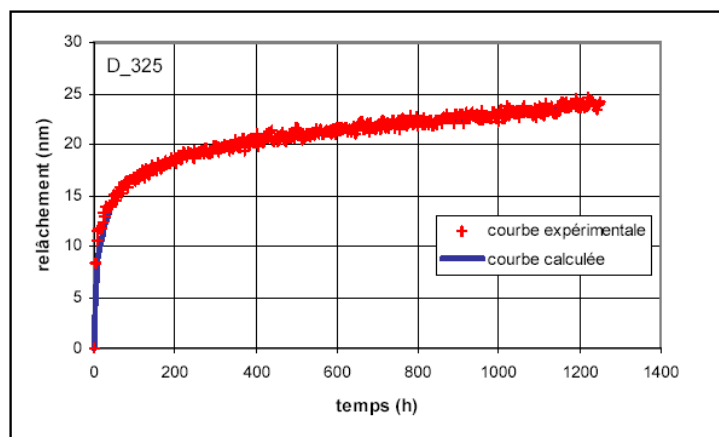


Figure I-9 : Evolution du relâchement dans le circuit primaire, essai réalisé dans la boucle Boréal (Carette-2008)

Expérimentalement, très peu de prélèvements in situ ont été réalisés sur les dépôts d'oxyde présents dans le circuit primaire. D'après une étude EDF (Cattant, 2008), l'oxyde formé à la surface de l'alliage 600 est composé grossièrement de 50 % d'oxyde de chrome, 30 % d'oxyde de fer, 20 % d'oxyde de nickel et de très faibles quantités de cobalt et de zinc (environ 2 %). Cependant, ces analyses ne fournissent pas la composition chimique exacte de ces oxydes. L'EPRI a réalisé une étude sur la composition des oxydes présents à la surface des tubes des générateurs de vapeur aux Etats Unis et a conclu à une espèce de type $\text{Ni}_{0,9}\text{Cr}_{1,0}\text{Fe}_{1,1}\text{O}_4$ (EPRI, 2009a).

II.3) Mécanismes de la contamination

La corrosion des matériaux constitutifs du circuit primaire induit un relâchement de produits de corrosion composés principalement de fer, de cobalt et de nickel (Bretelle et al., 2002). Par différents phénomènes hydrauliques et chimiques, ces produits sont transportés par le fluide et se déposent sur les parois du circuit (Demmit et Jonhson, 1972). Lors de leur passage dans le cœur du réacteur (temps de séjour pouvant aller jusqu'à trois mois), ils forment des dépôts à la surface du combustible, soumis à un rayonnement intense. Les produits de corrosion se transforment alors en nucléides radioactifs à l'origine de la contamination. Lorsqu'une modification de la chimie du fluide ou la température intervient, sous l'action du fluide, les espèces activées sont transférées et se redéposent sur le reste du circuit primaire (Leclercq, 2009). Au contact des espèces activées, les matériaux du circuit primaire deviennent à leur tour radioactifs et engendrent un rayonnement persistant. Le mécanisme simplifié de la contamination est représenté dans la Figure I-10. La Figure I-11 résume les nombreux mécanismes mis en jeu et leurs interactions (ex., dissolution du métal et des oxydes, précipitation d'ions, adhésion des particules, érosion des dépôts et sorption...). Afin de limiter le phénomène global de contamination, il est important de comprendre le fonctionnement de chacun de ces mécanismes. La composition des alliages et des oxydes, leurs propriétés de surface, la composition chimique du fluide et les phénomènes hydrauliques sont les éléments qui vont influencer ces mécanismes.

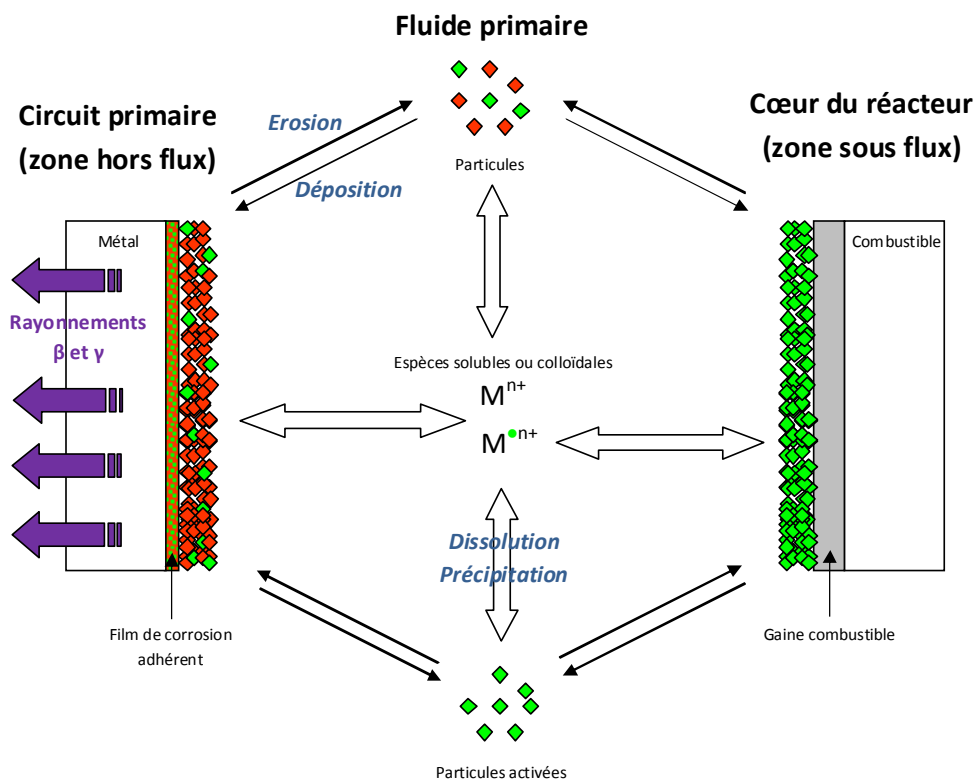


Figure I-10 : Schéma représentant le phénomène de contamination

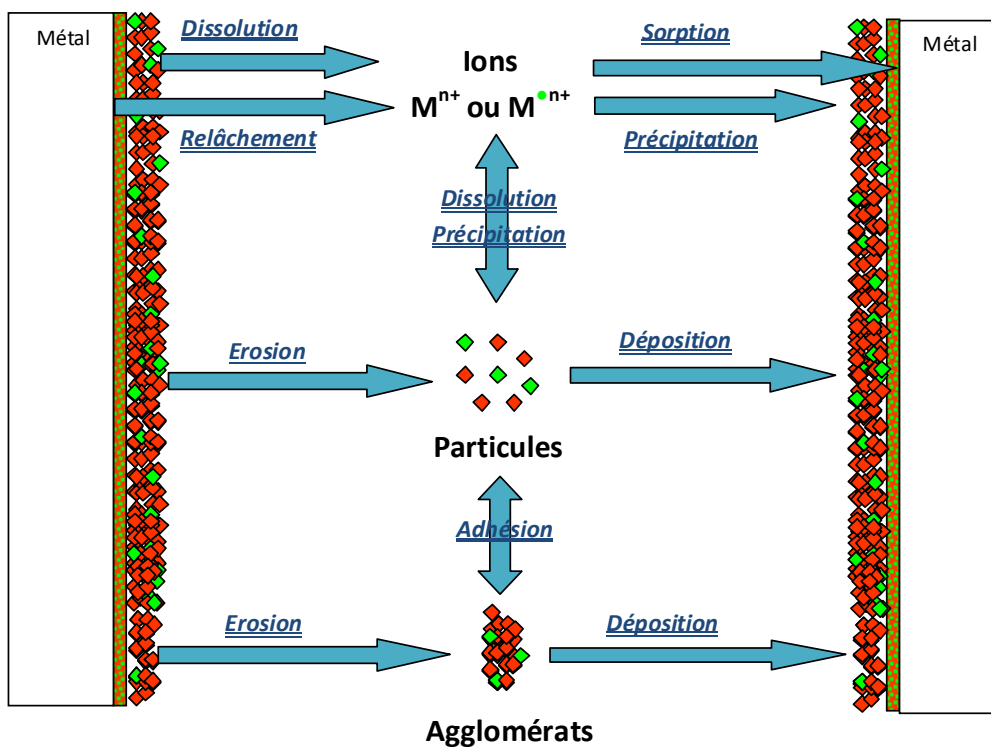


Figure I-11 : Schéma des différents mécanismes impliqués dans le phénomène de contamination

En fonctionnement normal, les produits de corrosion se forment et circulent dans le circuit primaire. Un risque important de contamination intervient lors des régimes de mise à l'arrêt et de redémarrage du réacteur. En effet, les conditions de température, le potentiel redox et le conditionnement du fluide varient et le milieu passe d'un environnement alcalin et réducteur à des conditions acides et oxydantes. Les propriétés physico-chimiques des produits de corrosion sont modifiées, par exemple, lors du refroidissement du fluide (pendant une mise à l'arrêt). Compte tenu du fait que la solubilité de la plupart des oxydes et hydroxydes présents dans le circuit primaire augmente avec la température, il y a un risque important de voir précipiter certains produits de corrosion avec incorporation éventuelle d'espèces actives et donc de contamination. Il est donc important de comprendre l'influence du changement des conditions de fonctionnement (température et conditionnement chimique) sur les différents mécanismes qui composent la contamination.

- Dissolution / Précipitation

Deux paramètres sont essentiels pour la compréhension des phénomènes de dissolution et de précipitation : la solubilité et la cinétique. La solubilité d'un solide est la concentration en ion dissous lorsque que le système est à l'équilibre thermodynamique. Si la concentration en ion est supérieure à la solubilité du solide, la solution est sursaturée et aura tendance à précipiter cette espèce ; si la concentration est inférieure à la solubilité, la solution est sous-saturée et si une phase solide contenant cette espèce est présente, elle aura tendance à se dissoudre. La cinétique de dissolution/précipitation est la vitesse à laquelle une espèce chimique va se dissoudre/précipiter. Elle est exprimée généralement en $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et normalisée par rapport à la surface réactive du solide.

Le comportement des produits de corrosion est donc contrôlé par l'évolution de la solubilité et de la cinétique de dissolution/précipitation des différentes phases solides contenant du fer, du nickel, du cobalt et du chrome en fonction des conditions de fonctionnement. Au vu des durées des cycles en fonctionnement normal, il est souvent considéré que le fluide a atteint l'équilibre chimique, la cinétique n'a alors aucune influence. Cependant, elle peut jouer un rôle lors des phases transitoires de mise à l'arrêt et de redémarrage du réacteur où les étapes de fonctionnement durent parfois quelques heures et peuvent alors ne pas être suffisantes pour que le système atteigne l'équilibre chimique.

De nombreux travaux existent sur les mesures de solubilité des oxydes simples (par exemple pour la magnétite : Tremaine et Leblanc, 1980a ; Sweeton et Baes, 1970) et les bases de données utilisées par EDF pour les calculs d'équilibre chimique dans le circuit primaire intègrent les résultats de ces travaux. Cependant, pour certains oxydes plus complexes comme le ferrite de nickel, il existe très peu de mesures expérimentales de leurs solubilités dans les conditions de fonctionnement des REP. La modélisation du comportement de ces oxydes est

alors faite à partir de données standard extrapolées par analogie avec une autre espèce plus ou moins similaire. De même, il existe relativement peu de données sur les cinétiques de dissolution/précipitation pour les produits de corrosion dans les conditions de fonctionnement des centrales.

Une étude a été menée par Bachet (2008) afin de modéliser l'effet des variations des conditions physico-chimiques du circuit primaire, lors de la mise à l'arrêt et du démarrage, sur la dissolution des produits de corrosion. Les calculs d'équilibre chimique ont été réalisés avec le code de calcul PHREEQC (Parkhurst, 1998) dont l'algorithme a été modifié afin d'être plus adapté pour les calculs à haute température. Deux bases de données thermochimiques ont été utilisées, la base de données du CEA (You, 2004) et celle de l'EPRI, provenant du logiciel MULTEQ (EPRI, 2009b). Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

- La solubilité des produits de corrosion augmente quand la température et le pH diminuent.
- Une concentration élevée en hydrogène dissous diminue la solubilité du nickel métallique et augmente la solubilité du ferrite de nickel.
- A l'inverse, la présence d'oxygène augmente la solubilité du nickel métallique et diminue celle des phases riches en fer(III).
- Le chrome (III) est très peu soluble quelles que soient les conditions de fonctionnement.
- Le cobalt soluble provient de la dissolution des phases riches en cet élément (stellites ou impuretés des Inconel et Inox).
- La durée d'une mise à l'arrêt ou d'un démarrage n'est pas forcément suffisante pour que le système atteigne l'équilibre chimique (influence de la cinétique de dissolution).

- Adhésion / Déposition

L'écoulement du fluide (débit, nature et géométrie de l'écoulement) est l'élément principal influençant l'adhésion et la déposition des particules. Cependant, d'autres paramètres liés aux propriétés physico-chimiques des produits de corrosion régissent ces phénomènes.

L'adhésion de deux particules entre elles (et donc par extension d'une particule sur une paroi de métal ou d'oxyde) dépend entre autres de la force électrostatique qui existe entre ces particules. Les particules en solution possèdent une charge de surface. Si les charges des deux particules sont opposées, elles auront tendance à s'attirer et à provoquer une adhésion forte. Au contraire, deux particules possédant des charges d'un même signe auront tendance à se repousser et ne favoriseront pas l'adhésion. C'est le principe fondamental qui régit la déposition des produits de corrosion. La Figure I-12 illustre ce phénomène. La zone d'attraction correspond à la zone entre le point isoélectrique de chacune des deux espèces, où

leur potentiel de surface sont opposés. Les propriétés de surface de différents oxydes représentatifs des produits de corrosion ont été étudiées (Tewari et Lee, 1975 ; Jayaweera, et al., 1994 ; Neeb, 1997 ; Barale et al., 2006 ; Lefevre et Moleiro, 2005). Afin de comprendre l'effet des changements de conditions chimiques sur le phénomène, l'influence de la concentration en acide borique et en lithine sur la charge de surface a été étudiée. Il en découle que la lithine ne modifie pas la charge de surface de ces oxydes tandis que l'augmentation de la concentration en acide borique diminue le potentiel des particules étudiées (Blesa et al., 1984 ; Barale et al., 2008).

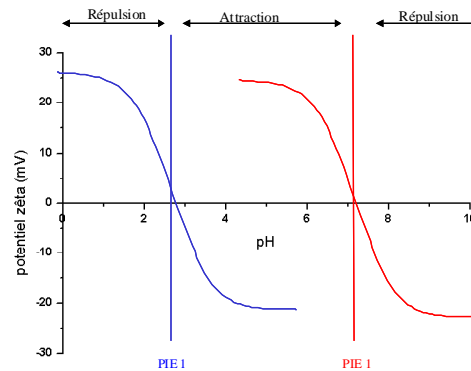


Figure I-12 : Représentation des interactions de deux espèces en fonction de leur potentiel de surface (PIE : point isoélectrique)

La radiolyse de l'eau entraîne la formation de microbulles d'hydrogène sur les parois de la gaine combustible. Lors d'une étude menée par Jones et al. (EPRI, 2008), la possibilité que la formation de bulles contribue à la déposition des produits de corrosion a été envisagée. En effet, si l'on considère que les particules en suspension sont hydrophobes, elles auront tendance à s'accumuler à l'interface fluide primaire/gaz. Avec le temps, le diamètre de la bulle augmente et celle-ci se détache progressivement. Les particules entrent alors en contact avec le matériau et si leurs charges de surface sont opposées, les particules adhèrent à la surface et forment un dépôt comme schématisé sur la Figure I-13 ci-dessous.

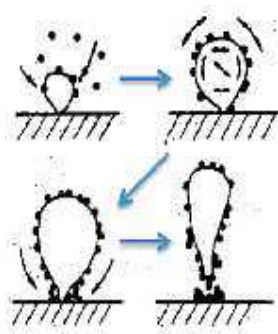


Figure I-13 : Formation des bulles induisant le dépôt de produits de corrosion (Jones-2008)

- Sorption

Le dernier mécanisme possédant une influence majeure sur la contamination est la sorption. Ce phénomène comprend les différentes réactions de surface qui peuvent avoir lieu à l'interface solide/liquide. Dans le cas des produits de corrosion, les mécanismes mis en jeu sont la complexation et la précipitation de surface des espèces en solution. Lors d'une précipitation, il se forme une nouvelle phase en surface dont la composition est intermédiaire entre celle du solide final et du précipité. Le pH est le paramètre principal qui contrôle les phénomènes de sorption.

Peu de données sont disponibles sur la sorption des espèces présentes dans le circuit primaire sur des produits de corrosion. On peut cependant noter les études réalisées par 1) Martin Cabañas (2010) sur la sorption du nickel et du cobalt sur des ferrites de cobalt de nickel et de la magnétite ; 2) Guzonas et al. (EPRI, 2002) sur la sorption de l'acide borique sur le ferrite de nickel ou la magnétite ; 3) Mansour (2007) sur la sorption des sulfates sur la magnétite dans les conditions du circuit secondaire.

II.4) Origine des espèces radioactives

L'origine des différents radionucléides et leur contribution à la dosimétrie globale est présentée dans le Tableau I-6.

Tableau I-6 : Origine des radionucléides présents dans le circuit primaire (Carette, 2008)

Espèce relâchée	Origine	Isotope radioactif	Contribution à la dosimétrie (dépend du cycle de fonctionnement)
^{58}Ni	Inconel des tubes GV	^{58}Co	30 à 60 %
^{59}Co	Matériaux stellités et impuretés contenues dans l'Inconel et l'acier inoxydable	^{60}Co	30 à 50 %
^{58}Fe	Acier inoxydable	^{59}Fe	< 5 %
^{54}Fe		^{54}Mn	< 5 %
^{50}Cr	Matériaux alliés en chrome (Inconel et acier inoxydable)	^{51}Cr	négligeable
^{109}Ag	Barres de contrôle et joints en AIC	^{110}Ag	jusqu'à 15 %
^{121}Sb	Antimoine dont sont imprégnées les butées en graphite des pompes à rotor noyé	^{122}Sb	négligeable
^{123}Sb		^{124}Sb	< 5 %

Le ^{58}Co et le ^{60}Co sont les principaux contributeurs à la dose radioactive globale reçue par les travailleurs mais pour des raisons différentes (Bretelle et al., 2002). La nocivité du ^{58}Co est due à sa forte concentration dans le circuit primaire, elle-même induite par les quantités importantes de ^{58}Ni relâchées par les tubes du générateur de vapeur en Inconel. Le ^{60}Co , dont la concentration est moins importante, possède une période de demi-vie de 5,3 ans. Des prélèvements effectués sur site ont permis de mettre en évidence le fait que la radioactivité est

transportée principalement par les petites particules (Guinard, 2003). En effet, environ 50 % de l'activité est transportée par des particules dont le diamètre est compris entre 0,2 et 0,45 μm alors que celle-ci ne représentent que 6 % de la masse de produits de corrosion observée. La taille des particules joue donc un rôle primordial dans le phénomène de contamination.

III Objectifs

III.1) Maîtrise du Terme Source

Ce travail s'inscrit dans le projet Maîtrise du Terme Source, qui a pour objectif de réduire l'exposition des travailleurs aux rayonnements ionisants. L'organisation des chantiers de maintenance a été revue afin de limiter au maximum la durée d'exposition des travailleurs. Il devient maintenant nécessaire de se pencher sur la source de la radioactivité : la création des espèces radioactives et leur dépôt sur les parois du circuit. Pour diminuer cette source, différentes stratégies ont été mises en place :

- amélioration des matériaux du circuit primaire pour limiter le relâchement de produits de corrosion
- amélioration de la purification par la caractérisation des résines échangeuses d'ions et la création d'un outil de gestion de ces résines
- développement de modèles pour le relâchement des tubes du générateur de vapeur et pour le comportement des produits de corrosion dans le circuit
- actions spécifiques dans le cadre de la gestion des régimes de mise à l'arrêt et de démarrage pour limiter la contamination
- développement de procédés innovants tels que l'injection de fer ou de zinc

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement de modèles permettant de décrire le comportement des produits de corrosion dans le circuit primaire. L'élaboration de tels modèles impose de connaître les caractéristiques des produits de corrosion et notamment leurs propriétés de dissolution.

III.2) Choix des oxydes à étudier

Comme nous l'avons vu précédemment, le ^{58}Ni , en tant qu'isotope père du ^{58}Co , est indésirable dans le circuit primaire. Parmi les produits de corrosion issus du ^{58}Ni , nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'oxyde de nickel NiO et au ferri-oxysulfate de nickel NiFe_2O_4 .

III.3) Calculs d'équilibres chimiques : Outils de modélisation

La modélisation du comportement des produits de corrosion dans le circuit primaire est réalisée à l'aide de codes de calcul d'équilibres chimiques tels que MULTEQ, CHESS ou PHREEQC. MULTEQ (EPRI, 2009b) est un logiciel développé par l'EPRI et possédant sa propre base de donnée. Elle est adaptée pour des calculs à haute température (entre 150 et 325 °C) et comprend de nombreuses espèces spécifiques aux réacteurs nucléaires. CHESS est un code développé par le centre de Géosciences de l'Ecole des Mines de Paris (Van Der Lee, 2001) et PHREEQC a été développé par l'United States Geological Survey (USGS) pour des calculs de spéciation chimique (Parkhurst, 1998). CHESS et PHREEQC ont été conçus principalement pour des géologues mais leur application s'est révélée efficace dans de nombreux domaines, notamment par l'utilisation de nouvelles bases de données.

III.4) Démarche scientifique

Une cellule de mesure de solubilité à haute température, la boucle SOLO, a été conçue et installée dans les laboratoires EDF. Le développement de cette cellule a nécessité beaucoup d'investissement. Ce document inclut une description détaillée de l'installation. L'objectif des travaux expérimentaux réalisés lors de cette thèse est d'obtenir de nouvelles données sur la dissolution de l'oxyde de nickel NiO et sur le ferrite de nickel NiFe_2O_4 afin de mieux comprendre le comportement du nickel et de ses oxydes dans le circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée. Dans un premier temps, les oxydes à étudier ont été sélectionnées sur des critères de pureté et de granulométrie. Différents traitements (thermiques, chimiques...) leur ont été appliqués et l'effet de ces traitements a été étudié. Dans un second temps, plusieurs types d'expériences ont été réalisés : la solubilité du ferrite de nickel a été mesurée de 100 à 250 °C avec un suivi du pH in-situ et la cinétique de dissolution de l'oxyde de nickel a été mesurée jusqu'à 130 °C en milieu acide.

CHAPITRE 2

CONCEPTION ET MISE EN ROUTE DE LA BOUCLE SOLO

I Introduction

L'objectif de ce travail a été de mettre au point un nouveau moyen d'essai permettant de mesurer la solubilité de différents oxydes dans les conditions du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression, la boucle SOLO. Deux contraintes principales sur les matériaux constitutifs de cette boucle sont imposées par les conditions expérimentales : 1) La résistance à la pression. Afin de fonctionner à des températures élevées et d'empêcher la phase liquide de se vaporiser, le système doit résister à des pressions élevées, supérieures à la pression de vapeur saturante du liquide. 2) La résistance à la corrosion. En effet, les solutions acides, basiques ou hautement concentrées en sels attaquent fortement les matériaux à haute température.

La mesure de la solubilité d'un oxyde est généralement effectuée soit dans un réacteur fermé, ce qui nécessite le prélèvement et l'ajout de petites quantités de solution pendant l'expérience, soit dans un réacteur en circulation. L'utilisation du réacteur fermé présente des inconvénients majeurs : le prélèvement modifie les conditions expérimentales (pression, volume de solution, quantités d'éléments dissous) et la solution d'essai ne peut pas être entièrement renouvelée sans ouvrir le réacteur. Le principe des mesures en réacteur à circulation est de pomper la solution d'essai sur la poudre d'oxyde. Le système fonctionne soit à flux perdu soit en recirculation. Un dispositif classique, similaire à celui utilisé pour les mesures de cinétique de dissolution (cf. Chapitre 5) peut être utilisé dans le cadre de mesures de solubilité. L'utilisation de ce type de réacteurs est limitée à une température de 250 °C et une pression de 90 bars par l'utilisation d'un joint d'étanchéité en Téflon. Le réacteur piston consiste en un cylindre, muni d'épaisses parois afin de résister aux pressions élevées, qui contient la poudre d'oxyde étudiée et dans lequel circule la solution expérimentale. Ce réacteur possède de nombreux avantages : 1) La grande quantité de poudre utilisable implique un ratio solide/liquide élevé ce qui diminue le temps d'atteinte de l'équilibre. Le débit peut être modifié afin de vérifier que cet équilibre est atteint. 2) La composition de la solution, la pression, la température et le débit peuvent être modifiés de façon indépendante. 3) Il est possible de recueillir de larges volumes d'échantillons, d'échantillonner en continu ou même de réaliser des analyses en ligne 4) Le système peut être purgé à tout instant par circulation d'eau afin d'éliminer les ultra-fines particules et les polluants.

Basée sur le principe de fonctionnement du réacteur piston, la boucle SOLO s'inspire de l'installation exploitée par Oak Ridge National Laboratory. Ce dispositif a été utilisé pour mesurer la solubilité de nombreux oxydes (ZnO : Welosowski et al., 1998, Bénézeth et al., 2002 ; ZnSO₄ et ZnFe₂O₄ : Palmer et Anovitz, 2009 ; Ni(OH)₂ et NiO : Palmer et al., 2010, 2011 ; CuO et Cu₂O : EPRI, 2004) et a fourni des données primordiales pour l'exploitation des centrales nucléaires et thermiques.

II Description de l'installation

La Figure II-1 présente le schéma simplifié du fonctionnement de la boucle.

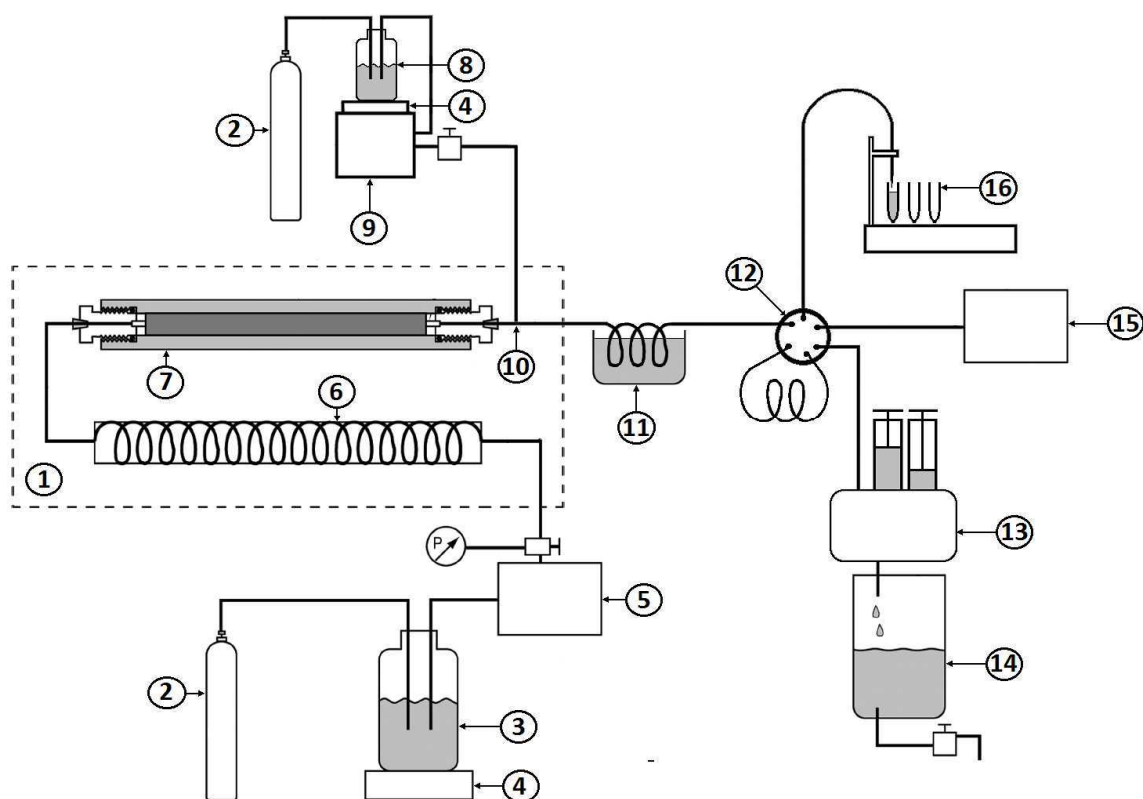


Figure II-1 : Schéma simplifié de la cellule de mesure de solubilité à haute température

Légende :

- 1 : Four cylindrique
- 2 : Gaz de conditionnement (H_2 ou N_2)
- 3 : Réservoir interchangeable en polypropylène (5 litres) contenant la solution d'essai
- 4 : Balances Mettler Toledo (BK422)
- 5 : Pompe de chromatographie Gilson Modèle 307, tête de pompe en Titane
- 6 : Capillaire de préchauffage de la solution en Pt/Rh
- 7 : Réacteur en Inox, chemisage en Pt/Rh
- 8 : Réservoir en polypropylène (2 litres) contenant la solution d'acidification
- 9 : Pompe SSI Série 1500, tête de pompe en PEEK
- 10 : Mélangeur (Té en Pt/Rh)
- 11 : Système de refroidissement
- 12 : Vanne 6 voies Rhéodyne (MXP9900) sur laquelle est montée une boucle d'échantillonnage en PEEK de 10 mL
- 13 : Pompe à Piston Motorisé Haute Pression (PMHP 100-500) Top Industrie
- 14 : Réservoir de fluide non-échantillonné
- 15 : Pompe de chromatographie Gilson Modèle 307, tête de pompe en Titane (pour vidange et rinçage de la boucle d'échantillonnage)
- 16 : Collecteur de fractions Cetac ASX-520 Autosampler

La boucle SOLO est une cellule de mesure de solubilité à haute température fabriquée par la société Top Industrie. Cette installation est composée de quatre sous-circuits : le circuit d'injection et de conditionnement des solutions, le circuit de réaction, le circuit d'échantillonnage et le circuit de régulation de la pression. Le système d'échantillonnage a été conçu par EDF R&D, l'automatisation et le couplage informatique de la séquence d'échantillonnage a été réalisé par la société Tecso. L'installation est montée sur un châssis métallique entouré de panneaux en Lexan coulissants. Des bacs de rétention sont placés sous le châssis afin de recueillir les effluents en cas de fuite. Le pilotage de l'ensemble des composants de la cellule (hormis le vérin du four) est réalisé via une interface informatique.

L'installation a été conçue pour réaliser des essais dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire des REP. La température et la pression maximale doivent être supérieures à celles du point critique de l'eau. La cellule permet de réaliser des essais jusqu'à 410 °C et 250 bars. Les produits de conditionnement injectés dans le fluide primaire sont l'acide borique, la lithine et l'hydrogène. Les solutions d'essai seront donc composées de ces mêmes produits auxquels viendront s'ajouter différents acides et bases. De plus, la cellule est équipée d'un circuit d'injection de gaz qui permet de contrôler les quantités d'hydrogène et d'oxygène dissous dans la solution. L'installation comporte aussi un système d'injection d'acide à la température d'essai afin d'éviter la reprécipitation d'espèces dissoutes. Les concentrations attendues sont parfois très basses ($< 10 \text{ ng.kg}^{-1}$) et proches des limites de quantification des technologies d'analyses chimiques disponibles. Afin d'éviter toute modification de la spéciation due à des espèces indésirables, il faut accorder une attention particulière au choix des matériaux utilisés dans cette installation. Ils ont été sélectionnés pour leur caractère chimiquement inerte : ces matériaux doivent offrir une très bonne résistance chimique, ne pas relâcher d'éléments indésirables dans la solution et ne pas entraîner d'interaction (sorption) avec les éléments dissous en solution. La partie haute température a donc été réalisée en Platine Rhodié et la partie basse température est constituée de polymères de type PEEK (polyétheréthercétone), PEHD (polyéthylène haute densité) et PTFE (polytétrafluoroéthylène). Dans les sous-chapitres suivants, les différents sous-circuits de la cellule sont décrits en détail puis, les résultats de quelques tests de fonctionnement sont présentés.

II.1) Circuit de conditionnement et d'injection des solutions

Le circuit de conditionnement et d'injection des solutions, présenté en Figure II-2, est composé des réservoirs contenant la solution et l'acide, du circuit de distribution du gaz, des pompes de chromatographie et de capillaires en PEEK reliant ces différents éléments entre eux.



Figure II-2 : Photographie des réservoirs de solution et des pompes de chromatographie

Les solutions sont contenues dans des réservoirs en polypropylène conçus spécifiquement pour cet usage. La solution d'essai est contenue dans trois réservoirs de 5 litres tandis que la solution d'acidification est contenue dans un réservoir de 2 litres. Ces réservoirs sont prévus pour résister à des pressions allant jusqu'à 10 bars. Dans le cadre des contrôles réglementaires, ils sont certifiés conforme par l'APAVE et doivent subir des tests de conformité tous les 5 ans. Dans ces réservoirs plongent deux capillaires en PEEK, l'un relié au circuit d'injection du gaz et l'autre permettant d'alimenter les pompes de chromatographie. Au bout de chacun de ces capillaires, un fritté en Téflon de $0,45\ \mu\text{m}$ assure la filtration soit du gaz injecté soit du fluide pompé hors du réservoir. Afin de contrôler le potentiel redox de la solution d'essai, deux gaz différents peuvent être injectés dans les réservoirs (cf. Figure II-3) : l'argon, utilisé pour éliminer l'oxygène dissous, et l'hydrogène pour mesurer des solubilités en conditions réductrices. L'hydrogène est stocké dans une bouteille de 1 litre à 200 bars (type B1) fixée au châssis de l'installation. L'argon est stocké dans des bouteilles de 50 litres à 200 bars (type B50). Un détendeur manuel permet de régler la pression de gaz désirée et une soupape de sécurité à membrane d'éclatement réglée à 7 bars évite tout risque de surpression dans le réservoir. Un analyseur d'oxygène est présent dans la salle qui accueille l'installation afin d'éviter un accident du à l'anoxie en cas de fuite de gaz.

Une vanne de réglage située sur les réservoirs permet d'effectuer si nécessaire un balayage de la solution par le gaz et de maintenir la pression dans le réservoir une fois le fluide conditionné. Les gaz injectés sont évacués par un évent situé au-dessus de l'installation.



Figure II-3 : Photographie du circuit d'injection des gaz de conditionnement

Le réservoir de solution d'essai en fonctionnement et le réservoir d'acide sont posés sur des balances Mettler Toledo BBK422 prévues pour mesurer respectivement une masse maximale de 15 et 6 kg avec une précision de 0,1 et 0,01 g. Les balances sont connectées au système d'acquisition afin d'assurer un suivi précis et continu de la masse de fluide injectée, en particulier pour quantifier finement la dilution induite par l'acidification à chaud.

La solution d'essai est pompée hors du réservoir dans un capillaire en PEEK et est mise en circulation par une pompe Gilson Modèle 307 avec une tête de pompe en Titane 10WTi. La solution d'acide est mise en circulation par une pompe SSI LabAlliance Série 1500 avec une double tête de pompe en PEEK. Afin de garantir que l'équilibre chimique est atteint et de maximiser le temps de contact entre la poudre et la solution, la solution d'essai circule à un débit faible ($0,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

II.2) Circuit de réaction

Le circuit de réaction présenté en Figure II-4 est la partie haute température de l'installation. Il est composé des capillaires de préchauffage, du réacteur et d'un four cylindrique monté sur un vérin à air comprimé et muni de deux colliers chauffant. Les pièces en Platine Rhodié à 10 % (chemise du réacteur, capillaires, té de mélange, obturateurs) ont été fabriquées par la société Heraeus, spécialisée dans la mise en forme de métaux précieux. Le montage et la fabrication du réacteur (hors chemise) ont été réalisés par Top Industrie.



Figure II-4 : Photographie du circuit de réaction

La solution d'essai, à la sortie de la pompe d'injection, circule dans un capillaire en PEEK puis dans le capillaire de préchauffage en Platine Rhodié. La solution est ensuite injectée dans la partie basse du réacteur.

Le réacteur, dont le schéma est présenté en Figure II-5, est un cylindre d'environ 40 cm³ de volume interne. L'ensemble des surfaces en contact avec le fluide sont fabriquées en matériaux inertes. Le réacteur est composé d'une chemise cylindrique en Platine Rhodié à 10 % de 300 µm d'épaisseur surmontée d'une collerette à chaque extrémité. La chemise est entourée par deux demi-coquilles en acier inoxydable 316L assemblées par des vis. L'ensemble est inséré dans un troisième cylindre en Inox 316L qui assure la résistance de l'ensemble à la pression. De plus, les collerettes de la chemise sont entourés d'une bague en Inconel 718, qui empêchent l'extrusion à chaud des collerettes qui a été rencontrée avec le premier prototype de réacteur.

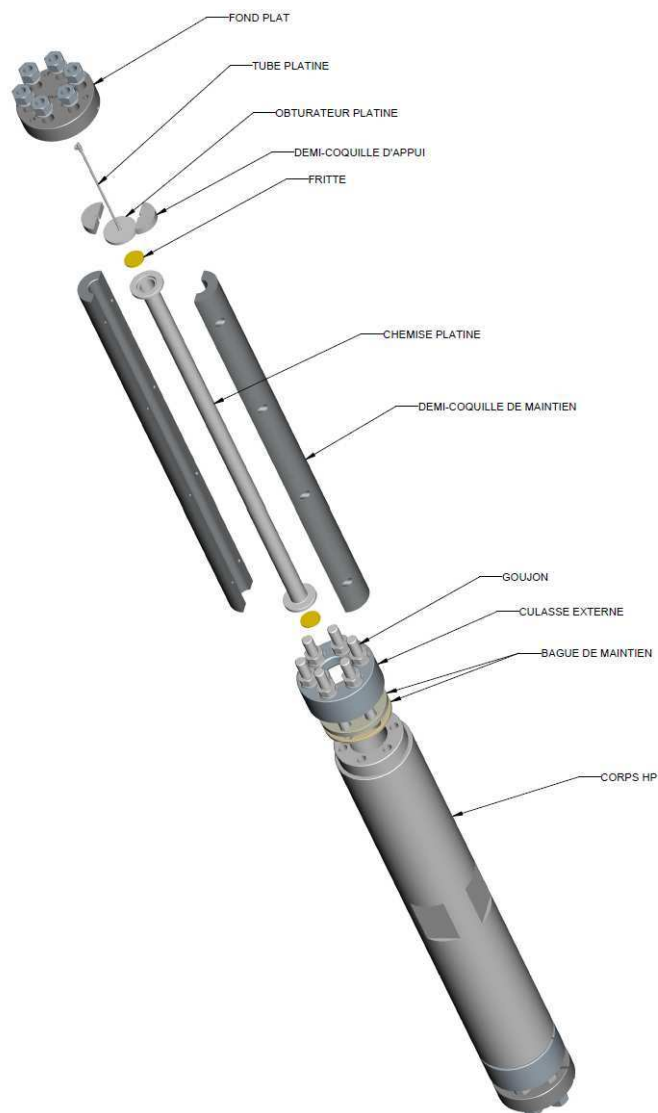


Figure II-5 : Schéma du réacteur de la cellule de mesure de solubilité

Les obturateurs en Platine Rhodié soudés aux capillaires viennent fermer l'ensemble à chaque extrémité. De la même manière que pour les collerettes, une bague permet d'éviter l'extrusion des obturateurs. Ces deux bagues sont en alliage de titane (TA6V), qui possède un coefficient de dilatation thermique inférieur à celui du platine rhodié. Ainsi, le platine rhodié de l'obturateur vient au contact de la bague lorsque la température est élevée, mais la dilatation différentielle des deux matériaux permet l'apparition d'un jeu lors du refroidissement. Lors des premiers essais, un frettage de la bague sur l'obturateur le déformant et rendant l'étanchéité problématique a été constaté avec des bagues en Inconel 718. A chacune des extrémités du réacteur, huit goujons viennent se visser sur le cylindre de maintien. Une culasse externe a pour rôle de maintenir l'obturateur et sa bague en place. Un jeu d'écrous vient maintenir cette culasse en place mais le couple de serrage appliqué est faible. Un bouchon est ensuite mis en place et serré à l'aide d'un second jeu d'écrous. Ce bouchon est en appui sur l'obturateur et garantit l'étanchéité du réacteur. Un couple de serrage optimal a été déterminé afin de s'assurer du contact entre l'obturateur et la collerette de la chemise sans

trop déformer ces pièces. Afin d'assurer de l'étanchéité de l'ensemble, des joints plats découpés dans une feuille de platine d'épaisseur 0,1 mm (Alfa Aesar) puis recuits viennent se placer sur la portée de serrage entre les obturateurs et les collerettes.

Un logement pour un fritté poreux est prévu dans chaque collerette. Ces frittés ont pour rôle d'assurer le maintien de la poudre dans la section d'essai. Le fritté situé en partie supérieure doit également retenir les fines particules qui peuvent être entraînées par le fluide. Des essais de fabrication de frittés en or et en platine n'ont pas pour l'instant abouti. L'utilisation de frittés en Téflon limiterait la température d'utilisation de l'installation.

Afin d'éviter la précipitation d'espèces dissoutes dans le fluide à échantillonner lors du refroidissement, une solution d'acide est mélangée à la solution d'essai à la température de l'expérience. Cette injection d'acide s'effectue au moyen d'une pompe de chromatographie SSI Série 1500 (tête de pompe en PEEK) et au niveau du capillaire de sortie du réacteur qui comporte un té en Platine Rhodié et brasé à l'or (Figure II-6). Afin d'éviter une dilution trop importante de la solution d'essai, le débit auquel est injecté la solution d'acide sera inférieur ou égal au dixième du débit principal. Le capillaire de sortie redescend ensuite le long du réacteur et plonge dans un refroidisseur à eau. Le fluide circule ensuite vers la vanne multi-voies du système d'échantillonnage.



Figure II-6 : Photographie du mélangeur

La régulation de la température du réacteur est assurée par un régulateur électronique Fuji PUMA qui pilote le fonctionnement des deux colliers chauffants de 1500W. La température du réacteur est mesurée à $\pm 0,1$ °C par deux thermocouples PT100 situés en haut et en bas de la cellule, en contact avec les obturateurs.

II.3) Circuit d'échantillonnage

Le circuit d'échantillonnage présenté en Figure II-7 a été conçu par EDF R&D. Il est composé d'une vanne multi-voies, d'une boucle d'échantillonnage, d'une pompe de chromatographie, d'un régulateur de contre-pression en PEEK, et d'un collecteur de fractions.

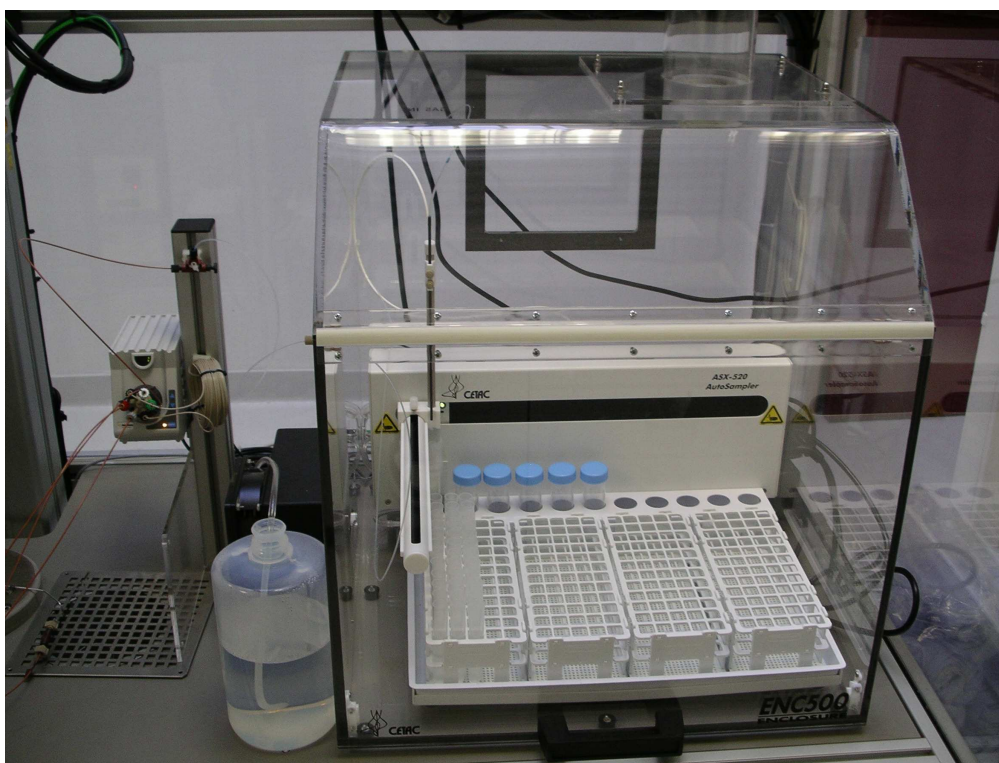


Figure II-7 : Photographie du circuit d'échantillonnage (sans la pompe de chromatographie)

Après refroidissement de la solution, celle-ci circule sur une vanne Rhéodyne 6 voies 2 positions (MXP9900). L'utilisation de cette vanne offre la possibilité d'échantillonner le fluide sans interrompre sa circulation. En effet, les 6 voies sont connectées deux à deux. Dans la position 1 (Figure II-8), la solution d'essai circule directement vers les pompes de régulation de pression. Une pompe de chromatographie (Gilson Modèle 307) avec une tête de pompe en Titane (10WTi) assure la circulation d'eau déminéralisée dans la boucle d'échantillonnage en PEEK. Dans la position 2 (Figure II-9), la solution d'essai circule d'abord sur la boucle d'échantillonnage puis vers les pompes de régulation de pression. Une fois la boucle d'échantillonnage remplie, la vanne retourne en position 1, le fluide collecté est « poussé » vers le collecteur de fractions par la solution d'eau déionisée. Ensuite, la boucle d'échantillonnage est abondamment rincée (volume d'eau de 5 à 6 fois le volume de la boucle) avant la collecte du prochain échantillon.

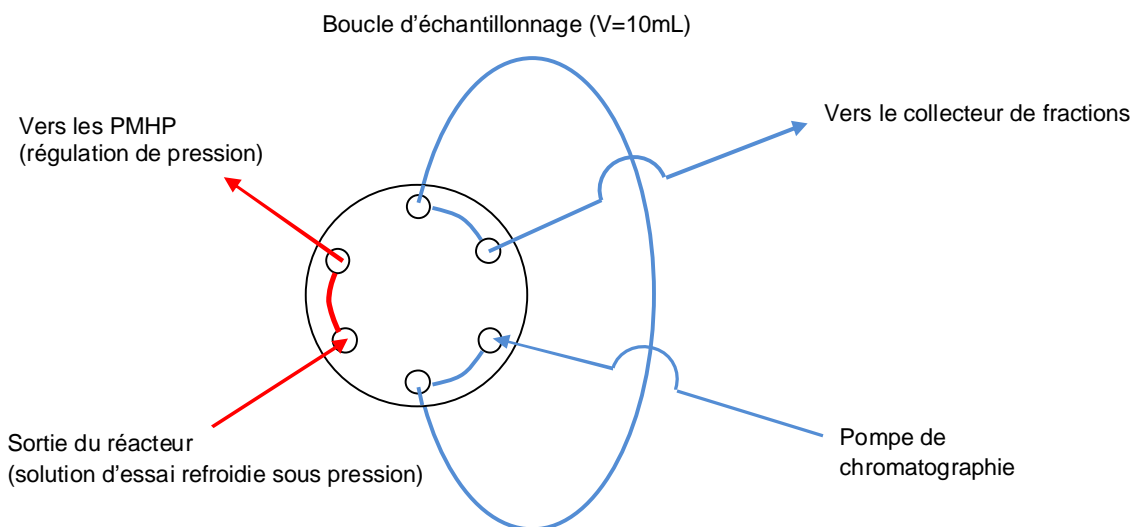


Figure II-8 : Vanne 6 voies en position 1 (prélèvement du contenu de la boucle d'échantillonnage et rinçage)

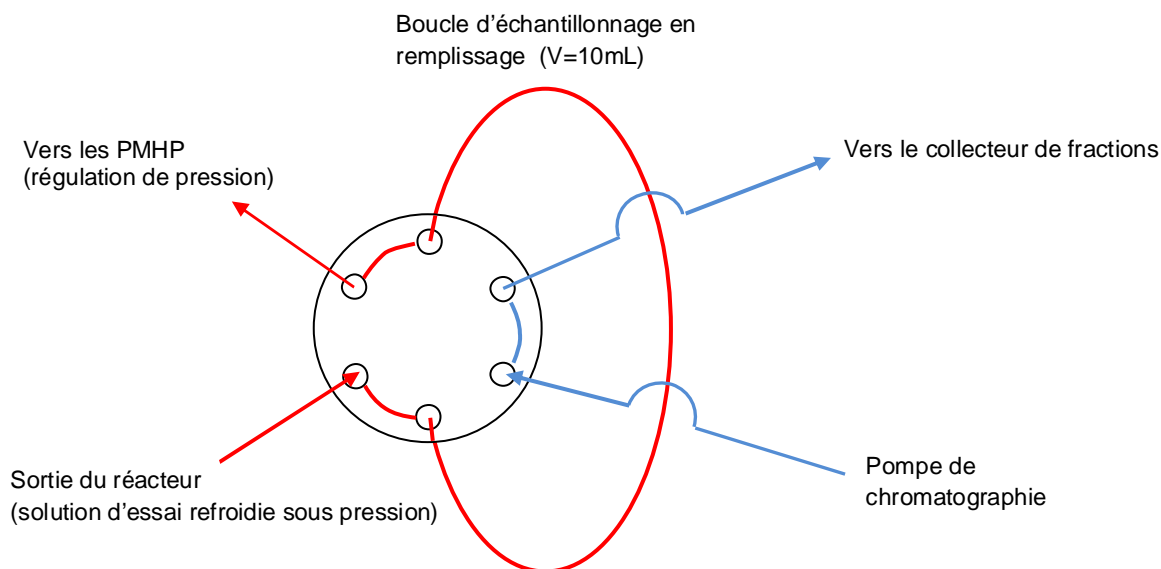


Figure II-9 : Vanne 6 voies en position 2 (remplissage de la boucle d'échantillonnage)

Un régulateur de contre-pression manuel en PEEK (Upchurch scientific P-880) a été ajouté au système en aval de la vanne multi-voies. Cette contre-pression possède deux avantages. 1) Elle permet de mettre l'eau déionisée contenue dans la boucle d'échantillonnage en pression pour éviter un à-coup dû à la trop grande différence de pression entre l'eau de la boucle d'échantillonnage et le reste du circuit lors du basculement de la vanne. 2) Elle permet de dépressuriser le fluide contenu dans la boucle d'échantillonnage lors de la vidange et d'éviter un à-coup trop violent au niveau du collecteur de fractions.

Les échantillons sont collectés par un passeur d'échantillons CETAC ASX 520, inclus dans une hotte étanche ENC-500 afin d'éviter toute pollution due à l'atmosphère. La séquence d'échantillonnage est automatique et piloté sous Labview. Elle permet la collecte périodique de « blancs » (séquence sans basculement de la vanne d'échantillonnage) pour déterminer le bruit de fond. Dans le cadre de solubilités étudiées très faibles ($< 10 \text{ ng.kg}^{-1}$), la boucle d'échantillonnage peut être remplacée par une colonne de préconcentration.

II.4) Circuit de régulation de la pression

Le système de régulation de pression est composé de deux pompes à piston motorisé haute pression (PMHP) en Titane manufacturées par Top Industrie (Figure II-10). Elles sont situées en bout de circuit après la vanne multi-voies. Ce type de régulation de pression a démontré une meilleure stabilité que le système de cylindre mis en pression par un gaz utilisé sur l'installation d'Oak Ridge (Chen et al., 1996). La pression est mesurée à $\pm 0,01$ bar en amont des réservoirs dans le circuit des gaz, en amont et en aval du réacteur et au niveau des PMHP par des capteurs piezorésistifs dont la membrane est recouverte d'une couche d'or. Des soupapes de sécurité à membrane d'éclatement ont été installées en amont et en aval du réacteur ainsi qu'entre la vanne multi-voies et les PMHP. Ces soupapes tarées à 300 bar empêchent une augmentation trop importante de la pression du circuit.

Les PMHP sont constituées d'un moteur pneumatique pas à pas et d'un réducteur qui contrôlent la course du piston. La pression maximale admissible est de 500 bars et le volume du cylindre de 100 mL. Des électrovannes ont pour rôle de forcer la circulation du fluide soit vers le circuit (pour augmenter la pression) soit vers la sortie (pour vidanger le cylindre). La régulation agit de la manière suivante : l'une des pompes fonctionne piston plein en compression pendant que l'autre permet de dépressuriser le circuit en se remplissant. Avant que le piston en remplissage soit plein, une vidange partielle est effectuée dans un réservoir poubelle.

La solution circulante est en contact permanent avec les PMHP hormis pendant la durée du basculement de la vanne d'une position à une autre. La pression est donc régulée en continu. Tous les éléments internes de ces pompes en contact avec le fluide sont soit en PTFE (joints) soit en Titane (cylindre et piston).

Ces pompes auraient pu servir de système d'échantillonnage, l'une ayant pour rôle la régulation de la pression pendant que l'autre prélève le volume nécessaire de solution. Cependant le fait qu'elles soient fabriquées en Titane entraîne de trop gros risques de sorption des éléments dissous. Ces pompes ont donc été placées en aval du système d'échantillonnage.

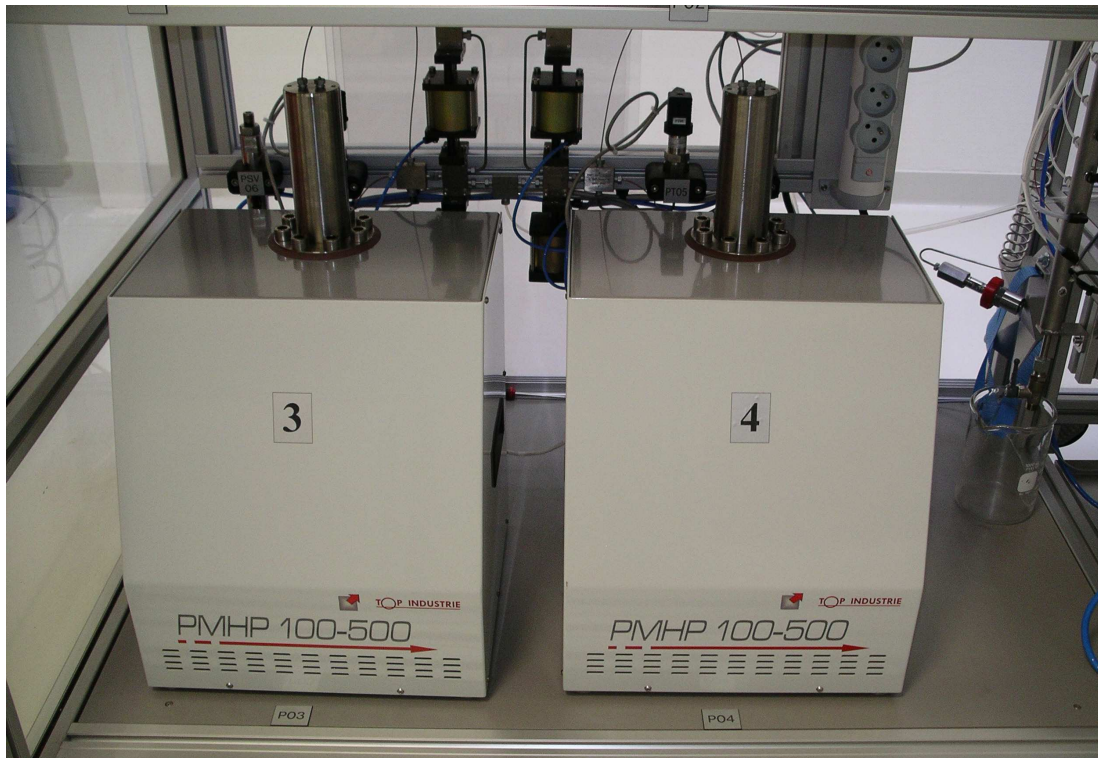


Figure II-10 : Photographie des Pompes à Piston Motorisé Haute Pression (PMHP)

III Performances de l'installation

A ce jour, différents tests ont été réalisés sur la boucle SOLO sans les frittés et seulement avec de l'eau déionisée pure. Ces tests ont pour but de valider le bon fonctionnement de l'installation avant la mise en route des premiers essais de mesure de solubilité.

Tout d'abord, la tenue en pression et l'étanchéité du réacteur ont été vérifiées. La sortie du réacteur et le circuit d'acidification ont été isolés et la pression est imposée par la pompe d'injection. Une fois la pression de test (250 bars) atteinte, la circulation est coupée et l'évolution de la pression est suivie dans le temps. La pression est stable, le circuit est donc étanche. Dans un second temps, le temps de réponse des PMPHP et l'effet du système d'échantillonnage ont été testés. Le circuit d'injection d'acide a été isolé. La solution circule à $0,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ à 25 bars. L'opérateur assigne une nouvelle consigne de pression à 50 bars qui est atteinte en moins de 40 secondes. Une phase d'échantillonnage est lancée. Lors du basculement de la vanne, la pression diminue seulement d'environ 0,15 bars et est compensée par l'action des PMHP en moins de 80 secondes. La régulation de la pression sur le dispositif est donc très efficace. La Figure II-11 présente l'évolution de la pression lors de ce test.

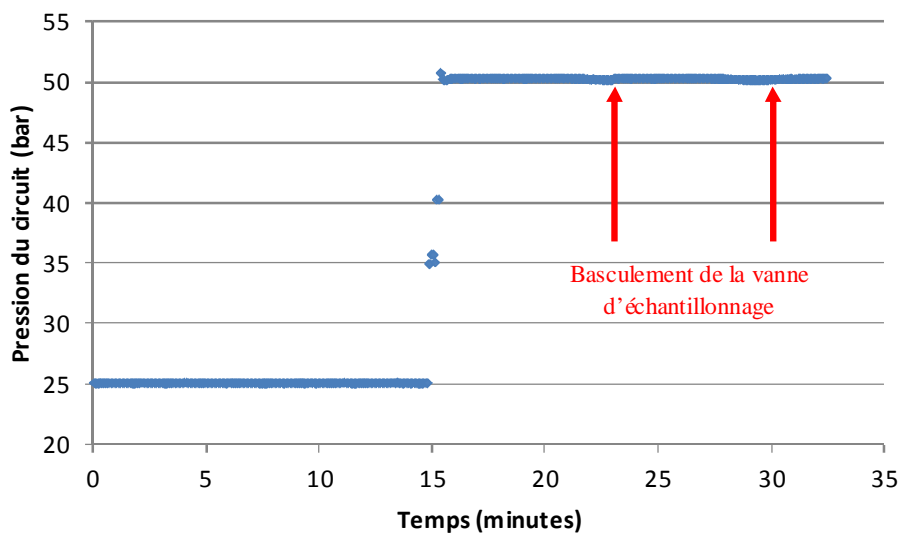


Figure II-11 : Régulation de la pression de la boucle SOLO

Le suivi de la masse de fluide injectée a aussi été réalisé lors de cet essai et est présenté dans la Figure II-12. Cette courbe permet de vérifier le débit des pompes d'injection. Lors de cet essai, la consigne de débit est fixée à $0,3 \text{ mL.min}^{-1}$. D'après l'évolution de la masse du réservoir de solution, le débit réel est de $0,34 \text{ mL.min}^{-1}$. Cette différence entre la consigne et le débit réel confirme la nécessité du suivi de la masse de liquide injectée.

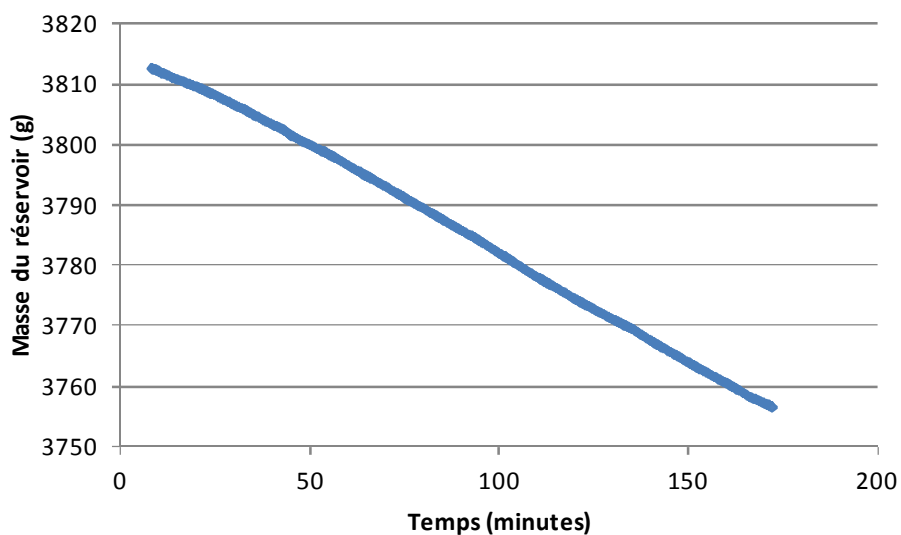


Figure II-12 : Suivi de la masse du réservoir de solution expérimentale

Le suivi de la température permet de s'assurer de sa régulation. Lors de ce test, le réacteur est à une température stable de 100°C . Une consigne de 200°C est entrée par l'opérateur. La Figure II-13 présente l'évolution de la température lors de ce test. La stabilité en température de l'installation est très bonne. Lors du régime transitoire d'atteinte de la température d'essai, la température augmente rapidement, dépasse la consigne d'environ 20°C puis oscille de

manière décroissante jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur stable. Le temps d'atteinte de la température consignée est d'environ 2 heures et 30 minutes. Les paramètres du régulateur seront optimisés afin de chauffer plus lentement mais de ne pas dépasser la consigne de température ce qui pourrait provoquer une vaporisation partielle du fluide si la pression n'est pas suffisamment élevée.

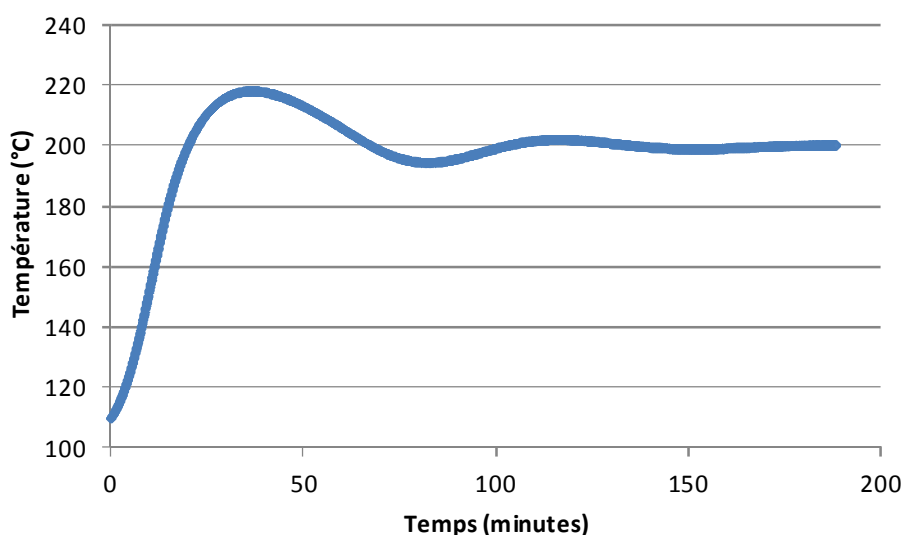


Figure II-13 : Suivi de la température lors d'une phase de chauffe du réacteur

Les tests de vérification du bon fonctionnement de la cellule ont été réalisés. Ces tests seront suivis par la réalisation d'un essai « à blanc » sans poudre avec une solution acide (HNO_3 pH 3) afin de vérifier que les concentrations en éléments chimiques relâchés par l'installation sont négligeables. Un second test sera effectué avec une solution d'essai contenant $1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de nickel dissous. La concentration de nickel sera analysée en sortie. Ce test permettra de vérifier que le nickel en solution n'interagit pas avec les matériaux de la cellule (sorption). A la suite de ces essais, nous lancerons les premières expériences de mesure de solubilité d'oxydes.

CHAPITRE 3

PREPARATION ET CARACTERISATION DES OXYDES

L'objectif de ce travail étant d'obtenir expérimentalement de nouvelles données sur les vitesses de dissolution et la solubilité de l'oxyde de nickel et du ferrite de nickel, respectivement, une attention particulière a donc été portée sur les caractéristiques de ces oxydes (composition chimique et minéralogique, pureté, granulométrie...). Afin de s'assurer qu'aucune interaction avec des impuretés ne risquait d'influencer la cinétique de dissolution ou la solubilité de ces phases solides, le premier critère de sélection des oxydes a été leur pureté : supérieure ou égale à 99,99 %. Le second critère de sélection a été la granulométrie des solides utilisés sous forme de poudre, dont les spécificités recherchées étaient: peu de fines particules (dimension $< 1 \mu\text{m}$), une taille de particules moyenne de plusieurs microns et, de préférence, une population homogène. En effet, deux événements rencontrés lors des expériences de cinétique de dissolution ont démontré que la granulométrie des poudres est particulièrement importante : 1) le colmatage du fritté de sortie du réacteur sous l'effet de la circulation du fluide et 2) l'existence d'un état transitoire en début d'expérience durant lequel la concentration en nickel dissous est nettement supérieure à la concentration attendue. Le colmatage du fritté peut être entraîné par différents phénomènes (Bouranene, 2008) : le bouchage des pores dans la partie interne du fritté par des agglomérats de fines particules, le blocage des pores en surface du fritté par des particules de dimensions proches de celle des pores, et enfin la formation d'un gâteau (empilement de particules à la surface du fritté). De plus, bien que la plupart des travaux montrent que la cinétique de dissolution/précipitation des minéraux dépend de la surface spécifique de réaction mesurée par la méthode BET (Rimstidt et Barnes, 1980 ; Schott et al., 1981 ; Gautier et al., 1994 ; Oelkers et Schott, 1999), des études ont montré que la vitesse de dissolution de certains minéraux n'est pas directement dépendante de la surface spécifique mais plutôt de la surface géométrique des particules (Gautier et al., 2000, Xu et al., 2009 ; Hodson, 2006). Dans cette optique, l'état transitoire observé en début d'expérience lors de la mesure de la cinétique de dissolution de l'oxyde de nickel pourrait être interprété comme la dissolution préférentielle des fines particules. Pour ces raisons, la présence de fines particules (dimension $< 1 \mu\text{m}$) dans la poudre à étudier a donc été limitée.

Ce chapitre présente la caractérisation et la préparation de l'oxyde de nickel NiO, ainsi que la synthèse et la caractérisation du ferrite de nickel (NiFe_2O_4) utilisés lors de cette étude.

I Oxyde de nickel

1.1) Préparation et caractérisation de la poudre de NiO utilisée lors des essais de dissolution

La poudre d'oxyde de nickel provient d'Alfa Aesar (Nickel(II) oxide, Puratronic®, 99,998 % Lot n°23430). Le protocole employé pour la préparation de la poudre s'inspire de celui utilisé par Palmer et al. (2011) afin de grossir la taille des particules et faciliter leur filtration.

La poudre utilisée pour les expériences a subi le traitement thermique suivant. Dans un creuset en céramique préalablement lavé à l'acide (HCl 1 mol.L⁻¹ préparé à partir de HCl Merck 2N Lot n°HC753278) et rincé à l'eau déionisée, sont placés trois grammes de poudre. L'ensemble est ensuite chauffé dans un four à 1000 °C sous air pendant deux cycles de 20 heures afin d'agglomérer les grains et se débarrasser des fines particules. La poudre est mélangée entre les deux cycles. Elle est ensuite conservée dans un récipient en polyéthylène haute densité (PEHD).

- Analyse des impuretés

Une analyse par spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES Thermo iCap 6500) de l'oxyde de nickel a été réalisée après le traitement thermique. L'échantillon de poudre a été dissous sur un banc chauffant dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique à 37 % (HCl Prolabo AnalR Normapur® Lot n°8509). Aucun élément n'a été détecté à plus de 0,07 mg.kg⁻¹ à l'exception du cobalt et de la silice. Le Tableau III-1 résume les concentrations en impuretés observées pour les différents éléments chimiques analysés.

Tableau III-1 : Impuretés contenues dans l'oxyde de nickel

Elément	Concentration en impuretés (en mg.kg ⁻¹)
Al	< 0,01
Zn	0,06
Co	0,1
Cr	< 0,01
Ti	< 0,01
Cu	< 0,01
Si	0,1
K	0,03
Ca	0,07
Mg	< 0,01
Na	0,06
P	< 0,01
Pb	< 0,01
Fe	0,04

L'analyse par diffractométrie de rayons X (Inel CPS 120, radiation CuK α de longueur d'onde $\lambda=1.789.10^{-10}$ m, I = 25 mA, U = 40 kV) a été réalisée sur la poudre d'oxyde de nickel. Cette analyse n'a mis en évidence que les raies caractéristiques à celles de NiO comme reporté sur le diffractogramme présenté sur la Figure III-1.

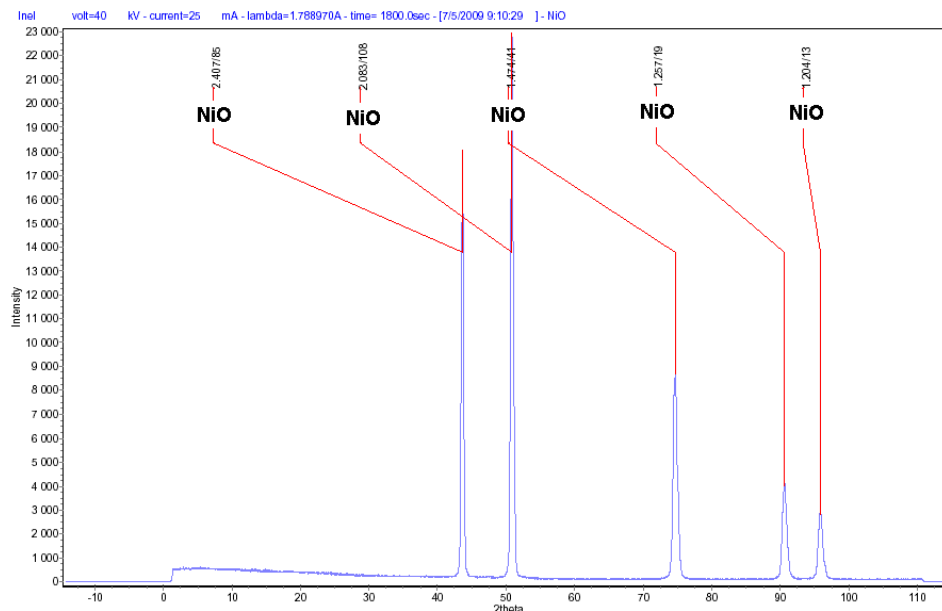


Figure III-1 : Diffractogramme X de l'oxyde de nickel brut (avant traitement)

- Effet du traitement thermique sur la granulométrie du NiO

L'effet du traitement thermique a été mis en évidence par la distribution granulométrique obtenue à partir d'un granulomètre laser (Malvern Instruments, Mastersizer 2000). La Figure III-2 présente la distribution granulométrique des particules de NiO avant et après traitement thermique. L'oxyde de nickel brut est constitué de trois populations, des particules fines (taille inférieure au micron), une population principale dont la taille de particule moyenne est d'environ 3 microns et des particules plus grosses (plusieurs dizaines de microns). Après le traitement thermique, la quantité de fines particules a été diminuée d'environ 60 % ; le principal pic de la courbe de répartition de la taille des particules montre que la taille moyenne a augmenté d'environ un micron et des particules de plusieurs centaines de microns ont été créées.

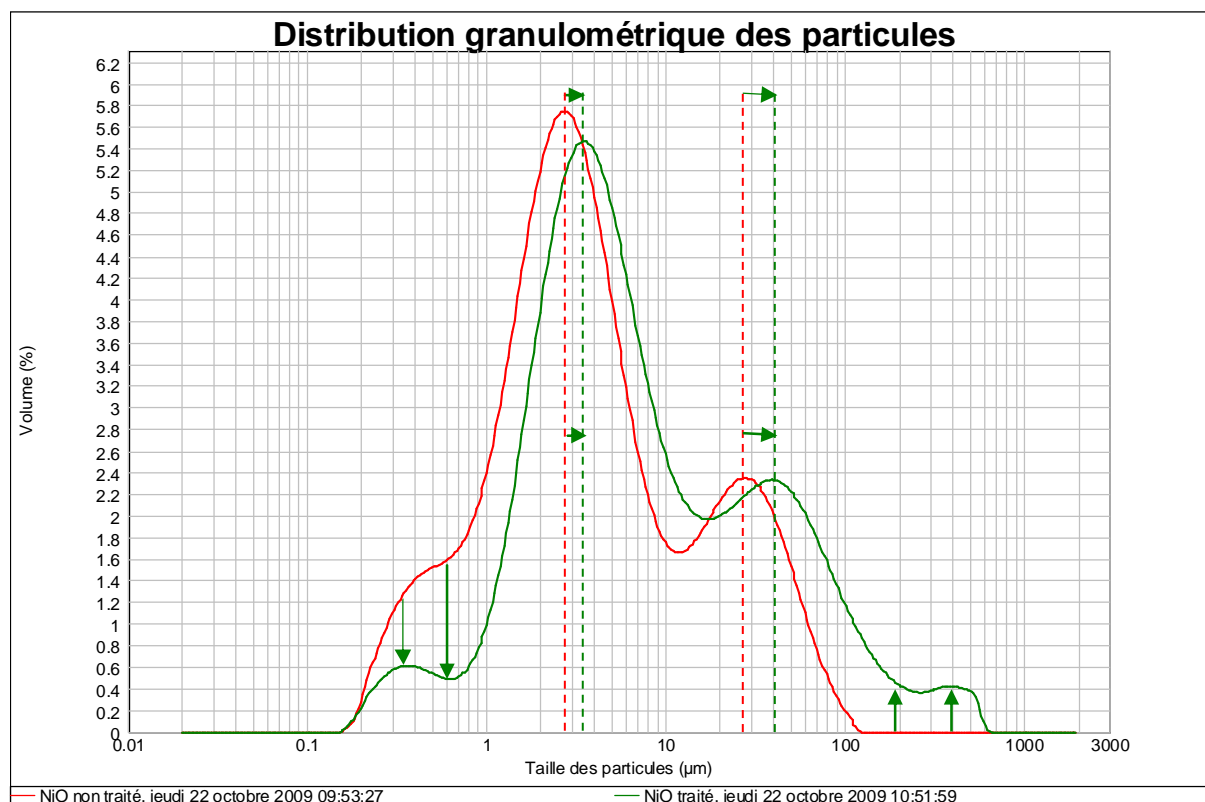


Figure III-2 : Distribution granulométrique des particules d'oxyde de nickel (les flèches représentent l'effet du traitement thermique)

La Figure III-3 présente un exemple d'image obtenue par microscopie électronique à balayage (FEI Quanta 600) de l'oxyde de nickel brut sur laquelle on peut constater une certaine hétérogénéité dans la taille des particules. Les plus fines sont cubiques et sont rattachées à de plus grosses particules dont la forme rappelle celle d'un octaèdre. Ces plus grosses particules semblent formées d'un empilement de petits cubes imbriqués les uns dans les autres. La Figure III-4 permet de mettre en évidence l'effet du traitement thermique sur les particules de NiO. Les particules ont globalement grossi et sont plus homogènes en termes de taille et de forme (cubique) qu'avant le traitement thermique.

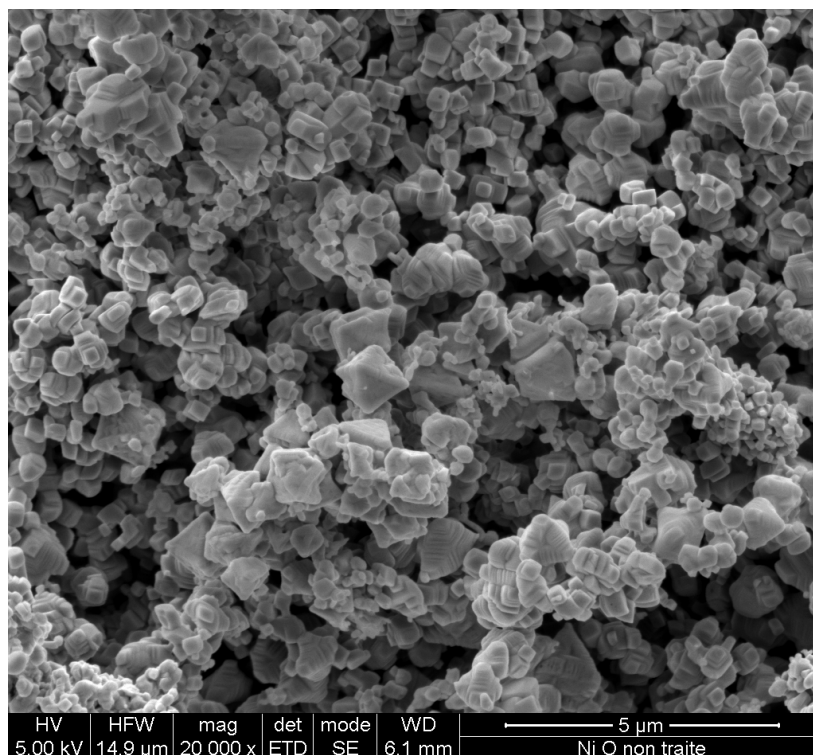


Figure III-3 : Photographie MEB de l'oxyde de nickel brut (avant traitement)

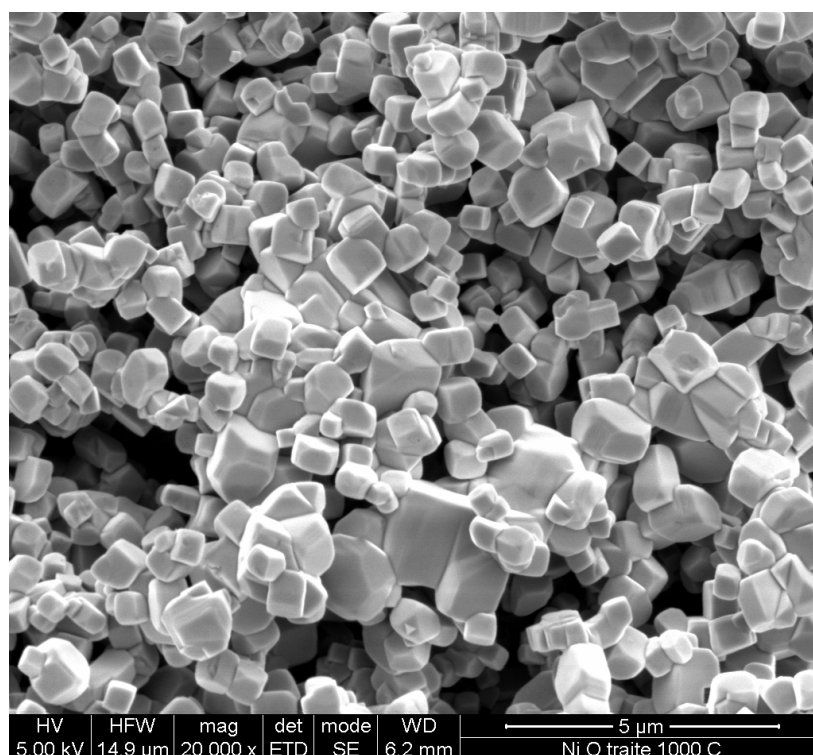


Figure III-4 : Photographie MEB de l'oxyde de nickel traité thermiquement

- Mesure de la surface spécifique BET

La mesure de la surface spécifique a été réalisée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller, 1938) (Autosorb 1 Quantachrome Instruments). Préalablement, la poudre de NiO a été dégazée, ce qui permet de se débarrasser de l'eau et des éventuelles molécules de gaz adsorbées à la surface de la poudre à étudier. La durée et la température de dégazage ont été déterminées lors des mesures expérimentales et n'ont pas d'influence sur la qualité des résultats. Le dégazage a été effectué à 100 °C pendant 28 heures et à 150 °C pendant 72 heures, respectivement avant et après traitement thermique. La surface spécifique de l'oxyde de nickel, avant traitement thermique mesurée par absorption de krypton, est de $2,16 \pm 0,22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, alors que celle obtenue après traitement thermique est de $0,90 \pm 0,09 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

- Détermination de l'état d'agglomération de la poudre

Le comportement des oxydes lors de leur dissolution est fortement influencé par la granulométrie des poudres utilisées. La distribution granulométrique et la mesure de la surface spécifique par la méthode BET ne sont pas directement comparables. Cependant, elles permettent de calculer d'autres grandeurs qui caractérisent la morphologie de la poudre.

Le facteur d'agglomération (F_{ag}), généralement utilisé pour la caractérisation des céramiques (Haussonne, 2005), est calculé à partir du diamètre équivalent en surface spécifique (d_{BET}) et du diamètre médian (d_{v50}) obtenu par l'exploitation de la distribution granulométrique, selon l'Équation III-1. Le facteur d'agglomération est un indicateur de l'état d'agglomération de la poudre. Un facteur d'aggrégation de 1 correspond à une poudre dont les particules sont toutes dissociées.

$$F_{ag} = \frac{d_{v50}}{d_{BET}}$$

Équation III-1

Ce facteur est similaire au facteur de rugosité défini par Anbeek (1992). Le facteur de rugosité est défini par le rapport de la surface spécifique BET sur la surface géométrique des particules. Si cette surface géométrique est calculée à partir de la distribution granulométrique alors les facteurs d'agglomération et de rugosité sont égaux. En effet, l'agglomération peut être vue comme une forme de rugosité à l'échelle des particules. Prenons l'exemple d'un agrégat composé d'un très grand nombre de particules cubiques. La surface géométrique dans laquelle s'inscrit cet agrégat est largement inférieure à sa surface spécifique. La surface spécifique prend en compte toutes les surfaces de particules élémentaires accessibles ainsi que les fissures créées par les particules qui n'ont pas totalement fusionné. La rugosité agit de façon similaire, la surface géométrique des particules est inférieure à celle de leur surface spécifique qui prend en compte l'état de surface (défauts, aspérités) des particules.

La densité de l'oxyde de nickel est connue : $6,806 \text{ g.cm}^{-3}$ (Swanson et Tatge, 1953). Comme il a été remarqué sur les photographies MEB, les particules sont globalement octaédriques avant le traitement thermique, et cubiques après. Pour une poudre dont la distribution est homogène, il est possible de déterminer leur diamètre équivalent en surface spécifique en utilisant la valeur de la surface spécifique mesurée par BET.

$$A_{sp}^{cube} = \frac{A_t}{m_t} = \frac{6nd_{BET}^2}{nd_{BET}^3\rho} = \frac{6}{d_{BET}\rho}$$

Équation III-2

$$A_{sp}^{oct} = \frac{A_t}{m_t} = \frac{n2\sqrt{3}d_{BET}^2}{n\frac{\sqrt{2}}{3}d_{BET}^3\rho} = \frac{3\sqrt{6}}{d_{BET}\rho}$$

Équation III-3

où A_{sp} représente la surface spécifique mesurée par BET, A_t la surface totale géométrique, m_t la masse totale, n le nombre de particules, d_{BET} est le diamètre équivalent en surface spécifique (longueur du côté du cube ou de l'octaèdre équivalent) et ρ la masse volumique. L'Équation III-2 a été appliquée à la surface BET mesurée après traitement thermique et l'Équation III-3 à la surface BET de l'oxyde de nickel brut afin de déterminer leurs diamètres équivalents en surface spécifique. L'exploitation de la distribution granulométrique permet de déterminer le diamètre médian en volume, les particules qui possèdent un diamètre inférieur à sa valeur représentent la moitié du volume total de poudre.

Le Tableau III-2 regroupe les valeurs de diamètre médian, de diamètre équivalent en surface spécifique et de facteur d'agglomération pour l'oxyde de nickel brut et traité thermiquement. Les valeurs du facteur d'agglomération indiquent que la poudre est partiellement agglomérée, de plus, le traitement thermique a réduit ce facteur d'environ 20 %. Ce résultat est en accord avec les photographies MEB qui montrent une homogénéisation de la taille et de la forme des particules après traitement thermique.

Tableau III-2 : Exploitation des tailles de particules obtenues par granulométrie laser et par BET

	d_{v50}	d_{BET}	F_{ag}
NiO brut (octaédrique)	3,30	0,50	6,60
NiO après traitement thermique (cubique)	5,60	1,08	5,18

Avant le passage dans le granulomètre laser, une sonde à ultrasons de faible puissance a pour but de « casser » les agrégats les plus faiblement liés qui auront tendance à se désagréger lors de la mise en solution de la poudre. Afin de mettre en évidence l'effet des ultrasons, la

puissance de la sonde a été diminuée à 40 % de sa puissance maximale. Dans ces conditions, la mesure n'est pas reproductible car la distribution granulométrique évolue avec le temps passé par la poudre dans le bain à ultrasons. La Figure III-5 présente ces résultats. Plus le temps passé par la solution contenant la poudre dans le bain à ultrasons est long, plus la population de particules de taille importante diminue (désagrégation) tandis que les populations de fines particules et de particules de taille moyenne augmentent. Au bout d'environ 15 minutes passées dans le bain à ultrasons, la distribution granulométrique est identique à celle obtenue lorsque la sonde à ultrasons fonctionne à puissance maximale.

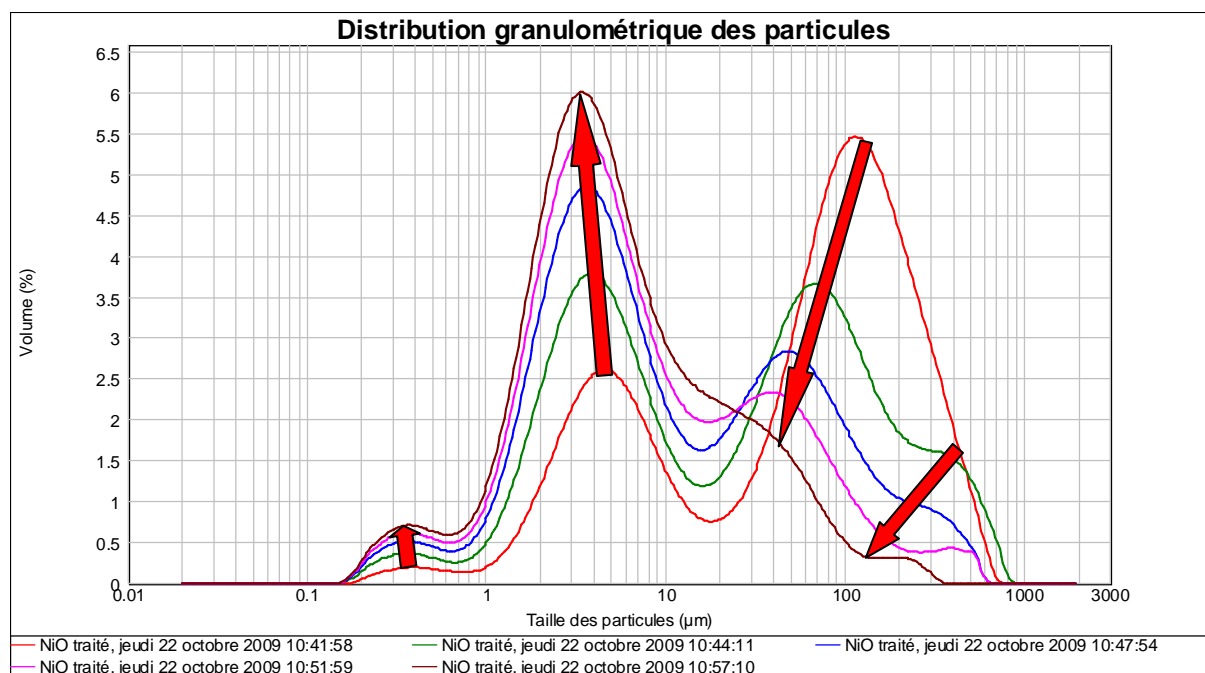


Figure III-5 : Effet des ultrasons sur la distribution granulométrique de l'oxyde de nickel traité thermiquement (les flèches en rouge indiquent l'effet du temps passé dans le bain à ultrasons)

Ces observations montrent que la poudre est en partie composée d'aggrégats. Afin de désagréger les agglomérats de particules les plus faiblement liés, l'oxyde en solution sera placé dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes après le traitement thermique.

1.2) Effet d'autres traitements exploratoires sur la poudre d'oxyde de nickel (traitements non utilisés par la suite)

Les traitements décrits dans les paragraphes suivants sont des traitements exploratoires qui n'ont pas été utilisés pour la préparation de l'oxyde employé dans les expériences de cinétique de dissolution. Ces traitements avaient pour but de se débarrasser des fines particules et d'augmenter la taille moyenne des particules. Cependant, ils n'ont pas atteint le but visé.

- Centrifugation

Afin de mettre en évidence l'effet de la centrifugation sur la poudre, celle-ci a été centrifugée à différentes vitesses de rotation (de 1500 à 4000 tr.min^{-1}) pendant un temps compris entre 5 et 15 min. Cette opération a été répétée 6 fois avant le traitement thermique. Le surnageant et les particules déposées sur les parois du tube de centrifugation ont été éliminées après chaque centrifugation. Environ 20 % de la masse initiale de poudre était ainsi éliminée. Les résultats des analyses granulométriques montrent que la centrifugation n'a aucun effet sur la distribution granulométrique pour les particules de taille inférieure à 10 μm , comme le montre la Figure III-6. Pour les particules de taille supérieure à 10 μm , l'échantillon uniquement traité thermiquement est composé de deux populations : une population principale d'environ 40 μm de diamètre et une population secondaire de plusieurs centaines de microns. L'échantillon centrifugé et traité thermiquement ne possède pas cette population secondaire et la proportion de la population d'environ 40 μm a doublé. La vitesse de rotation et la durée de centrifugation n'ont aucun effet sur la distribution granulométrique. La centrifugation ne permet donc pas d'éliminer efficacement les fines particules. La séparation des différentes populations de particules aurait peut-être été améliorée en centrifugeant à des vitesses de rotation supérieures à 4000 tr.min^{-1} .

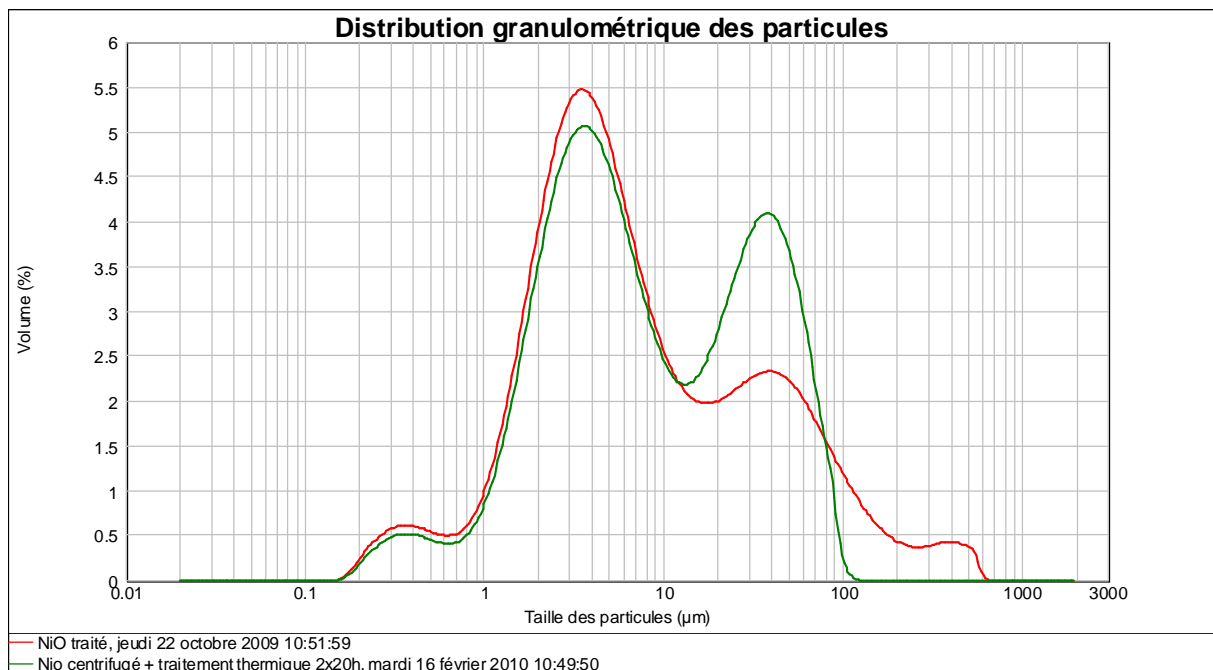


Figure III-6 : Influence de la centrifugation sur la granulométrie de l'oxyde de nickel (oxyde centrifugé et traité thermiquement en vert, oxyde traité thermiquement en rouge)

- Traitement thermique avancé

Afin de mieux comprendre le comportement des particules d'oxyde de nickel, la poudre a été soumise à un second traitement thermique. L'échantillon est chauffé à 1000 $^{\circ}\text{C}$ pendant deux

cycles de 72 heures puis à 1200 °C pendant un cycle de 24 heures. A la sortie du four, la poudre est refroidie par une trempe dans un bain d'eau déionisée à température ambiante. La surface spécifique de cet échantillon a été mesurée par la méthode BET en absorption de krypton après 72 heures de dégazage à 150 °C. Elle est de $0,24 \pm 0,02 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. L'analyse granulométrique a permis de révéler une diminution des fines particules d'environ 80 % par rapport à la poudre de départ, une augmentation de la taille moyenne de particules de plusieurs microns et la formation de gros agrégats de dimension légèrement inférieure au millimètre. La Figure III-7 présente l'effet sur la distribution granulométrique des particules de NiO du traitement thermique ainsi réalisé en comparaison au traitement thermique « classique » et à la poudre initiale. La diminution de la quantité de fines particules ne justifie pas la longue durée du traitement thermique en comparaison au traitement thermique classique.

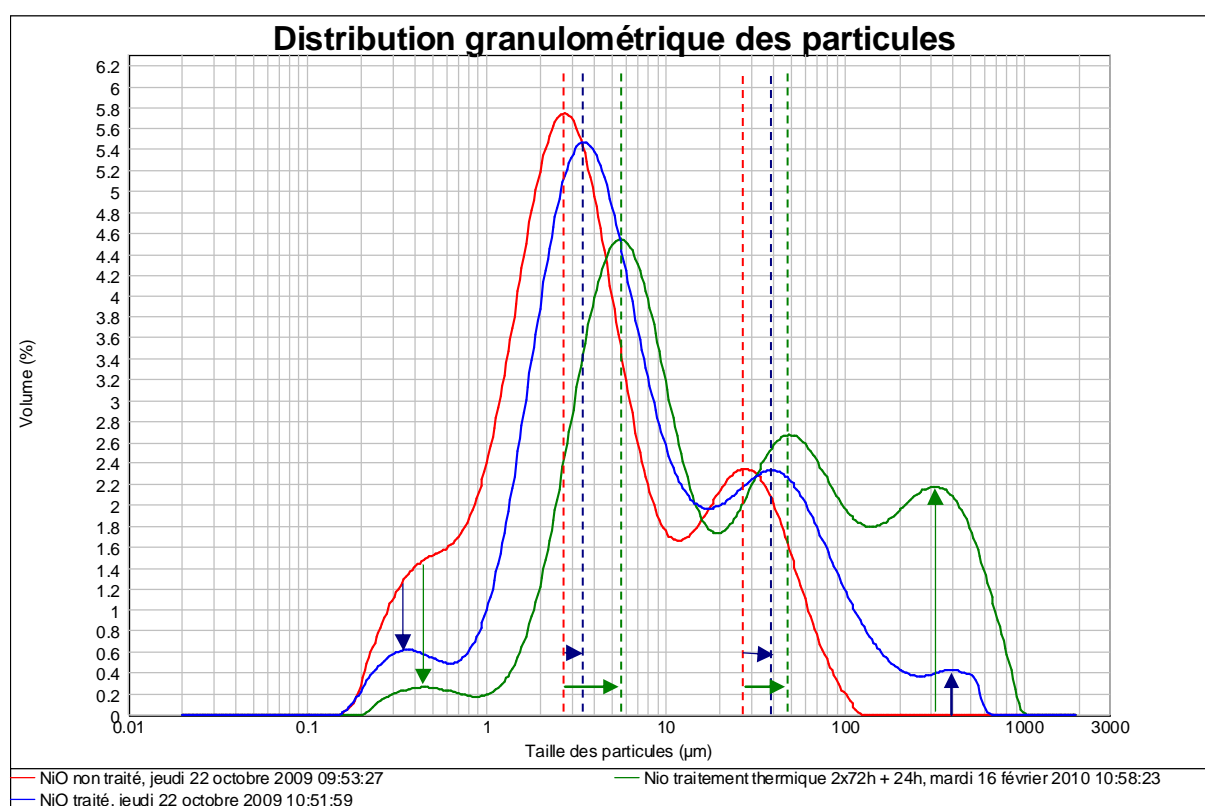


Figure III-7 : Effet du traitement thermique sur la distribution granulométrique des particules de NiO (les flèches bleues représentent l'effet du traitement thermique classique, les flèches vertes représentent l'effet du traitement thermique avancé)

La photographie au microscope électronique à balayage de la poudre (Figure III-8) permet de mettre en évidence l'effet de ce second traitement thermique sur les particules de NiO. Les particules ont globalement grossi mais conservent une certaine hétérogénéité en termes de taille.

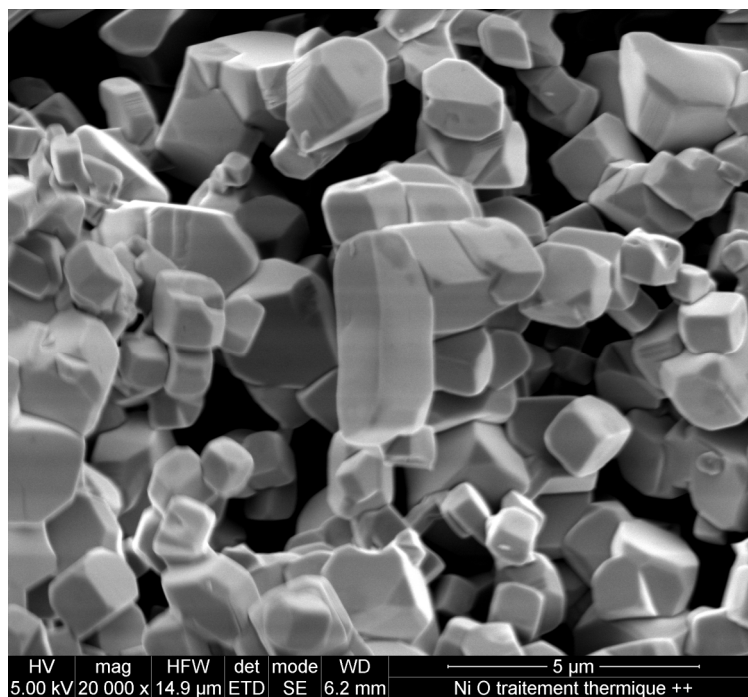


Figure III-8 : Photographie MEB de l'oxyde de nickel traité thermiquement (traitement avancé)

- *Attaque chimique*

Toujours dans le but de réduire la quantité de fines particules, l'échantillon qui a subi le second traitement thermique (2x72h à 1000 °C et 24h à 1200 °C) a été soumis à un traitement chimique afin d'en observer les conséquences sur la granulométrie et l'aspect des particules. La poudre d'oxyde a été plongée dans une solution d'acide chlorhydrique à 37 % (HCl Prolabo AnalR Normapur® Lot n°8509) pendant 30 min. La Figure III-9 présente une photographie MEB de l'oxyde de nickel ainsi attaqué. Les taches sombres sont révélatrices d'une attaque par « piquuration » des particules. Comme le montre la Figure III-10, l'analyse granulométrique a révélé que l'attaque chimique a pour effet de désagréger les plus grosses particules sans avoir d'influence significative sur la quantité de fines particules.

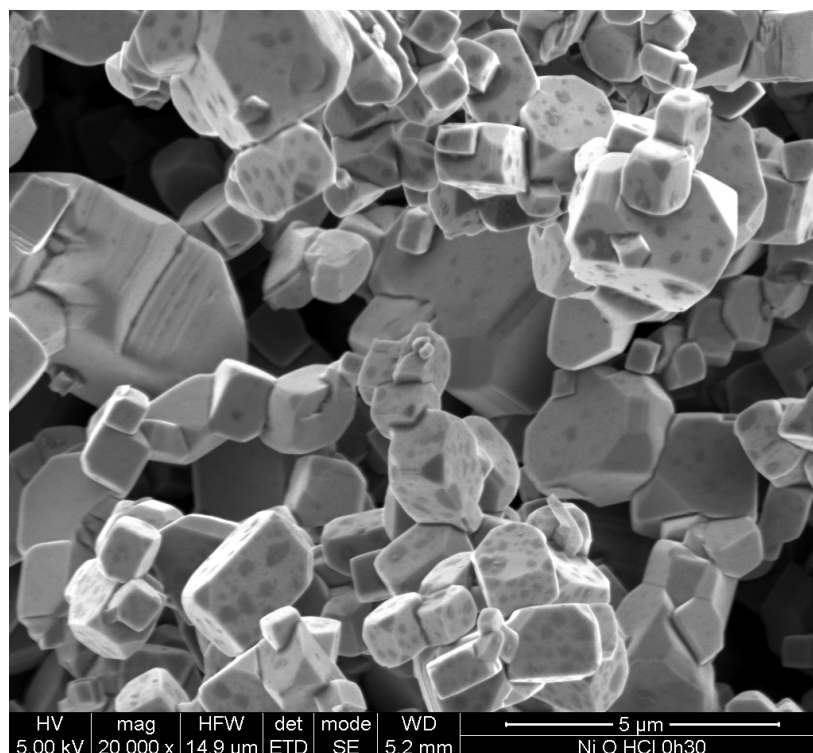


Figure III-9 : Photographie MEB de l'oxyde de nickel après attaque chimique

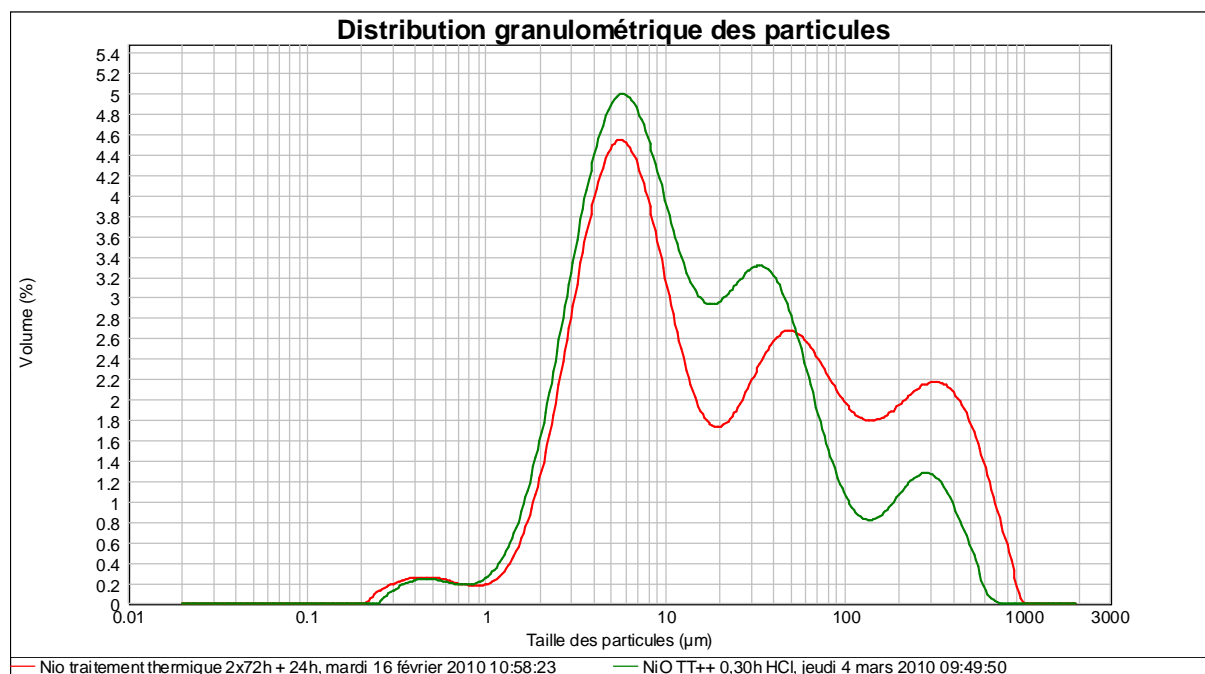


Figure III-10 : Effet du traitement chimique sur la distribution granulométrique de l'oxyde de nickel (oxyde traité thermiquement uniquement en rouge, oxyde traité thermiquement et chimiquement en vert)

II Ferrite de nickel

II.1) Structure cristallographique du ferrite de nickel

Le ferrite de nickel possède une structure cristallographique de type spinelle. La structure spinelle est basée sur un réseau cubique à faces centrées (cfc) d'anions O^{2-} de formule générale AB_2O_4 , où A et B sont des cations divalents et trivalents, respectivement. Dans la structure spinelle dite directe, les cations A^{2+} occupent 1/8 des sites tétraédriques (Td) du réseau cfc tandis les cations trivalents B^{3+} occupent la moitié des sites octaédriques (Oh). La formule générale de ce composé peut être écrite de la manière suivante : $[A_{Td}^{2+}][B_{Oh}^{3+}]_2[O^{2-}]_4$. Expérimentalement, il est également observé une structure spinelle inverse dans laquelle la moitié des cations B^{3+} sont intervertis avec les cations A^{2+} . Dans ce cas, la maille élémentaire est octuple par rapport à la spinelle directe et la formule générale peut s'écrire : $[B_{Td}^{3+}][A_{Oh}^{2+}B_{Oh}^{3+}][O^{2-}]_4$. Le ferrite de nickel $NiFe_2O_4$ adopte une structure spinelle inverse comme présenté dans la Figure III-11 (Perron et al., 2008).

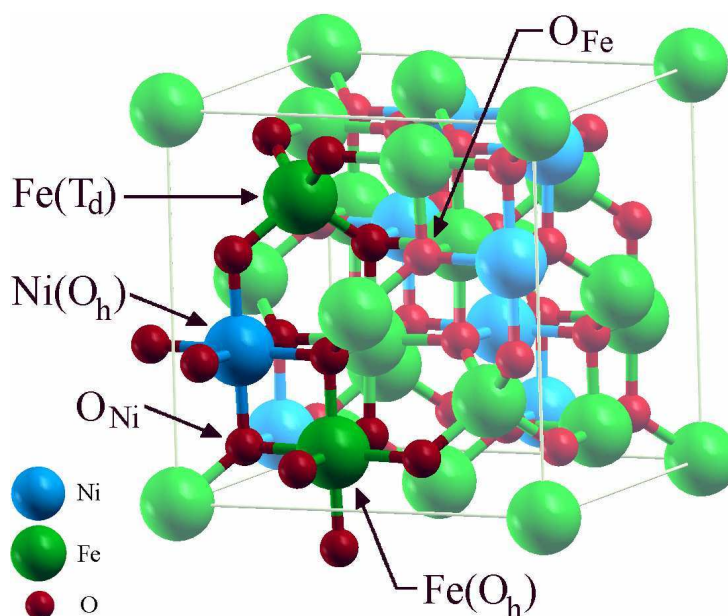


Figure III-11 : Maille élémentaire de la structure spinelle inverse du ferrite de nickel (Perron et al., 2008)

II.2) Choix du procédé de synthèse, revue bibliographique

Comme pour l'oxyde de nickel, notre choix s'est tout d'abord porté sur les ferrites de nickel disponibles commercialement. Cependant, la pureté maximale disponible est de 99,95 %, ce qui n'est pas suffisant pour des expériences de mesure de solubilité. Lors d'une étude précédente (Barrale, 2006), un protocole a été mis en place afin de diminuer la quantité d'impuretés par des lavages successifs de la poudre à l'eau déionisée. Ce protocole requiert

plus de 20 phases de lavages afin de diminuer le taux d'impuretés d'un facteur 5 environ pour un échantillon de 2 grammes. L'obtention de 10 grammes de poudre requiert environ une semaine de travail. Au vu des quantités de poudre nécessaires pour les expériences de mesures de solubilité (environ 200 g de NiFe_2O_4), cette solution n'était pas viable. Nous avons donc décidé de synthétiser notre propre ferrite de nickel.

Des recherches sur des protocoles de synthèse du ferrite de nickel ont été effectuées. Généralement utilisés pour leurs propriétés optiques, électriques et magnétiques, les ferrites sont des matériaux céramiques composés principalement de Fe(III) . La plupart des ferrites sont des spinelles et sont utilisés comme aimants ou comme matériaux ferromagnétiques dans les transformateurs électriques. La synthèse et la caractérisation de la structure magnétique des ferrites ont été étudiées par de nombreux auteurs. Les caractéristiques des produits obtenus sont déterminées par la composition et la microstructure, qui dépendent de la méthode choisie pour la synthèse. En vue d'applications à la plus petite échelle possible, la plupart des travaux existants visent à synthétiser des ferrites nanoparticulaires. C'est le cas des méthodes de co-précipitation (Bucko et Aberko, 2007 ; Maaz et al., 2008 ; Salvati-Niasari et al., 2009), du procédé sol-gel (Sedlář et al., 2000 ; Srivastava et al., 2009 ; Atif et al., 2011), de la microémulsion (Kořak et al., 2003 ; Zhang et al., 2009), de la décomposition thermique (Heegn et al., 2000) et de la synthèse hydrothermale (Dias et al., 1997 ; Chen et al., 2003 ; Huo et Wei, 2009). La plupart de ces procédés font intervenir plusieurs étapes et un grand nombre de réactifs, ce qui multiplie les risques de pollution de la poudre. De plus, la dimension souhaitée pour les particules est de l'ordre de plusieurs microns. Ces méthodes n'ont donc pas été retenues.

La méthode la plus conventionnelle pour préparer un ferrite est la réaction à l'état solide (Smit et Wijn, 1959, Novelo et Valenzuela, 1995 ; Prince et al., 2007). La faible diffusion des anions et des cations à l'état solide impose une température de réaction élevée ($>1000\text{ }^\circ\text{C}$) et ce protocole ne garantit pas une conversion complète des réactifs. A l'inverse, l'utilisation de sels fondus permet d'abaisser la température de préparation, de raccourcir le temps de réaction et de contrôler la morphologie du produit obtenu (Kimura, 1980 ; Hayachi et al., 1986 ; Hallynck, 2005 ; Ziemniak et al., 2007). En utilisant des réactifs purs, cette méthode permet donc d'obtenir simplement un ferrite de nickel stœchiométrique pur et dont la taille de particules est adaptée à nos besoins.

L'effet de la granulométrie, de la cristallographie, de la quantité de sels, de la température et du temps de chauffe sur la formation de NiFe_2O_4 par synthèse en sels fondus a été étudié par Kimura et al. (1980). Le sel utilisé était un mélange de Li_2SO_4 et de Na_2SO_4 . Plusieurs conclusions ressortent de cette étude : l'utilisation des sels diminue le temps de réaction nécessaire, des oxydes de départ possédant une granulométrie similaire sont préférables afin d'éviter un mélange hétérogène des deux phases solides, enfin la forme et la taille des cristaux obtenus dépendent principalement du temps de chauffe et de l'aspect des cristaux initiaux. Cependant, la stœchiométrie des produits obtenus n'a pas été vérifiée.

Ziemniak a synthétisé un ferrite de nickel pur afin de réaliser la mesure de sa capacité calorifique à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (Ziemniak et al., 2005). Les oxydes de départ (NiO et Fe_2O_3) réagissaient dans un mélange eutectique NaCl-KCl à 950 °C pendant 2 heures. Un aspect discutable de cette synthèse concerne l'utilisation d'un dispersant organique, source potentielle d'impuretés et risque de pollution par décomposition thermique. Dans ses travaux, Hallynck cherchait à obtenir un ferrite spinelle nickel-zinc sous la forme de plaquettes (Hallynck, 2005). Il a utilisé un mélange de NaCl et de KCl et a étudié l'effet de la morphologie des oxydes de départ, des quantités de sel, de la température et du temps de chauffe sur la formation de ferrite nickel-zinc. Les réactifs utilisés étaient NiO, ZnO et Fe_2O_3 . Son objectif était d'obtenir un ferrite nickel-zinc pur sous forme de plaquettes en utilisant les plaquettes d'hématite (Fe_2O_3) comme support de croissance. Le protocole le mieux adapté pour former des plaquettes de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ est une fusion à une température 1000 à 1200 °C dans un milieu KCl avec une masse de sel égale à la moitié de la masse totale d'oxyde.

Le protocole utilisé par Hallynck (2005) et Ziemniak (2005) a donc été choisi pour réaliser la synthèse du ferrite de nickel car il est simple et nécessite l'emploi de peu de réactifs. Les poudres d'hématite (Fe_2O_3) et d'oxyde de nickel (NiO) seront donc chauffées dans un milieu NaCl-KCl puis rincées.

II.3) Fusion topotactique en sels fondus

Lors d'une fusion en sels fondus, les espèces réactives sont solubilisées et transportées par les sels à l'état liquide ce qui permet une diffusion rapide et homogène. De nombreux sels ont été utilisés pour ce type de réaction : chlorures, sulfates, carbonates et hydroxydes alcalins. Un mélange eutectique de deux espèces est généralement utilisé afin d'abaisser la température de fusion. Les sels ne doivent pas réagir avec les oxydes et pouvoir être facilement retirés après la réaction.

Il existe deux types de contrôle morphologique de réactions en sels fondus. Le premier consiste à provoquer une croissance libre du produit dans le sel par dissolution - précipitation. Tous les oxydes présents dans le mélange réactif se dissolvent et le produit final, moins soluble, précipite. La morphologie des particules correspond donc à la forme d'énergie minimale (plaquettes dans le cas des ferrites hexagonaux, octaèdres dans le cas des spinelles). L'autre technique, dite topotactique, consiste à utiliser l'un des oxydes comme support de croissance. Celui-ci ne se dissout pas dans le milieu sel fondu à cause de sa taille ou de sa faible solubilité par rapport aux autres réactifs qui eux se dissolvent. Le sel permet également d'éviter la l'agglomération ou le frittage des particules en les maintenant éloignées les unes des autres. Ainsi la réaction se produit à la surface de l'oxyde non dissous qui détermine donc la morphologie du produit final.

D'après le Tableau III-3, la solubilité de l'hématite dans un milieu NaCl-KCl est supérieure à celle de l'oxyde de nickel. Pour des particules de taille équivalente, la réaction se produira à la surface de l'oxyde de nickel et la morphologie du ferrite obtenu sera similaire à celle du NiO de départ. Cependant, ce raisonnement n'est valable que pour des oxydes de départ composés de particules de taille et de morphologie proches, ce qui n'est pas le cas des réactifs employés dans notre protocole de synthèse.

Tableau III-3 : Solubilité des oxydes de fer et de nickel et du ferrite de nickel dans un milieu salin eutectique NaCl-KCl à 900 °C (Hayashi, 1986)

<i>Oxyde</i>	<i>Solubilité (mol/g de sel)</i>
NiO	$6,7.10^{-7}$
Fe ₂ O ₃	$2,2.10^{-6}$
NiFe ₂ O ₄	$9,8.10^{-8}$

- Réactifs

Les réactifs de départ sont une poudre de NiO (Nickel(II) Oxide Puratronic® 99.998 % (metal basis) Alfa Aesar Lot n°23430) de couleur verte montrant clairement plusieurs tailles de particules visibles à l'œil nu, et une poudre de Fe₂O₃ (Iron(III) Oxide Puratronic® 99.998 % (metal basis) Alfa Aesar Lot n°23705) de couleur pourpre et très homogène. L'oxyde de nickel est similaire à celui utilisé pour les expériences de cinétique de dissolution et qui a été décrit dans la partie précédente.

La Figure III-12 présente la distribution granulométrique des particules d'hématite. Cet oxyde présente une population largement majoritaire de particules d'une dimension de plusieurs dizaines de microns. Une faible proportion de la poudre (<10 %) est composée de particules de dimension inférieure à 5 microns. Cette distribution est aussi illustrée par la Figure III-13. L'oxyde est composé de blocs fracturés et dont la surface rappelle des vermicelles entrelacés.

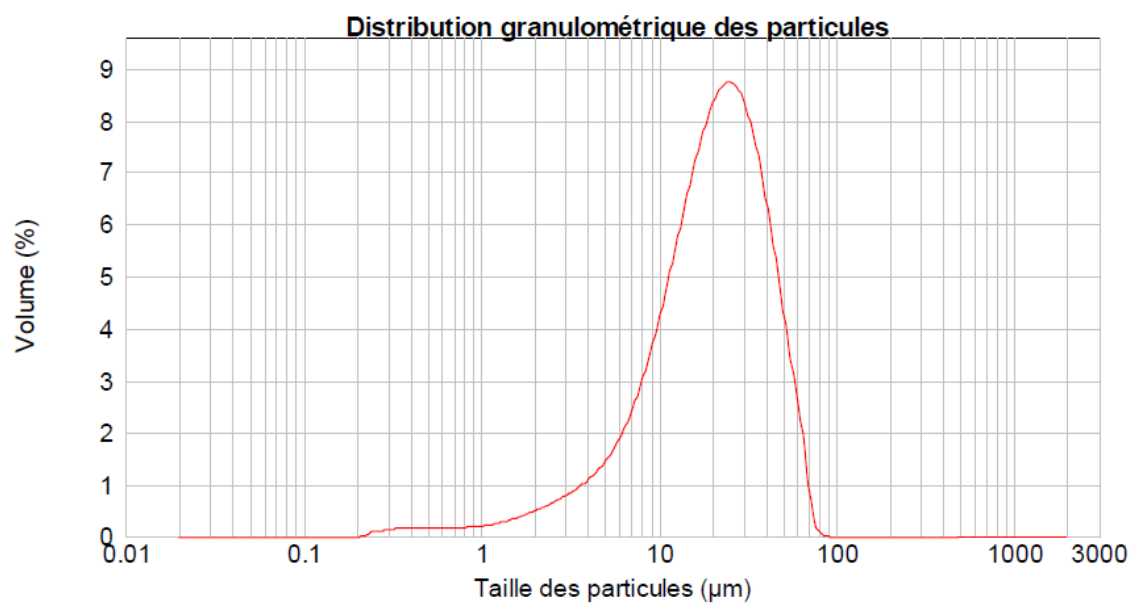


Figure III-12 : Distribution granulométrique des particules d'hématite

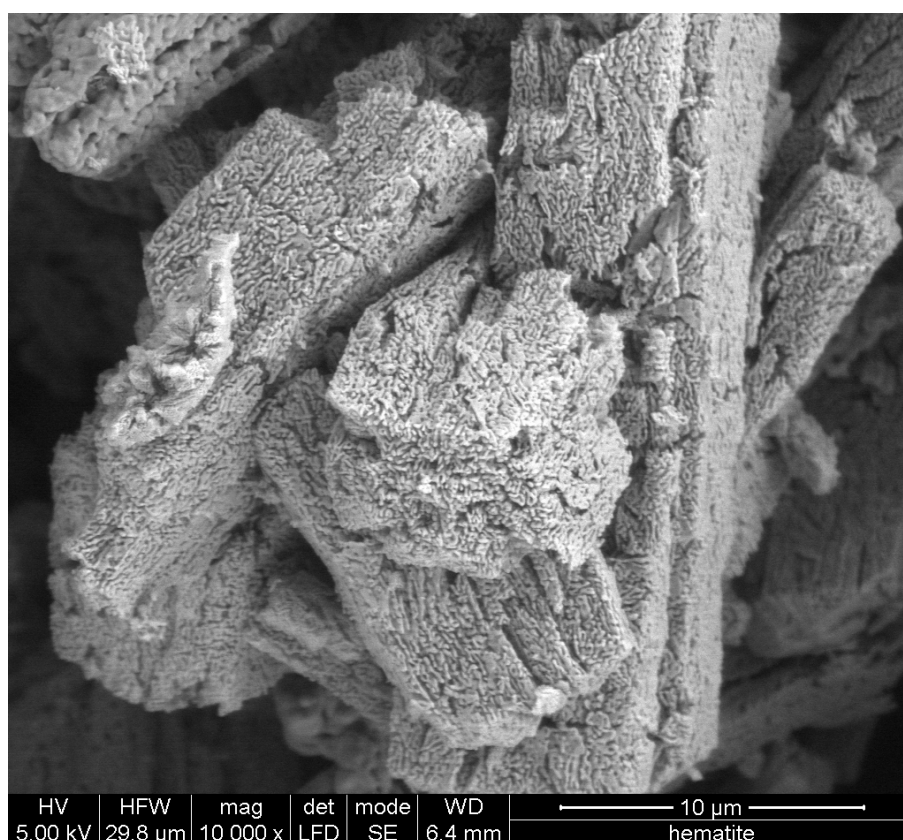


Figure III-13 : Photographie MEB des particules d'hématite

La Figure III-14, réalisée avec un plus fort grossissement que la Figure III-13, montre clairement la disparité en termes de taille avec de très petites particules à la surface de plus gros blocs.

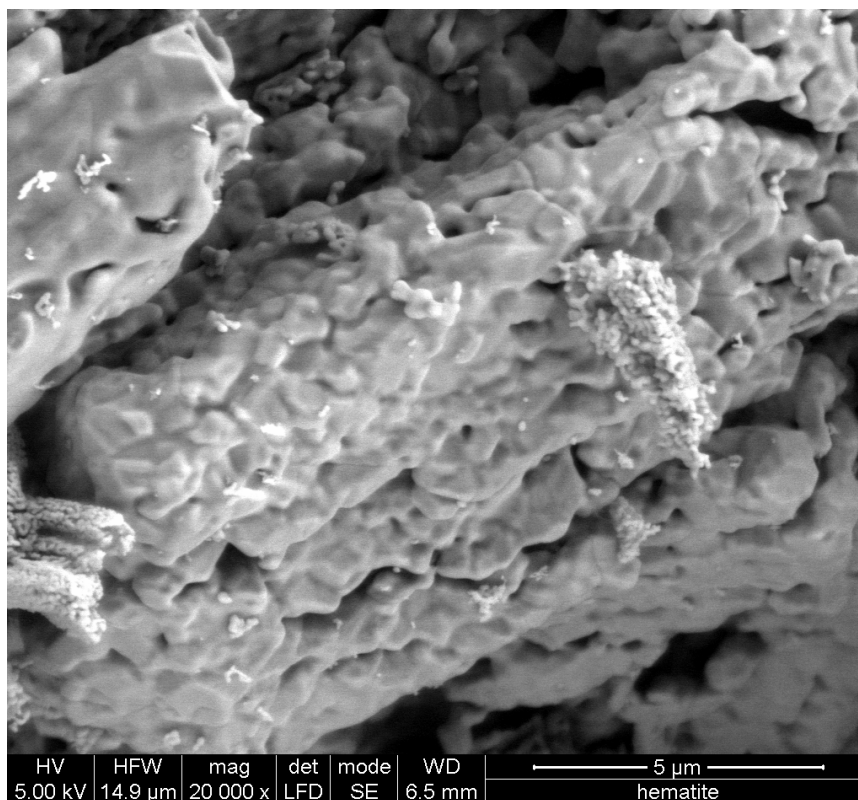


Figure III-14 : Photographie MEB des particules d'hématite

Les solutions utilisées lors des expériences de dissolution sont chargées en NaCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Une faible pollution du produit final par cette espèce est donc peu gênante pour la suite de l'étude. Le point de fusion du NaCl est situé à 801°C . L'avantage de l'utilisation d'un mélange eutectique est qu'il permet d'abaisser le point de fusion. Etant donné que ce dernier pour un mélange eutectique NaCl et KCl est situé à 658°C , ces deux sels (NaCl, Prolabo Normapur® Lot n°9144 ; KCl, Prolabo Normapur® Lot n°9577) ont été utilisés dans la synthèse du ferrite de nickel.

- *Protocole de synthèse du ferrite de nickel*

Dans un creuset en platine de 50 mL préalablement lavé dans une solution d'acide à 1 mol.L^{-1} (préparé à partir de HCL 37 % Prolabo AnalR Normapur® Lot n°8509), une quantité stœchiométrique de 0,01 mole de NiO (0,75 g) et de Fe_2O_3 (1,6 g) est plongée dans environ 5 mL d'eau déionisée. L'ensemble est mélangé à l'aide d'un agitateur magnétique recouvert de Téflon pendant 15 minutes puis plongé dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes. Le creuset est ensuite placé dans une étuve à 50°C sous air pendant 72 heures afin de se débarrasser de l'eau.

Une fois la poudre sèche, une masse d'un mélange eutectique NaCl/KCl égale à la moitié de la masse totale d'oxyde est ajoutée dans le creuset. L'ensemble est mélangé à l'aide d'un agitateur mécanique métallique (entraîné par un moteur électrique) recouvert de Téflon pendant 15 minutes.

Le creuset est ensuite placé dans un four sous air à 1000 °C pendant 15 heures. Durant toutes les étapes de la préparation de la poudre, le couvercle en platine du creuset est maintenu en place. A la sortie du four, le creuset est refroidi à l'air. La poudre obtenue est grise presque noire et prend une teinte rougeâtre une fois humidifiée. Elle est plongée dans l'eau déionisée pendant 15 minutes puis rincée plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol sur un filtre en fibre de verre de taille de pore 0,22 µm. A la fin du procédé, environ 2,2 grammes de ferrite de nickel sont récupérés pour chaque creuset. En effet, des pertes de produit sont à déplorer lors de l'étape de filtration du produit final.

Le produit est ensuite analysé en termes d'impuretés, de taille et de forme de particules. Une analyse par diffractométrie de rayons X a été réalisée sur le produit final (Inel CPS 120, radiation $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda=1.789.10^{-10}\text{m}$, $I=25\text{ mA}$, $U=40\text{ kV}$). Le diffractogramme obtenu permet ainsi de déterminer si la transformation est complète par la présence ou non des pics caractéristiques des réactifs, NiO et Fe_2O_3 .

- *Influence de la quantité d'oxyde de départ et de sel*

La Figure III-15 présente les diffractogrammes de différents produits obtenus lors de la mise au point du protocole.

La quantité de sel a été optimisée afin de garantir une transformation complète et une bonne homogénéité du produit final. Une quantité trop importante de sel (courbe bleue de la Figure III-15) entraîne une transformation incomplète des réactifs, la diffusion des espèces réactives est limitée par la grande quantité de sel présente dans le milieu. Pour une quantité trop faible de sel, les conditions expérimentales se rapprochent de la réaction à l'état solide, la transformation est incomplète et les risques de frittage de la poudre augmentent. La proportion de sel optimale pour la synthèse du ferrite de nickel correspond à une masse de sel égale à la moitié de la masse totale d'oxydes de départ. Ces observations, déjà réalisées lors de précédents travaux (Hallynck, 2005), ont été vérifiées lors de nos essais.

Des essais ont été réalisés avec des quantités plus importantes de réactifs afin d'obtenir une masse plus importante de produit final (courbe rouge de la Figure III-15). Les analyses par diffractométrie de rayons X ont montrées que la transformation était incomplète et le produit final contenait alors des quantités non-négligeables d'hématite qui n'a pas réagi. Plus les masses d'oxydes mises en jeu sont importantes, plus les pics de l'hématite sont visibles sur le diffractogramme. Pour une masse supérieure à environ 4 grammes d'oxyde dans un creuset,

les particules d'hématite qui n'ont pas réagi se distinguent à l'œil nu, elles ont une couleur grise légèrement rosée.

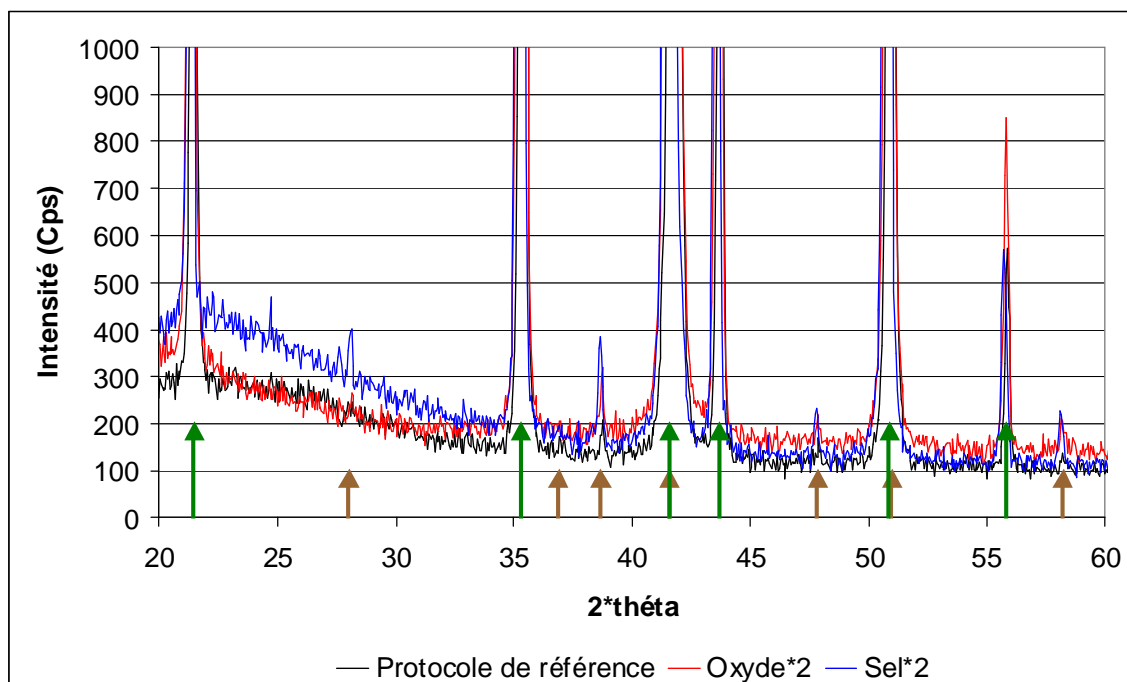


Figure III-15 : Diffractogramme de différents produits obtenus lors de la mise au point du protocole de synthèse du ferrite de nickel (zoom sur les pics caractéristiques du NiFe_2O_4 indiqués par les flèches vertes, et de Fe_2O_3 indiqués par les flèches brunes). La courbe noire correspond au protocole de référence, les produits correspondants aux courbes rouge et bleue ont été obtenus en multipliant par deux les quantités respectives d'oxyde et de sel utilisées lors du protocole de synthèse.

- Caractérisation du produit final de la synthèse

Des analyses par spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES Thermo iCap 6500) des oxydes de départ et du ferrite de nickel ont été réalisées pour différents cations. Les échantillons d'oxyde de nickel et d'hématite ont été dissous sur un banc chauffant dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique à 37 % (HCL 37 % Prolabo AnalR Normapur® Lot n°8509), le ferrite de nickel a été dissous dans l'eau régale. Les polluants principaux présents dans le produit final et ne provenant pas des oxydes de départ sont le potassium et le sodium et sont issus des sels utilisés lors de la synthèse.

Tableau III-4 : Concentrations en impuretés mesurées pour les différents oxydes

Elément	Concentrations en impuretés dans les différents oxydes (en mg.kg ⁻¹)		
	NiO	Fe ₂ O ₃	NiFe ₂ O ₄
Al	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Zn	0,04	0,03	0,05
Co	0,1	< 0,01	0,08
Cr	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Ti	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cu	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Si	0,1	0,08	0,08
K	0,03	< 0,01	0,09
Ca	0,04	0,05	0,03
Mg	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Na	0,06	0,03	0,11
P	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Pb	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Fe	0,04	-	-
Ni	-	< 0,01	-

Une analyse par diffractométrie de rayons X (Inel CPS 120, radiation CuK α de longueur d'onde $\gamma=1.789.10^{-10}$ m, I = 25 mA, U = 40 kV) a été réalisée sur le ferrite de nickel. La Figure III-16 présente le diffractogramme de la poudre retenue pour les essais de mesure de solubilité dans la cellule potentiométrique munie d'électrodes à hydrogène (cf. Chapitre 4). Cet échantillon comporte toujours des traces d'hématite dont l'un des pics caractéristiques est visible sur le diffractogramme (flèche verte).

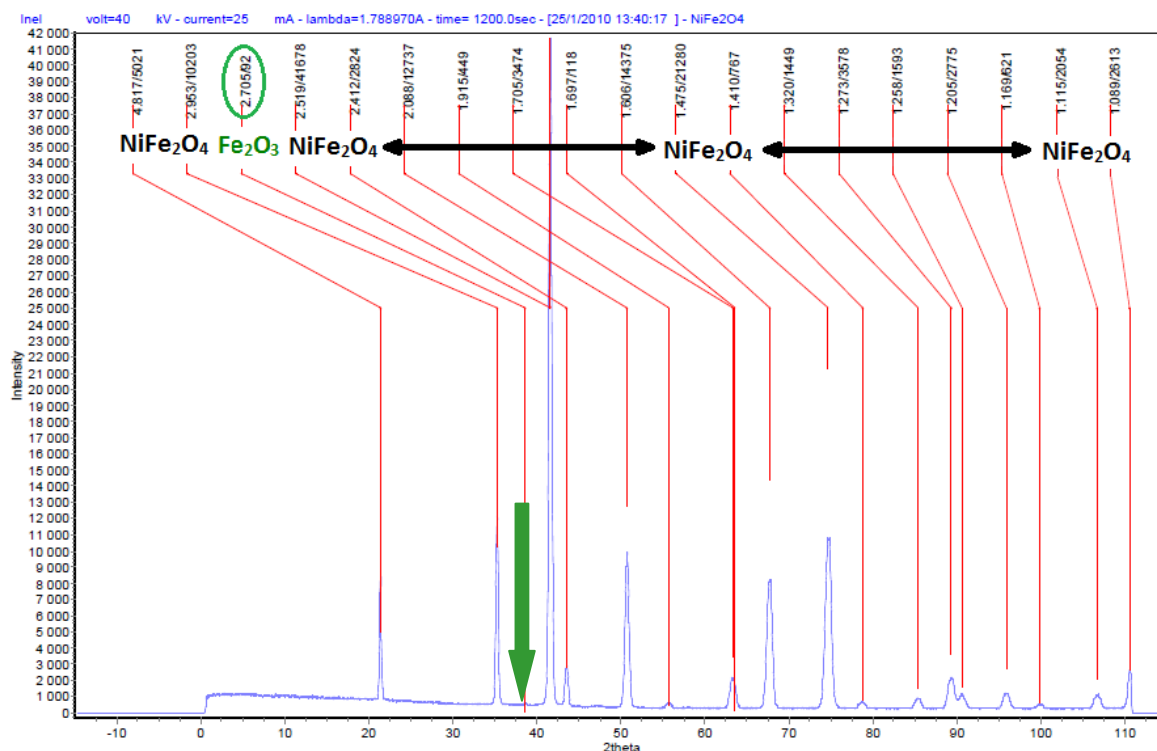


Figure III-16 : Diffractogramme X du ferrite de nickel synthétisé et utilisé pour les expériences de mesure de solubilité

Cette même poudre a ensuite été analysée par granulométrie laser. La Figure III-17 présente la distribution de particules du ferrite de nickel. Environ 80 % du volume de l'oxyde est constitué de particules d'une dimension de plusieurs dizaines de microns. La distribution de cette population montre une dissymétrie vers la gauche et environ 10 % du volume de la poudre est composé de particules inférieures à 4 microns. Une seconde population dont la taille de particules est de plusieurs centaines de microns est clairement identifiable.

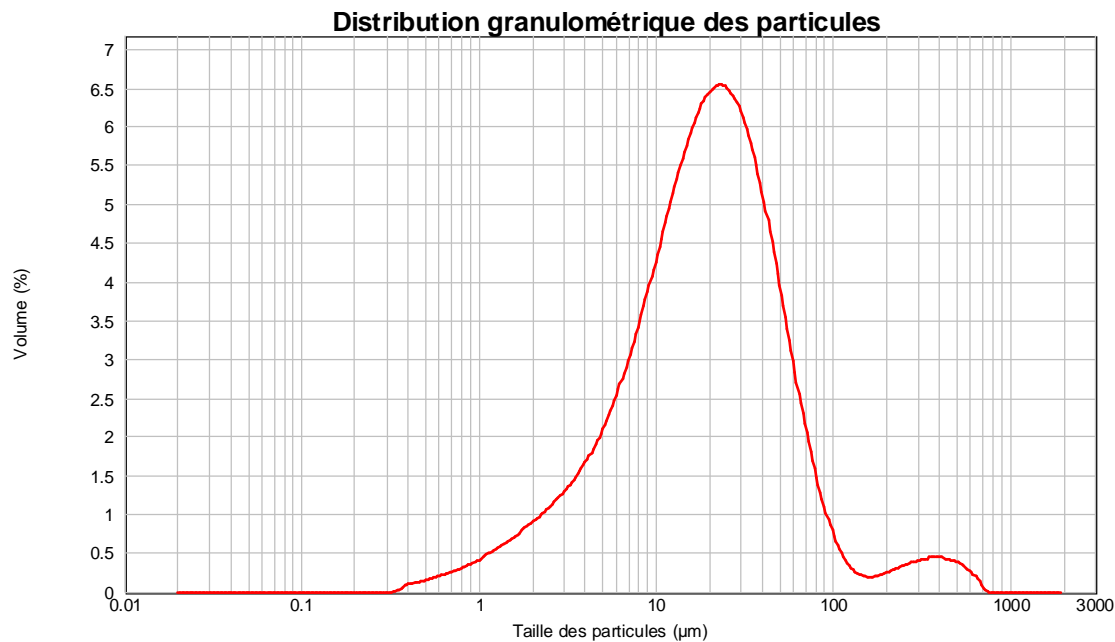


Figure III-17 : Distribution granulométrique des particules de ferrite de nickel

Les Figures III-18 et III-19 présentent des photographies MEB du ferrite de nickel synthétisé selon le protocole décrit ci-dessus. L'aspect des particules rappelle grandement celui des particules d'hématite (Figure III-13) mais les blocs sont moins réguliers. Les particules d'hématite semblent avoir été séparées lors de la synthèse et la croissance des particules de ferrite semble s'être effectuée par la diffusion des particules d'hématite à la surface des particules de NiO comme le montre la Figure III-19.

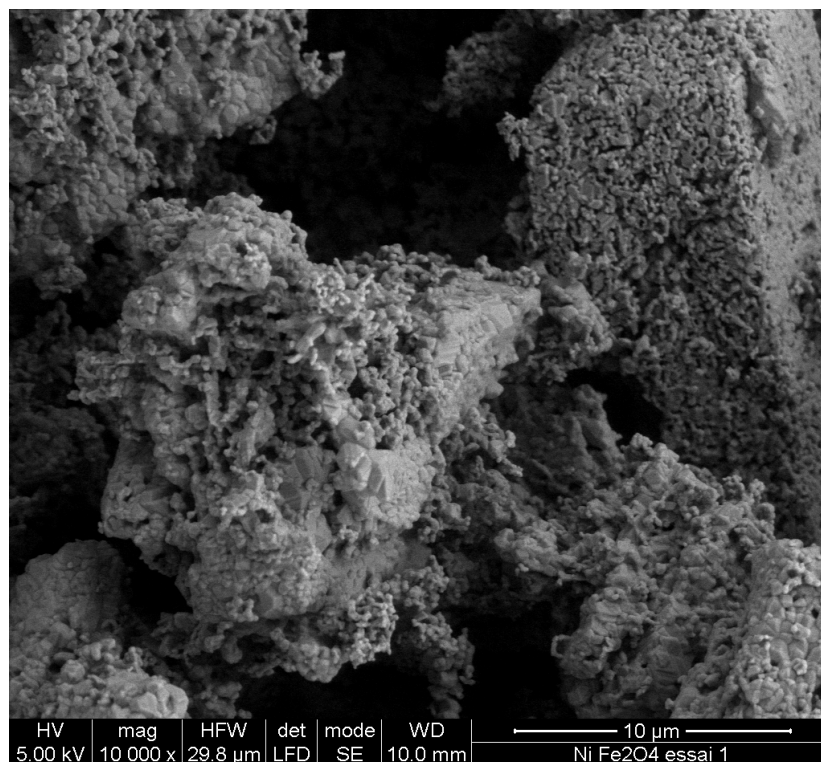


Figure III-18 : Photographie MEB des particules de ferrite de nickel

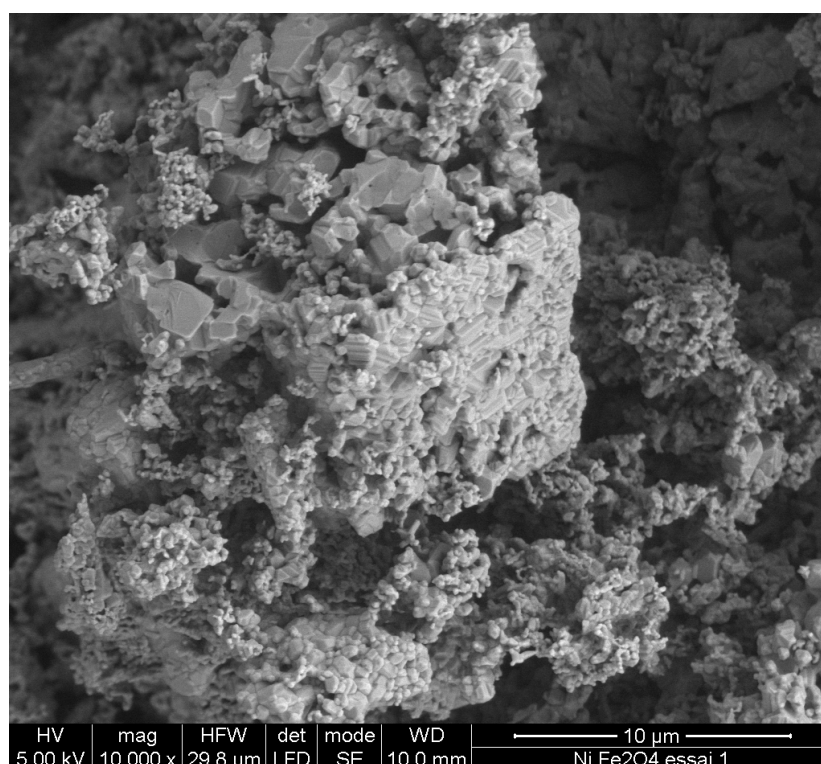


Figure III-19 : Photographie MEB des particules de ferrite de nickel

Comme pour l'oxyde de nickel, la mesure de la surface spécifique du ferrite de nickel, préalablement dégazé à 150 °C pendant 180 heures, a été réalisée par la méthode BET (Autosorb 1 Quantachrome Instruments). Sa surface spécifique mesurée par absorption de krypton est de $1,84 \pm 0,18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Afin de vérifier la stœchiométrie du ferrite de nickel, une microanalyse X par sonde électronique (Qantax EDS, Bruker AXS Microanalysis) a été effectuée. La mesure faite sur 11 points donne un pourcentage atomique de 67,5 % en Fe et 32,5 % en Ni. L'oxyde synthétisé contient donc globalement un atome de fer pour deux atomes de nickel mais présente un léger excès de fer.

III Conclusions

L'oxyde de nickel et le ferrite de nickel qui sont l'objet de cette étude ont été caractérisés en termes d'impuretés, de taille et de forme de particules à l'aide de divers moyens d'analyse : réalisation de photographies MEB, mesure de la surface spécifique par la technique BET, analyses des impuretés par ICP-AES, analyse par diffractométrie de rayons X, microanalyse X par sonde électronique du ferrite.

Afin d'éviter certains problèmes expérimentaux lors des expériences de mesure des vitesses de dissolution de l'oxyde de nickel, il a été nécessaire de se débarrasser d'un maximum de particules fines et de grossir la tailles des particules, en particulier pour le NiO. Divers traitements ont été testés avec plus ou moins de succès. Notre choix s'est finalement porté sur un traitement thermique simple qui permet de se débarrasser de plus de la moitié des particules fines et qui grossit la taille des particules.

Un protocole de réaction de synthèse en sels fondus permettant d'obtenir un ferrite de nickel stœchiométrique a été mis au point. L'étude de ce protocole a permis de remarquer certaines caractéristiques importantes (présence d'hématite, aspect des particules) pour l'analyse des résultats obtenus par la suite.

CHAPITRE 4

SOLUBILITE DU FERRITE DE NICKEL

I Introduction

Les produits de corrosion présents dans le circuit primaire sont constitués principalement d'oxydes de fer, de nickel et de chrome. Leur composition exacte n'est pas connue mais les études récentes (Lagoutharis, 2009 ; EPRI, 2009a) montrent que les oxydes mixtes de type ferrite et chromite représentent une part significative de ces produits. Le comportement de ces oxydes dans le circuit primaire est contrôlé par l'évolution de leurs propriétés physico-chimiques, et notamment leurs solubilités, en fonction des conditions de fonctionnement.

Afin de prédire ce comportement, EDF utilise des codes de calcul associés à des bases de données thermochimiques. Ces bases de données sont construites en modélisant des résultats expérimentaux tirés de la littérature. Pour certains oxydes complexes, il existe peu de mesures expérimentales de solubilité ou d'études sur les mécanismes de leur dissolution. Dans un souci constant d'améliorer ces bases de données, il est donc primordial de réaliser de nouvelles mesures expérimentales et d'intégrer leurs résultats aux modèles existants.

La solubilité du ferrite de nickel a été mesurée par l'EPRI (1982), le CEA (You, 1998) et Hanzawa et al. (1996). Ces mesures ont été réalisées sur des ferrites non-stœchiométriques et pour des solutions de compositions proches de celle du circuit primaire (ajouts d'acide borique, de lithine et d'hydrogène).

Pour notre étude, un ferrite de nickel stœchiométrique a été synthétisé expérimentalement (cf. Chapitre 3). Les analyses ont révélé que ce produit contient des traces d'hématite n'ayant pas réagi lors de la synthèse. La solubilité du ferrite de nickel ainsi synthétisé a été mesurée à l'aide d'une cellule potentiométrique à électrodes à hydrogène. Les résultats ont ensuite été discutés par rapport aux données issues de la littérature et à des calculs de modélisation.

II Dispositif expérimental

II.1) Description de la cellule potentiométrique à électrodes à hydrogène

Le dispositif expérimental utilisé pour ces expériences a été initialement conçu par Oak Ridge National Laboratory. Son fonctionnement a été décrit dans de nombreuses publications (Mesmer et al., 1970 ; Kettler et al., 1991 ; Bénézech et al., 1997). Lors de cette étude, les expériences ont été réalisées sur l'installation des laboratoires du GET (Bénézech et al., 2009). Le principal avantage de cette cellule est de pouvoir étudier une réaction tout en effectuant la mesure «in situ» du pH jusqu'à des températures d'environ 260 °C et jusqu'à des pressions de

100 bars. La cellule à hydrogène a été utilisée fréquemment pour des mesures de solubilité à température élevée, en particulier dans le cas de l'oxyde de nickel (Palmer et al., 2011) et de la magnétite (Otake et al., 2007 ; Otake et al., 2010).

Le dispositif expérimental, dont la photographie est présentée en Figure IV-1, est schématisé dans la Figure IV-2. Cette cellule est constituée d'un réacteur de 300 mL en Hastelloy B contenant deux cylindres concentriques en Téflon fermés à leur extrémité basse. Le fond du cylindre interne est muni d'un disque poreux en Téflon (taille de pore 1 à 3 μm mesuré par la méthode du point de bulle). Ce disque constitue la jonction liquide, c'est-à-dire qu'il est l'interface permettant le transfert électronique entre les liquides contenus dans les deux cylindres. La cellule utilise deux électrodes en platine (electroplatinisées) plongeant respectivement dans la solution de référence, contenue dans le cylindre interne et la solution d'essai contenue dans le cylindre externe. Avant de placer le réacteur dans le four, afin que les électrodes puissent répondre efficacement la demi-réaction ($\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$), la cellule et les solutions sont purgées avec un mélange argon/hydrogène à 2 % en hydrogène. Ce mélange a été utilisé à la place de l'hydrogène pur pour éviter la réduction du nickel (II) en nickel métallique (Palmer et al., 2011). Une fois la purge réalisée, la pression de gaz a été fixée en début d'expérience à 10 bars à température ambiante. L'équilibre entre l'hydrogène contenu dans le gaz et la fraction dissoute dans la solution est atteint lentement. De ce fait, à chaque modification du système (modification de la température, échantillonnage), il faut attendre plusieurs jours avant d'obtenir une valeur stable du potentiel électrochimique mesuré.



Figure IV-1 : Photographie du dispositif expérimental avant essai (réacteur hors du four)

potentiel (E) entre la solution de référence de concentration en ions hydrogène connue $[H^+]_{ref}$, et la solution d'essai, selon la loi de Nernst :

$$pH_{m(T)} = -\log[H^+]_{essai} = -\log[H^+]_{ref} + \frac{F(E + E_{lj})}{2,303RT} \quad \text{Équation IV-1}$$

où E représente le potentiel mesuré, E_{lj} le potentiel de jonction liquide calculé à partir de l'équation complète de Henderson présentée par Baes et Mesmer (1986), F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits et T la température. Les plus grandes valeurs du potentiel de jonction liquide E_{lj} ont été constatées pour une force ionique de $0,03 \text{ mol.kg}^{-1}$ à 100°C ($E_{lj} = 4,8 \text{ mV}$ pour une solution au pH proche de 7). Pour des températures et des forces ioniques plus élevées, $|E_{lj}| \leq 2 \text{ mV}$. Le pH est ici défini sur une échelle de concentration molaire et non sur une échelle d'activité comme c'est le cas généralement à température ambiante (Buck et al., 2002). En effet à température élevée, il n'existe pas de définition communément acceptée du modèle de correction d'activité à utiliser et l'utilisation d'une échelle de molarité permet d'éviter toute ambiguïté.

La solution peut être prélevée par un capillaire en platine muni d'un fritté en Teflon poreux ($3\text{-}5 \mu\text{m}$) à son extrémité afin d'éviter que des particules solides ne pénètrent le système d'échantillonnage. Plusieurs jours sont attendus entre les prélèvements afin de s'assurer que le système a bien atteint un état stable. Sur toute la durée de l'expérience (70 jours), 8 échantillons ont été prélevés. A chaque échantillonnage, environ 1 mL de solution est rejeté puis environ 5 mL sont collectés, par l'intermédiaire d'une vanne en titane, dans une seringue stérilisée en polypropylène/polyéthylène munie d'un filtre de $0,2 \mu\text{m}$ en PVDF. Les seringues contiennent, au préalable, une masse connue d'HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour éviter toute modification de la spéciation en vue des analyses chimiques. Afin de mieux comprendre les mécanismes de dissolution du ferrite de nickel, il est important de pouvoir distinguer les proportions relatives du Fe(II) et du Fe(III) en solution. L'acide chlorhydrique possède l'avantage de ne pas oxyder le Fe(II) en Fe(III), contrairement à l'acide nitrique, au fort caractère oxydant, d'où le choix qui a été fait de l'utiliser pour acidifier les échantillons. La concentration de nickel dissous est mesurée par SAA, selon un protocole similaire à celui utilisé lors des expériences de cinétique de dissolution (cf. Chapitre 5), et les concentrations en Fe(II) et Fe(III) ont été mesurées par spectroscopie UV selon le protocole décrit ci-dessous.

Les conditions de départ de l'essai (pression initiale de mélange N_2/H_2 , masse d'oxyde, volume de la solution d'essai, compositions de la solution expérimentale et de la solution de référence) sont renseignées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Conditions expérimentales initiales

<i>T</i> (°C)	<i>P</i> _{mélange} (bar)	<i>m</i> _{oxyde} (g)	<i>Solution d'essai</i>				<i>Solution de référence</i>	
			<i>V</i> _{solution} (mL)	[Na ⁺] (mol.kg ⁻¹)	[Cl ⁻] (mol.kg ⁻¹)	[H ⁺] (mol.kg ⁻¹)	[NaCl] (mol.kg ⁻¹)	[H ⁺] (mol.kg ⁻¹)
25	10	2,01	100,26	9,75.10 ⁻²	1,00.10 ⁻¹	2,49.10 ⁻³	9,73.10 ⁻²	2,49.10 ⁻³

Le système a ensuite été monté en température, en commençant par la température la plus élevée (200 °C). Le volume de solution ne permet pas de réaliser un grand nombre de prélèvements sans modifier significativement le rapport masse de solide / volume de solution. Quatre échantillons ont donc été prélevés à 200 °C, puis trois à 150 °C et enfin un à 100 °C.

II.2) Analyse du fer en solution par spectroscopie UV

Différentes méthodes sont disponibles pour la détermination des concentrations en Fe(II) dissous. Les techniques les plus couramment utilisées sont la spectrophotométrie (Sung et Morgan, 1990 ; Viollier et al., 2000) avec l'orthophénantroline (ou 1,10-phenantroline) ou la ferrozine, l'électrophorèse capillaire (Pozdniakova et al., 1997) et la chimiluminescence (King et al., 1995). Stookey (1970) a mis au point la méthode de dosage des ions ferreux par spectrophotométrie associée à la ferrozine (3-(2-pyridyl)-5,6-bis(4-phenylsulfonic acid)-1,2,4-triazine, monosodium salt, monohydrate). La ferrozine crée, avec les ions ferreux, un complexe rouge magenta dont la concentration est mesurable par spectrophotométrie pour une longueur d'onde comprise entre 560 et 580 nm. Plus récemment, cette méthode a été optimisée par Viollier et al. (2000) par l'utilisation d'une solution tampon qui facilite la réaction de complexation. L'effet du pH, de la nature de l'acide et de la concentration de NaCl ont aussi été étudiés dans ces travaux. Les analyses du fer ont donc été réalisées selon cette méthode avec un protocole similaire à celui employé par Bénézeth et al. (2009) lors de leurs travaux sur la solubilité de la sidérite.

Les mesures d'absorbance ont été réalisées avec un spectrophotomètre UV visible à double faisceau (Varian Scan 50) dans des cellules à usage unique en polypropylène de 10 mm de large. Une solution de ferrozine (97 % Aldrich) à 10⁻² mol.L⁻¹ a été préparée dans une solution d'acétate d'ammonium (CH₃COONH₄) à 10⁻¹ mol.L⁻¹. Le réactif réducteur permettant l'analyse du Fer(III) est une solution à 1,4 mol.L⁻¹ d'hydroxylamine hydrochloride (H₂NOH.HCl, 99,9999 % Aldrich) préparée dans une solution d'acide chlorhydrique à 2 mol.L⁻¹. La solution tampon est une solution d'acétate d'ammonium (10 mol.L⁻¹) ajustée à pH 9,5 par addition d'une solution d'hydroxyde d'ammonium (28-30 % NH₄OH, JT Baker). Les solutions standards (1 à 5 mg.kg⁻¹) sont préparées à partir d'une solution standard de Fe(III) à 1000 mg.kg⁻¹ (Fe(NO₃)₃ dans HNO₃ 0,5 mol.L⁻¹ Merck Certipur) préparée dans une solution d'acide chlorhydrique à 2 mol.L⁻¹.

Le protocole d'analyse est le suivant :

- 1) Dans la cellule de mesure sont introduits 3 mL de l'échantillon (ou de la solution standard) à analyser, 300 μL de ferrozine et 50 μL de la solution tampon. L'utilisation de cette solution tampon permet de s'assurer de la formation du complexe Fe(II) -Ferrozine qui intervient pour un pH de 4 à 9. L'absorbance (A_1) est ensuite mesurée à 563,0 nm afin d'obtenir la concentration des ions Fe(II) . Dans ces conditions, l'absorbance n'est pas mesurable pour les ions Fe(III) .
- 2) Dans une nouvelle cellule sont introduits 2,4 mL de la solution préparée précédemment et 450 μL de la solution réductrice. Un temps d'attente d'au moins 10 minutes doit être accordé à la réaction afin de s'assurer que la réduction des ions Fe(III) est complète.
- 3) 150 μL de solution tampon sont ensuite ajoutés et l'absorbance (A_2) est mesurée à 563,0 nm. Cette absorbance correspond au fer total. La concentration en Fe(III) est obtenue par différence avec la concentration en Fe(II) analysée en 1).

La limite de détection de cette méthode pour une cellule de 10 mm est de $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ et l'erreur sur la mesure est inférieure à 5 % (Bénézeth et al., 2009).

III Résultats

Le Tableau IV-2 présente les conditions expérimentales et les concentrations en nickel et en fer mesurées pour chaque échantillon. Les concentrations en Fe(III) calculées, par différence entre le Fe(II) et le fer total, se situent dans l'incertitude de mesure et ne sont donc pas significatives. Cependant, les tendances des évolutions des concentrations de Fe(II) et Fe(III) sont similaires et les valeurs calculées sont cohérentes (pas de valeur négative, pas d'évolution aléatoire). La concentration de Fe(III) sera donc prise en compte dans l'analyse des résultats tout en gardant à l'esprit que l'incertitude sur la mesure est importante. Quelle que soit la température, le fer dissous est présent majoritairement sous forme de Fe(II) . Quatre prélèvements ont été réalisés à 204 °C en 27 jours. Pour cette température, la concentration de Ni(II) augmente entre le premier et le quatrième prélèvement, tandis que les concentrations en Fe(II) et en Fe(III) diminuent. Lors des prélèvements suivants à 152 et 101 °C, la concentration de Ni(II) est relativement stable ($\approx 2,7.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) tandis que les concentrations en Fe(II) et Fe(III) augmentent. Le pH mesuré par les électrodes augmente à chaque changement de température, puis diminue légèrement au cours des prélèvements successifs à une même température.

Tableau IV-2 : Conditions expérimentales et concentrations en fer et en nickel dissous lors de la mesure de la solubilité du ferrite de nickel dans une cellule potentiométrique à électrodes à hydrogène

<i>Durée essai (jours)</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>P_{tot} (bar)</i>	<i>pH_m(T)</i>	<i>log [Ni²⁺] (mol.kg⁻¹) ± 0,03</i>	<i>log [Fe²⁺] (mol.kg⁻¹) ± 0,03</i>	<i>log [Fe_{tot}] (mol.kg⁻¹) ± 0,03</i>	<i>log [Fe³⁺] (mol.kg⁻¹)</i>
6	204,0	34,8	4,04	-3,98	-	-	-
14	204,0	32,9	4,36	-3,73	-3,09	-3,07	-4,54
19	204,0	31,8	4,33	-3,63	-3,11	-3,09	-4,64
27	204,0	31,0	4,23	-3,57	-3,13	-3,11	-4,76
35	151,7	16,6	4,72	-3,55	-3,12	-3,09	-4,28
50	151,7	16,2	4,65	-3,57	-3,10	-3,07	-4,34
62	151,7	15,9	4,57	-3,58	-3,07	-3,05	-4,32
74	100,6	9,9	5,25	-3,57	-3,04	-3,01	-4,19

L'analyse par diffractométrie de rayons X (Inel CPS 120, radiation CuK α de longueur d'onde $\lambda=1,789.10^{-10}$ m, I = 25 mA, U = 40 kV) a été réalisée sur la poudre de ferrite de nickel après essai. Cette analyse n'a mis en évidence que les raies caractéristiques de NiFe₂O₄ comme reporté sur le diffractogramme présenté sur la Figure IV-3. Le pic d'hématite observé sur l'oxyde avant essai (cf. Chapitre 3) n'apparaît plus. Cependant, la présence de faibles traces d'impuretés n'est pas détectable par une analyse DRX dont la limite de détection est quelques pourcents.

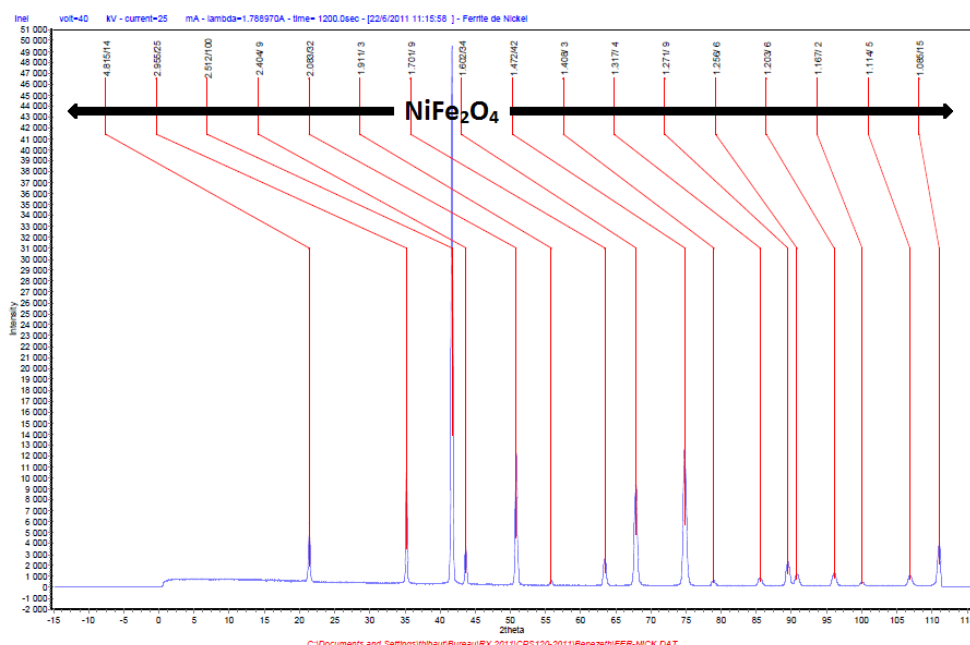


Figure IV-3 : Diffractogramme du ferrite de nickel après essai

IV Discussion des résultats

IV.1) Spéciation des espèces ioniques en solution

- Revue bibliographique

La solubilité des oxydes métalliques ne peut être étudiée sans une bonne compréhension des phénomènes d'hydrolyse et de complexation des ions métalliques constitutifs de l'oxyde avec les espèces en solution. Dans notre expérience, le milieu réactionnel contient des ions Ni^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} issus de la dissolution du ferrite de nickel, des anions Cl^- , des molécules d'eau susceptibles de se dissocier pour former des protons H^+ et des ions hydroxyde OH^- , et de l'hydrogène dissous H_2 .

Dans un milieu réducteur, l'hydrolyse et la complexation des ions Fe(II) dominent la spéciation du fer en solution. L'oxyde thermodynamiquement stable dans ces conditions est la magnétite Fe_3O_4 . La solubilité de la magnétite a été mesurée dans une large gamme de température par trois études majeures : Sweeton et Baes (1970), Tremaine et Leblanc (1980a) et Ziemniak et al. (1995). Les conclusions de ces trois études montrent un bon accord sur les solubilités de la magnétite en milieu acide où le Fe(II) est principalement présent en solution sous forme ionique Fe^{2+} . Les caractéristiques thermodynamiques des différents produits d'hydrolyse du Fe(II) : $\text{Fe(OH)}_y^{(2-y)}$ ($y = 1, 2$ ou 3) ont ainsi été déterminées.

La solubilité des oxydes de fer en milieu neutre à alcalin est faible et rend complexe l'étude de la spéciation des ions Fe(II) et Fe(III) dans ces conditions. En milieu alcalin, les solubilités de la magnétite mesurées par Sweeton et Baes (1970) sont supérieures aux solubilités mesurées par Tremaine et Leblanc (1980a) et Ziemniak et al. (1995). Afin d'interpréter ces écarts, ces derniers prennent en compte la formation de produits d'hydrolyse du Fe(III) : Fe(OH)_3 et Fe(OH)_4^- à des températures et des pH élevés bien que la solution expérimentale soit saturée en hydrogène. Des mesures réalisées dans une cellule similaire à notre dispositif par Welosowki et al. (2000) en milieu fortement alcalin entre 100 et 250 °C confirment les données obtenues par Tremaine et Leblanc (1980a) et Ziemniak et al. (1995).

Les études réalisées par Zotov et Kotova (1979, 1980), Sergeyeva et al. (1999), Byrne et al. (2000) et Stefánsson et Seward (2008) ont permis de déterminer la première constante d'hydrolyse du Fe(III) et de décrire son évolution avec la température. Les propriétés thermodynamiques du complexe aqueux Fe(OH)_4^- ont été caractérisées par Diakonov et al. (1999) par la mesure de la solubilité de l'hématite de 60 à 300 °C dans une solution fortement alcaline. A ce jour, aucune étude n'a porté sur l'étude des seconde et troisième hydrolyses Fe(OH)_3 et Fe(OH)_2^+ , excepté à température ambiante (Baes et Mesmer, 1976 ; Liu et Millero, 1999 ; Byrne et al., 2000 ; Stefánsson, 2007).

Les solubilités de l'oxyde de nickel et/ou de l'hydroxyde de nickel ont été mesurées par Tremaine et Leblanc (1980b), Ziemniak et Goyette (2004) et Palmer et al. (2010, 2011). Les résultats de ces différents travaux s'accordent bien en milieu acide, et à haute température en milieu alcalin. Les constantes thermodynamiques déterminées pour Ni^{2+} et Ni(OH)_2 sont cohérentes entre les différentes études. Les solubilités de NiO mesurées par Ziemniak et Goyette (2004) à pH alcalin et pour des températures inférieures à 200 °C montrent un écart significatif avec les autres mesures effectuées. Cet écart pourrait être expliqué par un débit trop rapide lors des expériences en circulation qui empêcherait le système d'atteindre l'équilibre chimique. S'il est pris en compte, le complexe de première hydrolyse du nickel Ni(OH)^+ n'existe que dans une gamme de pH restreinte. Les travaux de Palmer et al. (2010, 2011) ont démontré que, pour un pH_T inférieur à 9 à 25 °C et à 4 à 350 °C, le nickel est sous la forme ionique Ni^{2+} .

Les ions Fe(II) peuvent réagir avec les ions chlorures pour former différents complexes tels que FeCl^+ et FeCl_2 . D'après les travaux de Palmer et Hyde (1993), le complexe FeCl^+ ne représente qu'une faible proportion des ions ferreux en solution à 100 °C mais cette proportion augmente avec la température. La complexation des ions Fe(III) par les ions chlorure pour former des espèces telles que FeCl^{2+} , FeCl_2^+ ou FeCl_3 , a été déterminée jusqu'à 90 °C et n'est significative que pour de fortes concentrations ($> 1 \text{ mol.L}^{-1}$) en Cl^- (Tagirov et al., 2000). Sverjensky et al. (1997) ont prédit, à l'aide du modèle de Helgeson Kirkham et Flowers révisé (HKF), les propriétés thermodynamiques des nombreux complexes métalliques dans des conditions hydrothermales, soit à partir des mesures disponibles, soit à l'aide de corrélations entre les grandeurs thermodynamiques standard et les paramètres du modèle.

• Prédiction des espèces aqueuses dominantes

Il est possible de prévoir sous quelle forme principale se trouveront les ions métalliques dissous grâce à des calculs d'équilibre chimique. Ces calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel MULTEQ et les résultats sont présentés dans les figures IV-4, IV-5 et IV-6. La base de données du logiciel (EPRI, 2009b) a été modifiée afin d'intégrer la complexation avec les ions chlorure (Sverjensky et al., 1997). D'après ces figures, entre 100 et 200 °C, et pour une solution acide de $\text{pH}_m(T)$ compris entre 4 et 5,5, les ions nickel se trouveront principalement sous la forme ionique Ni^{2+} ce qui concorde avec les observations de Palmer et al. (2011). Les ions ferreux sont sous la forme de Fe^{2+} et les ions ferriques pourraient se trouver sous la forme d'hydroxo-complexes Fe(OH)_3 . D'après ces résultats, dans nos conditions de température et de pH, la complexation entre les ions ferriques Fe^{3+} , ou les ions nickel Ni^{2+} , et les ions chlorure Cl^- est négligeable. Seule la formation du FeCl^+ peut avoir une influence mais le complexe ne représente qu'une faible proportion des ions ferreux en solution ($< 20\%$ à 200 °C). Afin de faciliter la visualisation des résultats, les complexes avec les ions chlorure dont la proportion en solution est négligeable n'apparaissent pas dans ces figures (hormis FeCl_2).

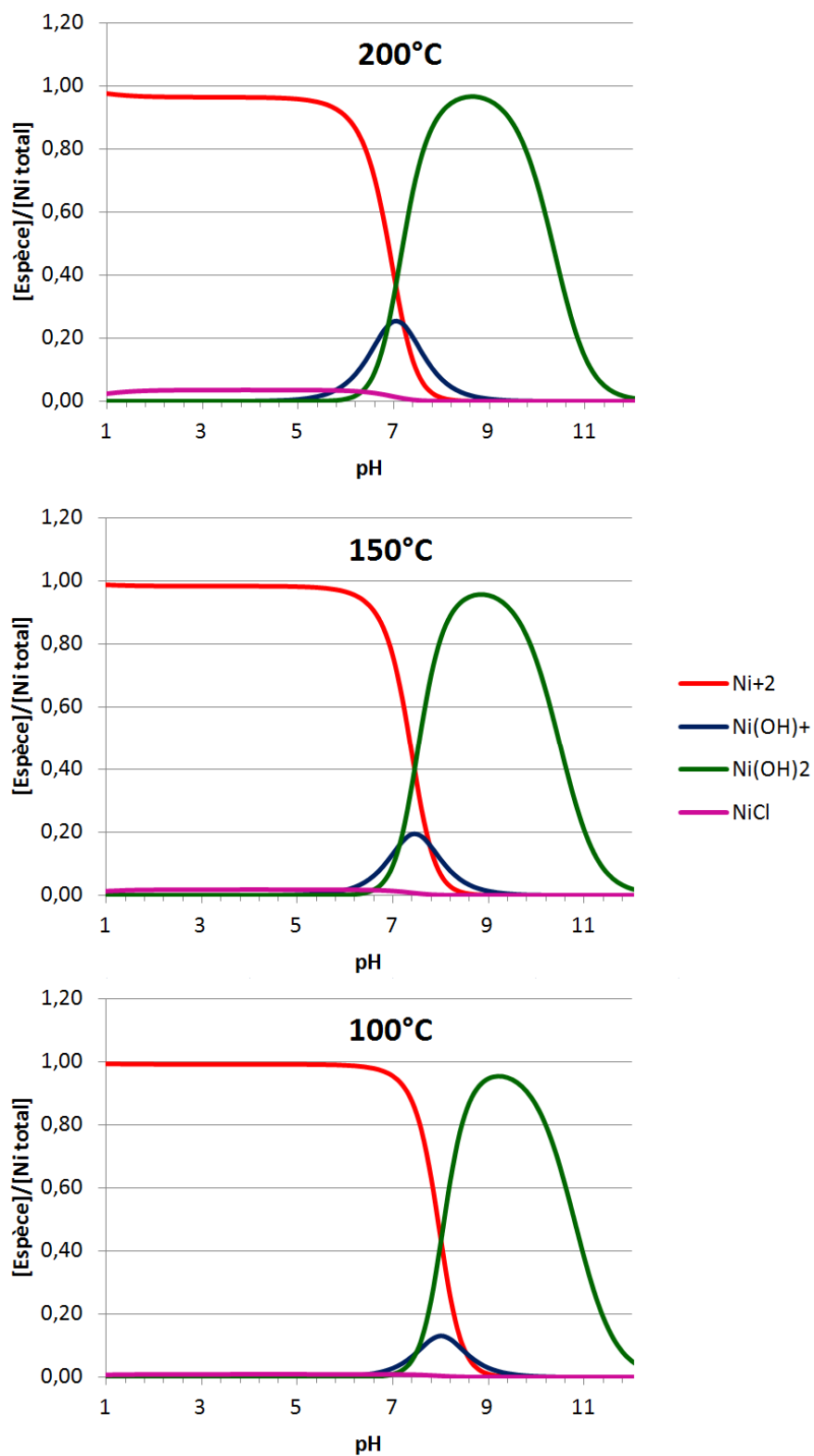


Figure IV-4 : Evolution de la spéciation du Ni(II) en solution calculée à l'aide de MULTEQ

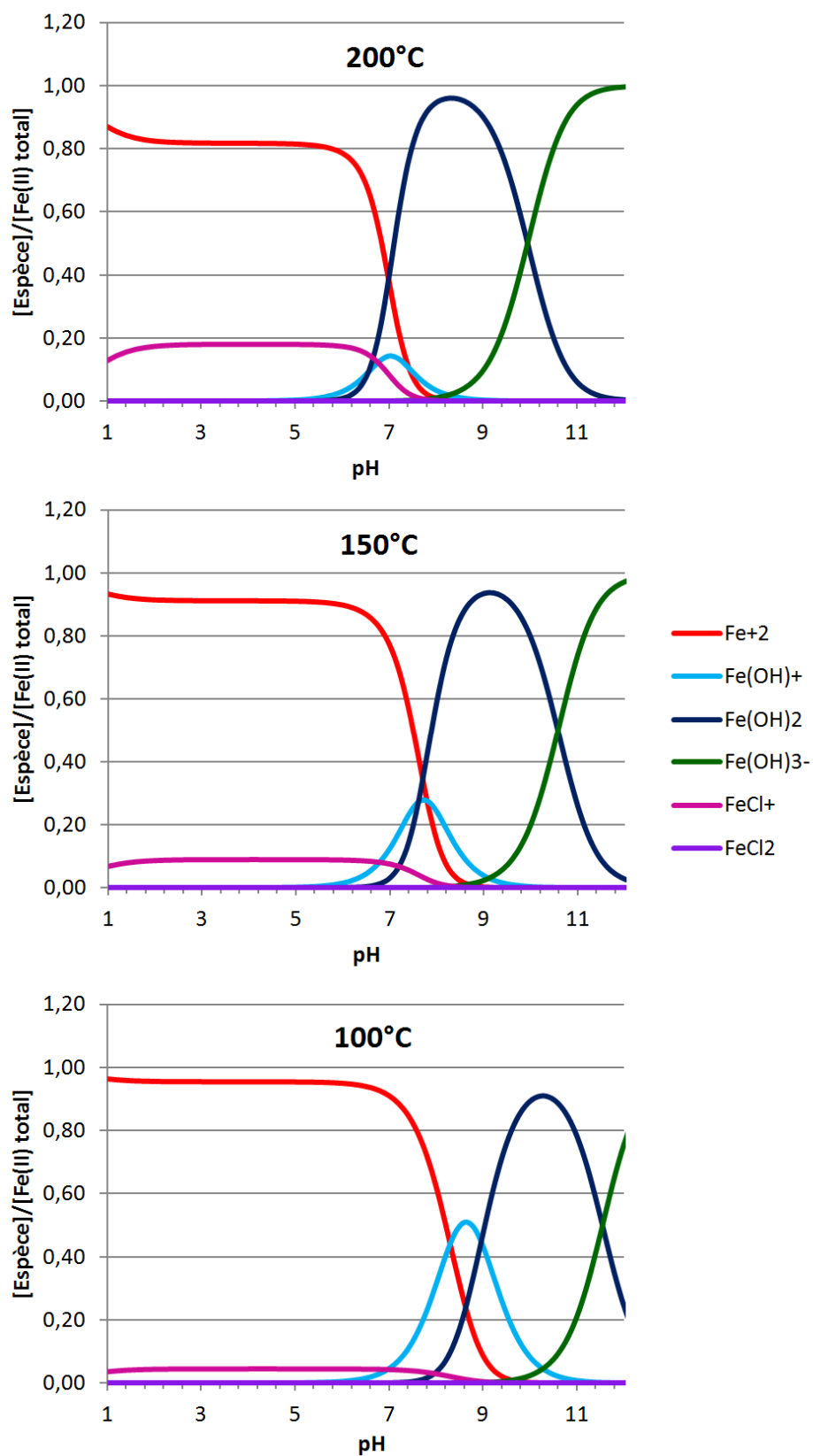


Figure IV-5 : Evolution de la spéciation du Fe(II) calculée à l'aide de MULTEQ

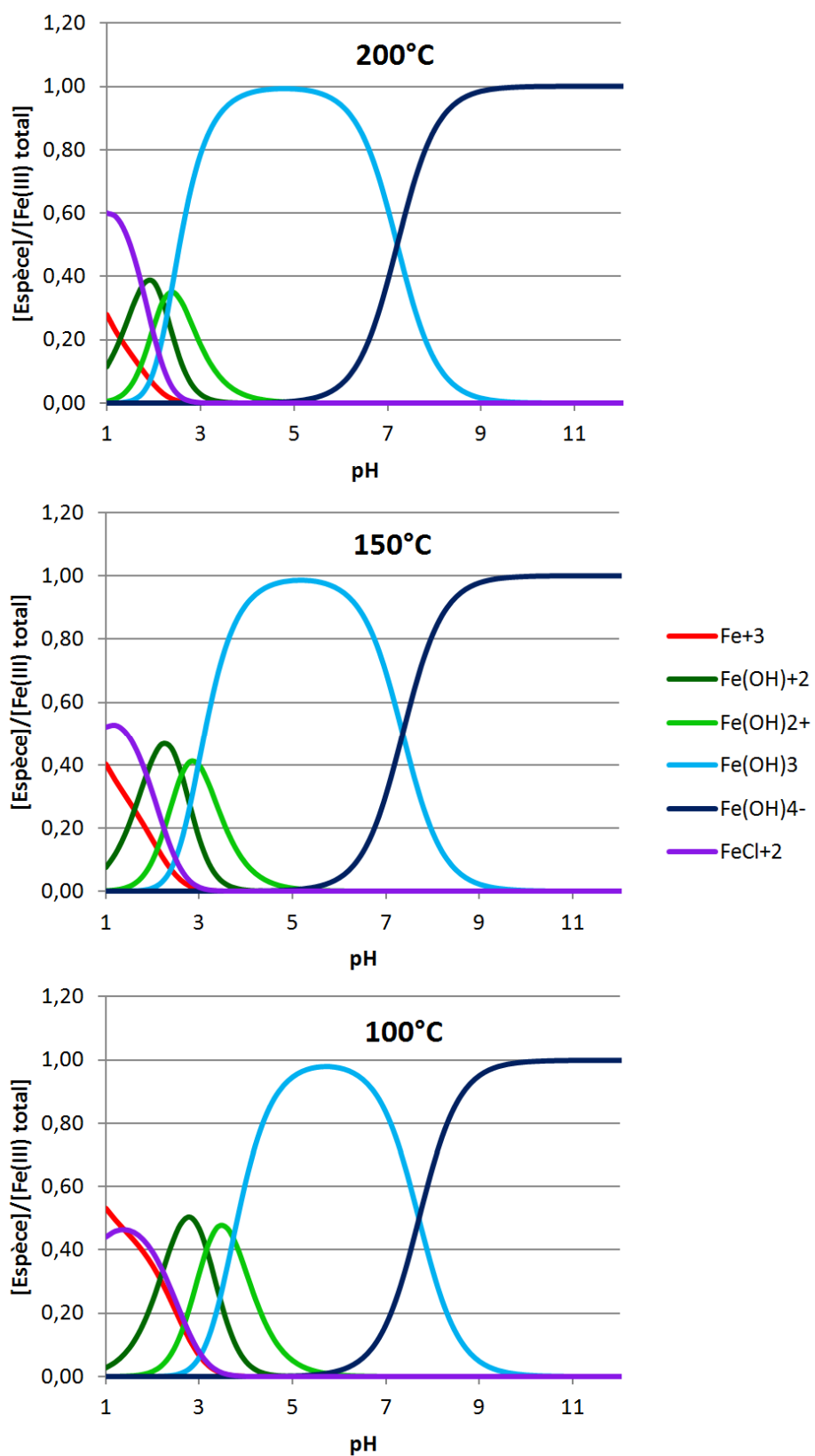
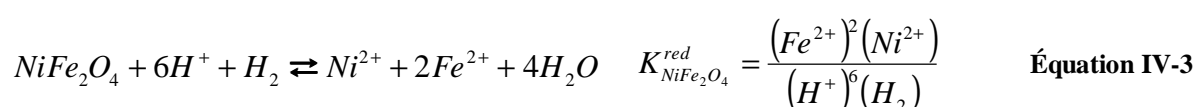


Figure IV-6 : Evolution de la spéciation du Fe(III) en solution calculée à l'aide de MULTEQ

IV.2) Dissolution du ferrite de nickel

Les Équations IV-2 et IV-3 définissent les réactions de dissolution du ferrite de nickel en milieu acide dans des conditions respectivement oxydantes et réductrices, ainsi que les constantes de réaction associées. Les termes entre parenthèses représentent l'activité des espèces chimiques.



La présence d'hydrogène intervient dans l'équilibre redox entre le Fe(II) et le Fe(III) et entre le Ni(II) et le nickel métallique par les réactions suivantes :



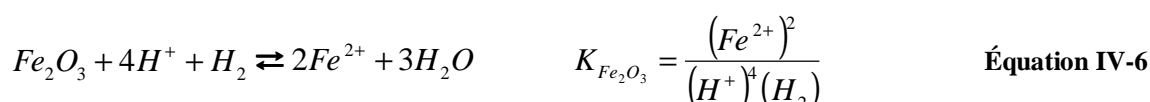
Dans le cas de notre expérience, aucune phase solide autre que le ferrite de nickel n'a été détectée par DRX après essai. L'absence de nickel métallique montre que l'hydrogène n'a pas réduit le nickel en solution. L'oxyde de nickel NiO n'est pas détecté non plus, en cohérence avec les mesures de Palmer et al. (2011) qui indiquent que, dans nos conditions, la saturation n'est pas atteinte.

Si la dissolution du ferrite de nickel et la réduction du Fe(III) et par l'hydrogène étaient les seules réactions possibles alors la solution d'essai présenterait une concentration de fer total égale à deux fois la concentration de nickel d'après les coefficients stœchiométriques des Équations IV-2 et IV-3. Or les résultats présentés dans le Tableau IV-2 ne montrent pas un tel rapport. La dissolution du ferrite de nickel n'est donc probablement pas la seule réaction intervenant dans l'équilibre.

IV.3) Phases solides pouvant imposer l'équilibre

- Excès de fer

Bien que le ferrite de nickel étudié soit proche de la stœchiométrie, la présence de traces d'hématite entraîne un excès de fer dans le système qui peut avoir une influence sur l'équilibre chimique. La dissolution de l'hématite en milieu acide et réducteur intervient selon la réaction suivante :



La dissolution de l'hématite entraîne un excès de fer en solution. Si la dissolution de l'hématite est complète, alors la quantité de fer en excès par rapport à la dissolution du ferrite de nickel correspond à la quantité d'hématite dissoute et est constante. Or d'après le Tableau IV-3, cette quantité n'est pas constante. La dissolution de l'hématite contenue dans l'oxyde de départ n'est donc pas la seule réaction supplémentaire intervenant dans l'équilibre.

Tableau IV-3 : Calcul de l'excès de fer par rapport à la dissolution du ferrite de nickel

Température (°C)	pH _{mesuré}	[Ni ²⁺] (mol.kg ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mol.kg ⁻¹)	[Fe _{tot}] (mol.kg ⁻¹)	[Fe _{tot}] - 2*[Ni ²⁺] (mol.kg ⁻¹)
204,0	4,04	1,05.10 ⁻⁴			
204,0	4,36	1,86.10 ⁻⁴	8,13.10 ⁻⁴	8,45.10 ⁻⁴	4,69.10 ⁻⁴
204,0	4,33	2,34.10 ⁻⁴	7,76.10 ⁻⁴	8,13.10 ⁻⁴	3,30.10 ⁻⁴
204,0	4,23	2,69.10 ⁻⁴	7,41.10 ⁻⁴	7,71.10 ⁻⁴	2,20.10 ⁻⁴
151,7	4,72	2,82.10 ⁻⁴	7,59.10 ⁻⁴	8,15.10 ⁻⁴	2,47.10 ⁻⁴
151,7	4,65	2,69.10 ⁻⁴	7,94.10 ⁻⁴	8,53.10 ⁻⁴	3,02.10 ⁻⁴
151,7	4,57	2,63.10 ⁻⁴	8,51.10 ⁻⁴	8,98.10 ⁻⁴	3,73.10 ⁻⁴
100,6	5,25	2,69.10 ⁻⁴	9,12.10 ⁻⁴	9,85.10 ⁻⁴	4,38.10 ⁻⁴

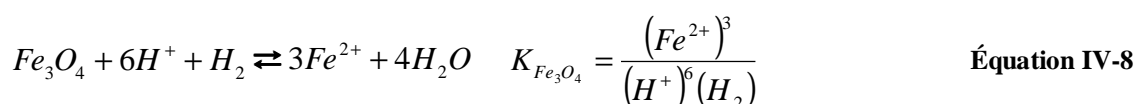
- Réactions envisagées

Dans les paragraphes suivants, nous avons considéré que l'équilibre chimique est imposé par une ou plusieurs réactions de dissolution. Ces équilibres permettent de déterminer des quantités qui peuvent ainsi être comparées aux constantes thermodynamiques des réactions associées. Les équilibres considérés dans le cadre de ces hypothèses sont : 1) la dissolution du ferrite de nickel et de l'hématite 2) la dissolution du ferrite de nickel et de la magnétite 3) la dissolution de l'oxyde de nickel.

1) Si la composition du système à l'équilibre chimique est imposée par la dissolution du ferrite de nickel et de l'hématite, alors les valeurs de leurs constantes de réaction sont fixées. Le rapport de l'activité du nickel sur le carré de l'activité des protons est alors égal au rapport des constantes de réaction des deux oxydes.

$$\frac{K_{NiFe_2O_4}^{red}}{K_{Fe_2O_3}} = \frac{(Ni^{2+})}{(H^+)^2} \quad \text{Équation IV-7}$$

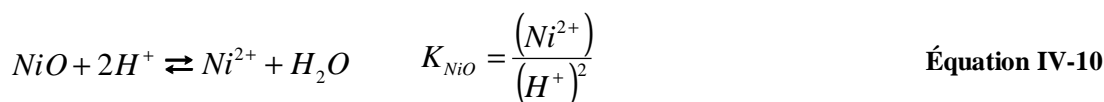
2) La réaction de dissolution de la magnétite en milieu acide et réducteur et sa constante thermodynamique associée sont décrites par l'équation suivante :



Si la composition du système à l'équilibre chimique est imposée par la dissolution du ferrite de nickel et de la magnétite, alors les valeurs de leurs constantes de réaction sont fixées. Le rapport de la concentration de nickel sur la concentration de fer est alors égal au rapport des constantes de réaction des deux oxydes.

$$\frac{K_{NiFe_2O_4}^{red}}{K_{Fe_3O_4}} = \frac{(Ni^{2+})}{(Fe^{2+})} \quad \text{Équation IV-9}$$

3) La réaction de dissolution de l'oxyde de nickel en milieu acide et sa constante thermodynamique associée sont décrites par l'équation suivante :



- Comparaison équilibre expérimental / MULTEQ

Le rapport des produits de solubilité du ferrite de nickel et de l'hématite ou de la magnétite, et la constante de dissolution de l'oxyde de nickel peuvent être calculés à partir de la base de données MULTEQ. Le ferrite de nickel a été introduit dans la base de données à partir des données de la magnétite, de l'hydrogène de l'oxyde de nickel et de l'eau, suivant les modalités décrites par Hussey et al. (2008). Cependant, ces constantes s'expriment en fonction de l'activité des espèces chimiques. Afin de relier ces constantes aux concentrations mesurées expérimentalement, il faut donc appliquer un modèle de correction d'activité. Le coefficient d'activité γ_i d'une espèce chimique i est défini par la relation suivante où a_i représente l'activité de l'espèce i et m_i sa molalité.

$$a_i = \gamma_i m_i \quad \text{Équation IV-11}$$

Pour les espèces ioniques, le modèle de correction d'activité utilisé par MULTEQ (EPRI, 1992) se base sur l'approximation de Messner et Lindsay (Lindsay, 1989) dans lequel les espèces ioniques de même charge ont toutes le même coefficient d'activité. Le coefficient d'activité des espèces monochargées est calculé à partir d'une fonction de la température et de la force ionique de la solution. L'équation est basée sur le comportement du coefficient d'activité de NaCl à haute température. Pour les espèces de charge supérieure à 1, le coefficient d'activité est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\gamma_i = \gamma_{\pm}^{z_i^2} \quad \text{Équation IV-12}$$

Il est donc possible de calculer les rapports des activités définis par les Équations IV-7 et IV-10 à partir des concentrations expérimentales de Fe^{2+} et Ni^{2+} , et avec la concentration de protons associée au pH déterminé par les électrodes. Dans le cas de l'Équation IV-7, les ions de même charge ont le même coefficient d'activité, le rapport des activités de Ni^{2+} sur Fe^{2+} est donc égal au rapport des concentrations. Pour l'Équation IV-10, une adaptation doit être effectuée afin de comparer le rapport des concentrations au rapport des produits de solubilité.

$$\frac{(\text{Ni}^{2+})}{(\text{H}^+)^2} = \frac{\gamma_{\pm}^2 [\text{Ni}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} \quad \text{Équation IV-13}$$

Le Tableau IV-4 présente les produits de solubilité et le coefficient d'activité calculés par MULTEQ dans nos conditions expérimentales. Ces valeurs seront ensuite utilisées afin d'être comparées aux rapports de concentrations expérimentaux.

Tableau IV-4 : Produits de solubilité théoriques et coefficient d'activité calculés à partir de la base de données MULTEQ (EPRI, 2009b)

Température (°C)	$\log K_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}^{\text{red}}$	$\log K_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$\log K_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$\log K_{\text{NiO}}$	γ_{\pm}
204,0	15,34	15,71	12,43	5,28	0,64
151,7	19,49	19,67	15,37	6,75	0,70
100,6	24,85	24,78	19,13	8,58	0,74

Les résultats des calculs des rapports des produits de solubilité et des rapports de concentrations sont présentés dans le Tableau IV-5. A 200 °C et à 150 °C, la composition de la solution est relativement proche d'un équilibre avec NiO, mais également avec un mélange $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$, en supposant que la dissolution de la magnétite impose la concentration de fer dans la solution. A 100 °C, on est proche de l'équilibre avec $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Tableau IV-5 : Comparaison de rapports expérimentaux et de constantes thermodynamiques théoriques calculées avec la base de données MULTEQ

Température (°C)	$\log\left(\frac{[Ni^{2+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$	$\log \frac{K_{NiFe_2O_4}^{red}}{K_{Fe_3O_4}}$	$\log\left(\frac{\gamma_{\pm 1}^2 [Ni^{2+}]}{[H^+]^2}\right)$	$\log \frac{K_{NiFe_2O_4}^{red}}{K_{Fe_2O_3}}$	$\log K_{NiO}$
204,0	-0,64	-0,31	4,42	4,02	5,28
204,0	-0,52	-0,31	4,66	4,02	5,28
204,0	-0,44	-0,31	4,51	4,02	5,28
151,7	-0,43	-0,12	5,58	5,35	6,75
151,7	-0,47	-0,12	5,41	5,35	6,75
151,7	-0,51	-0,12	5,24	5,35	6,75
100,6	-0,53	0,09	6,66	7,07	8,58

Même si la fugacité de l'hydrogène n'est pas mesurée dans cet essai, elle était probablement proche de celle correspondant à l'équilibre entre le Fe(II) dissous et la magnétite ou l'hématite. Moyennant cette hypothèse, l'équilibre chimique est relativement bien décrit par la solubilité de $NiFe_2O_4$ issue de la base de données MULTEQ.

IV.4) Concentrations en Fe(III)

L'hydrogène dissous pousse à réduire par un équilibre redox les ions ferriques. Les concentrations de Fe(III) lors de notre essai, estimées par la différence entre Fe(II) et Fe total, ne sont pas significatives mais présentent systématiquement des valeurs positives pouvant laisser supposer la présence de Fe(III) en quantité non négligeable. Otake et al. (2010) ont postulé la présence, en milieu réducteur, de concentrations élevées de Fe(III) sous la forme d'un complexe métastable de $Fe(OH)_3$ pour expliquer une dépendance de la concentration en fer total au pH en présence d'hématite plus faible qu'attendu pour des ions Fe^{2+} . Si l'on suppose que l'équilibre redox entre Fe(II) et Fe(III) est atteint, les concentrations mesurées de Fe(III) peuvent s'expliquer par la formation d'un complexe qui stabilise le Fe(III) et empêche sa réduction par l'hydrogène dissous. Dans la gamme de température et de pH considérée, les complexes susceptibles de se former sont les hydroxo-complexes $Fe(OH)_2^+$ et $Fe(OH)_3$ ou à partir des ions chlorure $FeCl^{2+}$ ou $FeCl_2^+$. Or cette hypothèse n'est pas cohérente avec les résultats expérimentaux décrits dans la littérature. Dans leurs travaux, Stefansson et Seward (2008) ont constaté une précipitation totale du Fe(III) pour une solution de pH supérieur à 3 avec des concentrations de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$ dès que la température dépassait 100 °C. Cette concentration de Fe(III) pourrait aussi être expliquée par l'oxydation d'une fraction des ions ferreux par l'oxygène, dissous dans l'acide chlorhydrique, lors du prélèvement.

V Conclusions

La solubilité du ferrite de nickel NiFe_2O_4 , synthétisé expérimentalement dans le Chapitre 3, a été mesurée en pH acide entre 100 et 200 °C à l'aide d'une cellule potentiométrique à électrodes à hydrogène. Les concentrations mesurées montrent une dissolution incongruente du ferrite de nickel avec un excès de fer. La concentration de Fe(III), estimée par la différence entre le Fe(II) et le fer total, est de l'ordre de l'incertitude de mesure.

Le ferrite de nickel étudié contient des traces d'hématite n'ayant pas réagi. L'excès de fer peut, en partie, être expliqué par la dissolution de cette hématite. Cependant, d'autres réactions influencent l'équilibre chimique. Les produits de solubilité théoriques du ferrite de nickel NiFe_2O_4 , de l'hématite Fe_2O_3 , de la magnétite Fe_3O_4 et de l'oxyde de nickel NiO ont été calculés à l'aide du logiciel MULTEQ. Ces constantes ont ensuite été comparées à différents rapports de concentrations expérimentaux. La composition de la solution semble indiquer que l'équilibre chimique est imposé par la dissolution d'un mélange de ces différents oxydes. Cependant, les points expérimentaux sont trop peu nombreux pour conclure sur les mécanismes de cet équilibre.

CHAPITRE 5

CINETIQUE DE DISSOLUTION DE L'OXYDE DE NICKEL

I Introduction

Le nickel, relâché par la corrosion des tubes du générateur de vapeur en Inconel, génère sous l'effet du rayonnement ionisant des quantités non négligeables de ^{58}Co . Entraînés par la circulation du fluide, les produits de corrosion, activés ou non, circulent dans l'ensemble du circuit primaire sous forme ionique ou solide (particules). En régime de fonctionnement normal, la température élevée et le milieu réducteur limitent à la fois la formation, le relâchement, et la (re)déposition des produits de corrosion. Cependant, lors des régimes transitoires d'arrêt de tranche et de redémarrage, la modification du conditionnement chimique et de la température entraîne un risque important de contamination du circuit primaire. Afin de déterminer les conditions optimales pour limiter cette contamination, il est nécessaire de connaître les propriétés physico-chimiques des espèces qui constituent ces produits de corrosion, notamment l'oxyde de nickel.

Plusieurs études ont déjà été consacrées à la détermination des propriétés de dissolution de l'oxyde de nickel. Sa solubilité a été mesurée dans une large gamme de température par Tremaine et Leblanc (1980b), Ziemniak et Goyette (2004) et plus récemment par Palmer et al. (2011). La cinétique de dissolution du NiO a été mesurée par Nii (1970), Jones et al. (1977), Ludwig et Casey (1996) et Pichugina et al. (2002). Cependant, ces mesures cinétiques ont principalement été réalisées à 25 °C et dans des conditions expérimentales (solution d'essai, préparation de l'oxyde) peu comparables.

Il nous est donc apparu primordial de mesurer la cinétique de dissolution de NiO dans une large gamme de température et en fonction du pH de la solution réactive. La difficulté majeure de ces mesures provient du fait que cet oxyde est peu soluble et que sa dissolution est très lente. Du fait des limitations expérimentales (limites des techniques d'analyse du nickel dissous, gamme de débit des pompes de chromatographie) ces essais ont été réalisés dans une gamme restreinte de pH (pH 3 à 5). Deux types d'expériences ont été conduites : des essais jusqu'à 130 °C dans un réacteur à circulation de type « mixed flow » et des essais à température ambiante selon la méthode du pH stationnaire. Afin d'interpréter les résultats de ces expériences, nous avons caractérisé les propriétés de surface de l'oxyde de nickel en déterminant son point de charge nulle par mesure du potentiel zêta.

Ce chapitre présente tout d'abord un rappel sur la dissolution des oxydes. Puis, les dispositifs expérimentaux ainsi que les résultats obtenus lors des diverses expériences sont exposés. Enfin, ces résultats sont analysés afin de décrire la vitesse de dissolution de l'oxyde de nickel en fonction du pH et de la température.

II Approche théorique de la dissolution des oxydes

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une phase aqueuse, la réactivité de sa surface se traduit par deux phénomènes principaux : la dissolution qui correspond à un transfert en solution des constituants du solide et la sorption qui correspond à un transfert des espèces en solution sur la surface du solide. Dans les sous-chapitres suivants nous rappellerons la théorie et les lois qui définissent la dissolution d'un oxyde en milieu aqueux.

II.1) Réactivité à l'interface solide/liquide

- Hydratation et réactivité de la surface

Deux points essentiels caractérisent la surface des particules d'oxydes métalliques en solution et dominant leurs propriétés physico-chimiques. 1) La surface est fortement hydratée 2) Cette hydratation crée des groupes fonctionnels qui sont à l'origine de la charge électrique de cette surface. La dissolution de l'oxyde se traduit par le détachement de ces groupes fonctionnels.

En l'absence d'eau, la surface d'un oxyde métallique est caractérisée par la présence d'atomes métalliques de faible coordinence impliquant une acidité de Lewis. Lorsqu'elle est hydratée, les molécules d'eau se combinent avec ces sites métalliques pour créer des groupements hydroxyles $\equiv\text{Me}-\text{OH}$ qui forment une monocouche plus ou moins complète (étape 1 de la Figure V-1). Ces groupements sont facilement ionisables et peuvent se protoner ou se déprotoner créant ainsi une charge de surface (étape 2 de la Figure V-1). Cette charge dépend du degré d'ionisation des groupements $\equiv\text{Me}-\text{OH}$ qui peuvent par réaction acide-base prendre une charge positive, négative ou neutre suivant la nature de l'oxyde, la composition, le pH et la force ionique de la solution.

Les groupements hydroxyles sont amenés à créer des complexes qui vont se détacher de la surface puis passer en solution. Les complexes les plus fortement liés aux atomes métalliques de la surface, avec perte partielle ou totale de leur sphère d'hydratation, sont appelés complexes de sphère interne. Les complexes liés à la surface par des forces électrostatiques sont appelés complexes de sphère externe. Enfin, les complexes totalement hydratés se détachent de la surface formant ainsi une couche diffuse. Ce phénomène est illustré dans la Figure V-2.

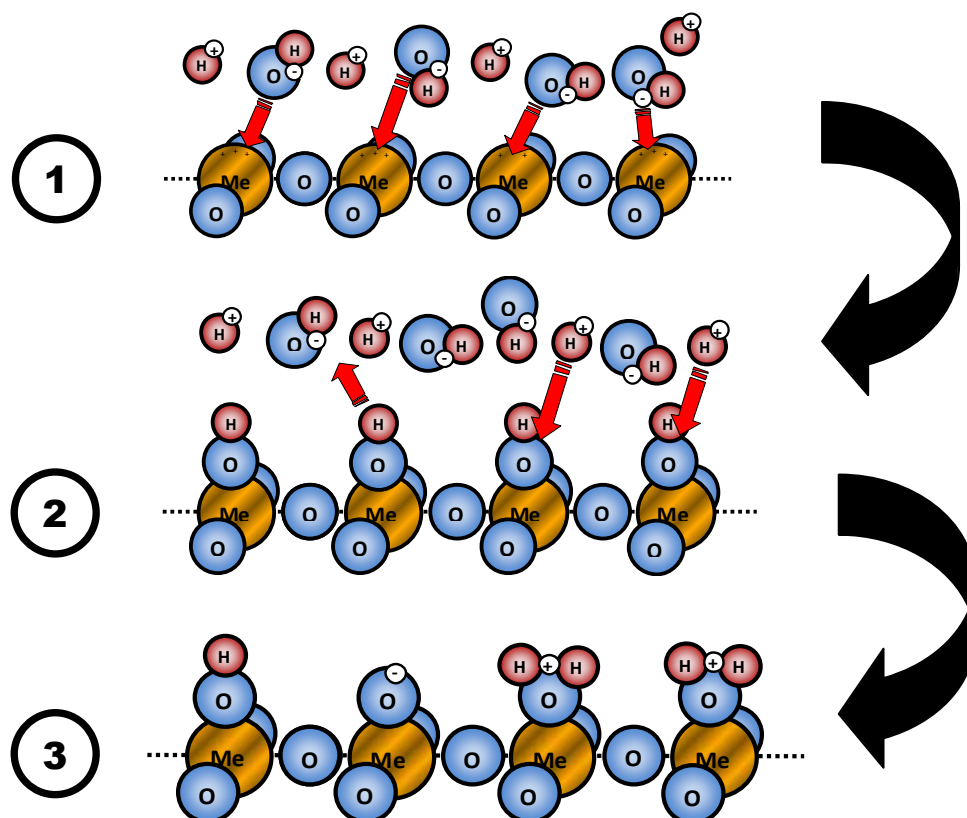


Figure V-1 : Représentation schématique de l'hydratation de la surface d'un oxyde et de l'apparition de la charge de surface

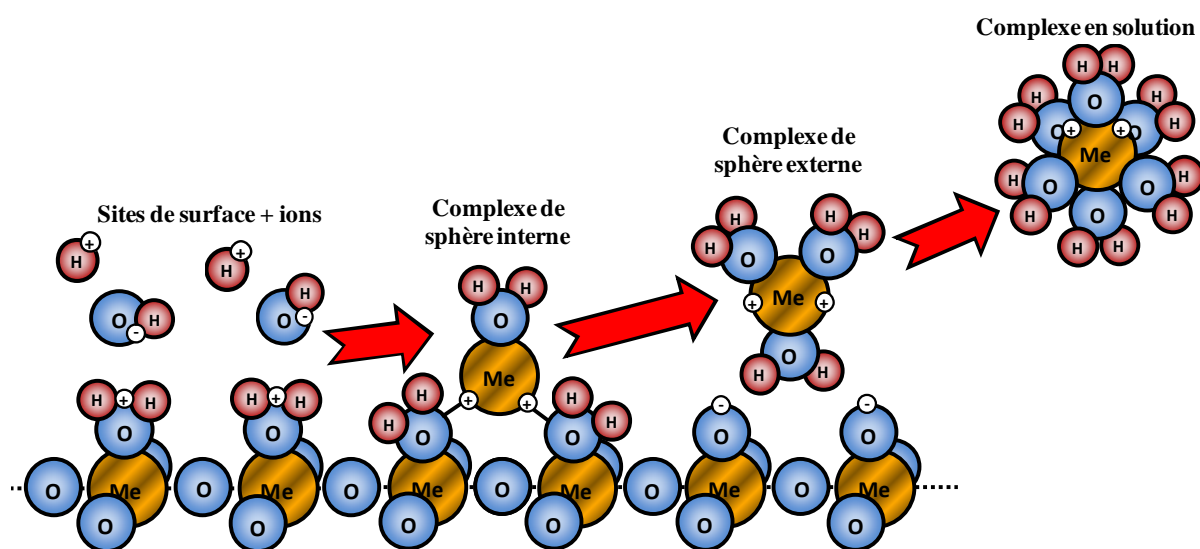


Figure V-2 : Illustration du mécanisme de détachement des atomes métalliques de la surface d'un oxyde en milieu aqueux (la position, les charges électroniques et le nombre de molécules d'hydrogène et d'oxygène ont été choisis arbitrairement)

- Point de charge nulle

Le point de charge nulle (Point of Zero Charge ou PZC) correspond au pH pour lequel la charge moyenne de surface est nulle, c'est à dire le pH pour lequel le bilan des protons captés et relâchés par les groupements fonctionnels de la surface est nul sans pour autant que la charge de surface soit nécessairement nulle. Ce point peut aussi être appelé PZNPC (Point of Zero Net Proton Charge). Il est généralement déterminé par titrage acido-basique à différentes forces ioniques. Les courbes ainsi obtenues montrent toutes une charge nulle (et donc un point commun d'intersection) pour le même pH appelé pH_{PZC} . Le PZC peut ne pas correspondre à une charge nulle, soit à cause d'une charge initiale, soit à cause de sorptions spécifiques d'espèces autres que des protons. Les méthodes électrocinétiques permettent de déterminer le point isoélectrique (PIE) qui correspond au pH pour lequel la mobilité électrophorétique, μ_e , est nulle. Le point isoélectrique est obtenu expérimentalement par la mesure du potentiel zêta ζ (dont la définition est donnée dans les paragraphes suivants) en fonction du pH. Lorsque le potentiel zêta est nul, le pH de la solution est appelé pH_{PIE} . Le point isoélectrique (PIE) et le point de charge nulle (PZC) sont deux grandeurs différentes et ne doivent pas être confondues bien qu'elles soient numériquement égales dans la grande majorité des cas en particulier en l'absence d'espèces spécifiques adsorbées et de charge initiale à la surface de l'oxyde.

II.2) Aspect cinétique de la dissolution

D'après la théorie de l'état transitoire (Eyring, 1935), les espèces présentes à l'interface liquide-minéral sont les précurseurs chimiques du complexe activé amené à se détacher et à passer en solution. Le précurseur possède la même stœchiométrie que le complexe et sa concentration est proportionnelle à celle du complexe activé (Wieland et al., 1988). Plusieurs hypothèses sont postulées: 1) la sorption des réactifs est rapide 2) le détachement des atomes de métal du réseau cristallographique, c'est-à-dire la rupture des liaisons métal-oxygène, est l'étape cinétiquement limitante dans la réaction de dissolution et 3) on néglige la réaction entre les molécules d'eau et les sites de surface de charge neutre $\{ \equiv MeOH \}$ dans la mesure où l'activité de l'eau est constante pendant la réaction.

La dissolution d'un oxyde peut alors être définie par trois réactions parallèles : l'attachement ou le détachement d'un proton sur un groupement hydroxyle, et la création d'un complexe avec le ligand de la solution. Ces réactions sont décrites par les lois de vitesse suivantes (Furrer et Stumm, 1986):

$$r_{+,H} = k_H \{ \equiv Me - OH_2^+ \}^{n_H} \quad \text{Équation V-1}$$

$$r_{+,OH} = k_{OH} \{ \equiv Me - O^- \}^{n_{OH}} \quad \text{Équation V-2}$$

$$r_{+,L} = k_L \{ \equiv Me - L \}^{n_L} \quad \text{Équation V-3}$$

où les k_i sont les constantes de réaction, $\{ \equiv Me - OH_2^+ \}$, $\{ \equiv Me - O^- \}$ et $\{ \equiv Me - L \}$ représentent les concentrations en complexes de surface contrôlant les réactions promues respectivement par les protons H^+ , les ions hydroxydes OH^- , et le ligand L ; n_H et n_{OH} et n_L sont les ordres de la réaction au regard de ces même complexes.

En l'absence de ligand fort, et en milieu acide, les concentrations en sites déprotonés et en complexes de surface créés par le ligand peuvent être négligées par rapport à la concentration en sites protonés. La loi de vitesse de la réaction de dissolution se résume alors à :

$$r_+ = k_H \{ \equiv Me - OH_2^+ \}^{n_H} \quad \text{Équation V-4}$$

L'ordre de la réaction de dissolution par rapport aux protons, en milieu acide, est a souvent été supposé égal à la valence du cation métallique (Guy et Schott, 1989 ; Stumm, 1992; Ludwig et Casey, 1996; Pokrovsky et Schott, 2000, 2004).

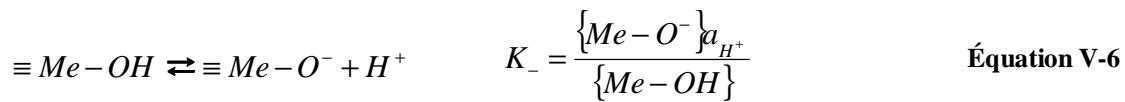
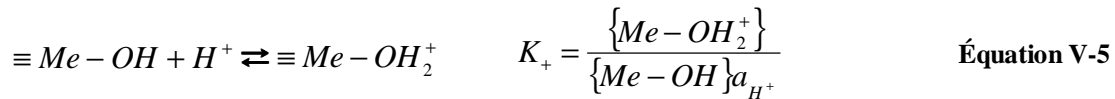
II.3) Modélisation de la charge de surface

La vitesse de dissolution d'un oxyde s'écrit donc comme le produit d'une constante cinétique (indépendante du pH) et d'une concentration de sites de surface. L'hypothèse selon laquelle l'ordre de la réaction par rapport aux protons est égal à la valence du cation métallique sera vérifiée en appliquant la loi de vitesse à nos résultats expérimentaux. En premier lieu, il est nécessaire de pouvoir calculer la concentration en sites protonés à la surface du solide. Pour cela, différents modèles ont été développés. Les modèles les plus simples sont les modèles 2pK monosite (Stumm et al., 1970) et 1pK monosite (Bolt et van Riemsdijk, 1982) ; le plus élaboré est le modèle 1pK multi-sites aussi appelé MUSIC (Hiemstra et al., 1989).

- Modèle 2pK monosite

Le modèle 2 pK monosite est un modèle basé sur l'hypothèse que les groupements fonctionnels hydroxyle (-OH) sont d'un seul type et qu'ils sont des sites amphotères. Ils peuvent se trouver sous une des trois formes : protoné $\equiv\text{Me}-\text{OH}_2^+$, déprotoné $\equiv\text{Me}-\text{O}^-$, ou neutre $\equiv\text{Me}-\text{OH}$ (où Me représente l'atome métallique de l'oxyde).

On suppose que les réactions acide-base sont réversibles. Les constantes d'équilibre de ces réactions sont données par la loi d'action de masse.



où K_+ et K_- représentent les constantes d'équilibre des réactions acide-base, K_+ étant la constante de protonation et K_- la constante de déprotonation. Les termes entre accolades représentent les concentrations des sites de surface et a_{H^+} l'activité des protons aqueux à proximité de l'interface solide/liquide.

Si l'on considère que tous les sites de surface ont une charge positive, négative ou neutre et en l'absence d'espèces adsorbées, le potentiel électrique, ψ_0 , de cette surface est égal au bilan des concentrations des espèces chargées :

$$\psi_0 = \{\equiv\text{Me}-\text{OH}_2^+\} - \{\equiv\text{Me}-\text{O}^-\} \quad \text{Équation V-7}$$

Au point de charge nulle (PZC), les concentrations en sites de surface chargés positivement et négativement sont égales (Hunter, 2001), le potentiel électrique est donc nul et par réarrangement des équations de définition des constantes de réaction, on obtient l'Équation V-8 qui permet de lier le pH du point de charge nulle aux constantes thermodynamiques des réactions de protonation et de déprotonation :

$$\text{pH}_{\text{PZC}} = \frac{1}{2}(\text{p}K_+ + \text{p}K_-) \quad \text{Équation V-8}$$

- Modele 1pK multisites

Le modèle 1pK multisites, aussi appelé modèle MUSIC (MUlTiSite Complexation) permet de prendre en compte les hétérogénéités du solide (Hiemstra et al., 1989). Le principe de ce modèle est de considérer que la réactivité dépend de la coordination des atomes métalliques et des oxygènes de surface. Différents sites de surface peuvent ainsi être définis en fonction de la configuration cristallographique des atomes et ces sites possèdent chacun un caractère acido-basique différent.

Cette théorie est basée sur le concept de Pauling. Dans un cristal ionique, le principe de neutralité électrique impose que la charge d'un cation soit compensée par la charge des anions voisins. Dans un oxyde métallique, la charge du cation métallique est répartie sur les différents atomes oxygènes qui l'entourent. La distribution de cette charge est appelée valence de liaison et est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$v = \frac{z}{M} \quad \text{Équation V-9}$$

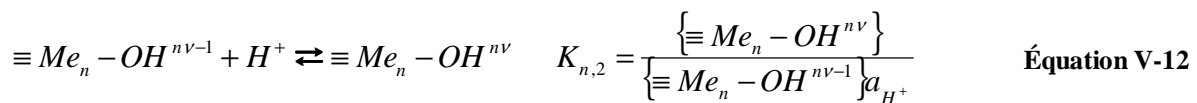
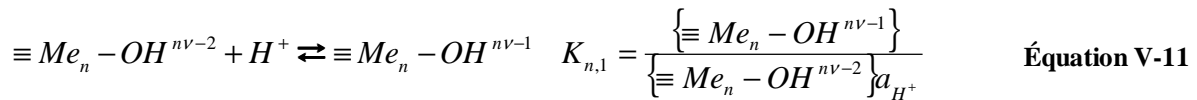
avec z la valence du cation métallique et M sa coordinence.

Dans le cas des atomes d'oxygène de surface, la compensation de leur charge négative par les cations métalliques n'est pas complète et ils possèdent une charge formelle partielle δ définie par :

$$\delta = nv - p \quad \text{Équation V-10}$$

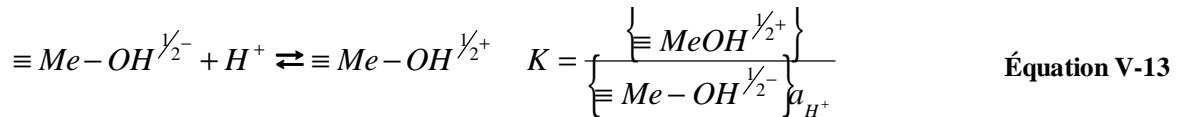
avec n le nombre de cations liés à l'atome d'oxygène et p son nombre de protons.

La protonation des groupements fonctionnels de surface intervient alors selon les équations suivantes :



- Modèle 1pK monosite

Le modèle 1pK monosite est un cas particulier du modèle MUSIC. Le principe de ce modèle est de considérer que l'oxyde est constitué d'une seule phase cristallographique et d'un seul type de site de surface. Ce modèle tient compte de la valence et de la coordinence de l'ion métallique par l'utilisation de charges fractionnaires. Dans le cas d'un groupement hydroxyle mono-coordiné, la réaction de protonation et sa constante thermodynamique s'écrivent de la manière suivante :



Comme nous l'avons vu pour le modèle 2pK monosite, au point de charge nulle (PZC), les concentrations en sites chargés positivement $\left\{ \equiv Me-OH^{\frac{1}{2}+} \right\}$ et négativement $\left\{ \equiv Me-OH^{\frac{1}{2}-} \right\}$ sont égales, le potentiel de surface est donc nul. En simplifiant la constante de réaction, on obtient alors l'expression suivante :

$$K = \frac{1}{a_{H^+}^{PZC}} = 10^{pH_{PZC}} \quad \text{Équation V-14}$$

II.4) Interface solide/liquide : Modélisation du potentiel électrostatique

La composition de la phase liquide au voisinage de la surface du solide est différente de celle dans le reste de la solution. En effet, la charge de surface induit des phénomènes électrostatiques qui modifient localement la composition du liquide. Les ions possédant une charge opposée à celle de la surface (contre-ions) sont attirés tandis que les ions de même charge (co-ions) sont repoussés, donnant naissance à une double couche électrique. L'évolution de la composition de la solution à l'interface induit, à son tour, la modification des propriétés physico-chimiques de cette même surface. La modélisation de la charge de surface implique donc la prise en compte d'une correction qui dépend du potentiel électrostatique de la surface. Il n'existe pas de méthode directe pour calculer ce potentiel, cependant différents modèles de distribution des ions à l'interface solide/liquide ont été développés.

- Modèle de Helmholtz (Constant Capacitance Model)

Le modèle à capacitance constante (CCM) a été développé par Helmholtz à la fin du XIX^{ème} siècle. La double couche, dont la structure est représentée dans la Figure V-3, est considérée comme un condensateur plan. Les contre-ions forment une couche à une distance d de la surface du solide. Afin de respecter l'électroneutralité, cette couche possède une charge (σ_d) opposée à celle de la surface (σ_0). Ce modèle est généralement utilisé pour la description de la surface d'un solide en contact avec une solution de force ionique élevée.

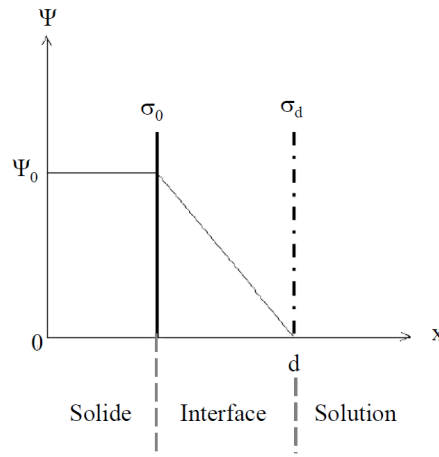


Figure V-3 : Structure de l'interface solide/liquide du modèle CCM
(σ : charge, ψ : potentiel, x : distance à la surface) (Hunter, 1981, 2001)

Le potentiel et la charge de surface sont reliés par l'équation suivante :

$$\sigma_0 = C\psi_0 \quad \text{Équation V-15}$$

avec C la capacitance de la couche électrique exprimée en F.m^{-2} et indépendante du pH et de la température.

En considérant que le rayon de courbure de la surface du solide est largement supérieur à l'épaisseur de la double couche, la capacitance peut être définie de la manière suivante :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad \text{Équation V-16}$$

où ϵ_0 représente la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative du milieu et d l'épaisseur de la double couche. La capacitance est un paramètre conditionnel qui dépend de la nature et de la force ionique de l'électrolyte. Sa mesure expérimentale est complexe du fait de la faible conductivité des oxydes. Sa valeur est généralement ajustée à partir de données expérimentales de titration.

- Modèle de Gouy et Chapman (Diffuse Layer Model)

La limitation principale du modèle à capacitance constante vient du fait qu'il considère que les contre-ions forment une couche fixe et qu'il ne prend donc pas en compte l'effet de la température sur la charge de surface. Afin de représenter l'influence de l'agitation thermique, Gouy et Chapman ont établi un modèle selon lequel les ions situés à l'interface formeraient une couche diffuse (DLM) riche en contre-ions près de la surface et qui s'appauvrit de manière exponentielle quand la distance à la surface augmente. Ce modèle est représenté sur la Figure V-4.

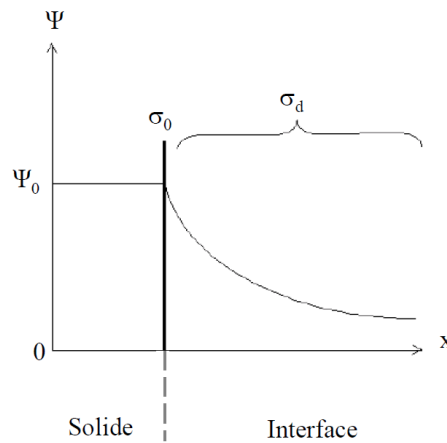


Figure V-4 : Structure de l'interface solide/liquide du modèle DLM
(σ : charge, ψ : potentiel, x : distance à la surface) (Hunter, 1981, 2001)

La charge de la surface est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\sigma_0 = (8RT\epsilon_0\epsilon I)^{1/2} \sinh\left[\frac{ZF\psi_0}{2RT}\right] \quad \text{Équation V-17}$$

où ϵ représente la constante diélectrique de l'eau (78,5 à 25 °C), Z la charge des ions de la solution, F la constante de Faraday (96495 C.m⁻²) et I la force ionique de la solution (en mol.m⁻³). L'inverse de l'épaisseur de la couche diffuse (κ en m⁻¹), aussi appelé paramètre de Debye-Hückel, est défini par la relation suivante :

$$\kappa = \left[\frac{2Z^2 F^2 I}{\epsilon \epsilon_0 RT} \right]^{1/2} \quad \text{Équation V-18}$$

Ce modèle prend en compte l'effet de la température et permet de calculer l'évolution du potentiel électrostatique sans ajustement par rapport aux données expérimentales. Cependant, il ne tient pas compte de l'effet de la taille des ions qui limite leur accumulation au voisinage de la surface et empêche leur approche pour une distance inférieure à celle de leur rayon.

- Modèle de Stern (Basic Stern Model)

Afin de prendre en compte l'effet de la taille des ions, le modèle de Stern (BSM) combine les modèles de Helmholtz et de Gouy et Chapman. Une première couche appelée plan de Stern, située à une distance β de la surface, limite l'approche des contre-ions de manière similaire au modèle à capacitance constante. La charge de cette couche est notée σ_β . Au-delà de cette couche, les ions sont répartis dans une couche diffuse de charge σ_d , conformément au modèle de Gouy et Chapman. La structure de la double couche est présentée dans la Figure V-5. Afin de respecter l'électroneutralité, la somme des charges σ_d et σ_β des deux couches successives compense la charge σ_0 de la surface.

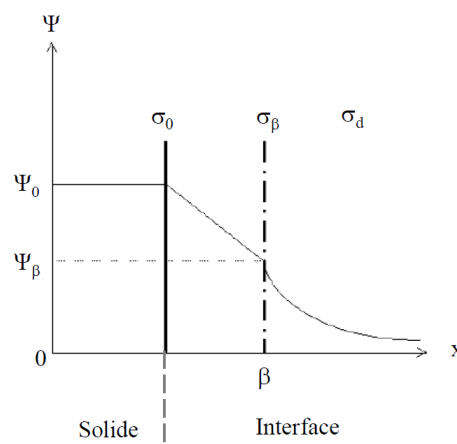


Figure V-5 : Structure de l'interface solide/liquide du modèle BSM (σ : charge, ψ : potentiel, x : distance à la surface, β : distance du plan de Stern à la surface) (Hunter, 1981, 2001)

- Model de Graham (Triple Layer Model)

Graham propose un modèle (TLM) où la couche diffuse est décalée par rapport au plan de Stern. Ayant une affinité avec la surface, les ions se placent au plan interne d'Helmholtz, PIH (ou plan de Stern), situé à une distance β de la surface. La couche diffuse commence au plan externe d'Helmholtz, PEH, situé à une distance d de la surface comme représenté dans la Figure V-6.

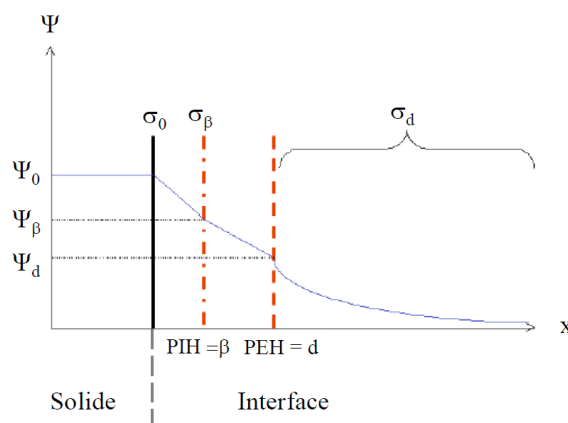


Figure V-6 : Structure de l'interface du modèle TLM (σ : charge, ψ : potentiel, x : distance à la surface, β : distance du plan interne de Helmholtz à la surface, d : distance du plan externe de Helmholtz à la surface) (Hunter, 1981, 2001)

La première couche permet de représenter les ions adsorbés sous forme de complexes de sphère interne, c'est à dire fortement liés avec la surface. La seconde couche représente les ions adsorbés sous forme de complexes de sphère externe. Au-delà du plan externe, le potentiel décroît suivant les propriétés d'une couche diffuse.

- Potentiel zêta

Lorsqu'un liquide et les particules qu'il contient sont en mouvement relatif, les contre-ions entourant les particules vont aussi se déplacer. Les contre-ions les plus fortement liés sont entraînés par le mouvement des particules. Le liquide autour de la particule circule donc à la même vitesse que la particule. Au delà d'une certaine distance, les forces électrostatiques ne sont pas suffisantes pour préserver la liaison entre la particule et les ions. Les contre-ions sont entraînés par le mouvement de la solution. La frontière qui délimite les parties mobiles et immobiles du liquide est appelée plan de cisaillement. Le plan de cisaillement découpe l'interface en deux zones. L'accumulation des contre-ions pour compenser la charge de la surface fait que l'électroneutralité n'est pas respectée dans chacune des zones, bien qu'elle soit respectée sur l'ensemble de l'interface. Lors du déplacement des particules, ceci donne naissance à une différence de potentiel entre le plan de cisaillement et la solution, appelée potentiel zêta, ζ .

La position du plan de cisaillement dépend des propriétés physico-chimiques du système, notamment de la force ionique de la solution. Les travaux d'Hunter (2001) ont montré que le plan de cisaillement est situé à quelques nanomètres du plan externe de Helmholtz et qu'ils peuvent donc être confondus pour des forces ioniques inférieures à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le potentiel ψ_d du plan externe de Helmholtz est alors égal au potentiel zêta ζ . De plus, cette étude a aussi montré que, dans ces conditions, la charge du plan interne de Helmholtz ψ_β est négligeable. L'électroneutralité impose donc que le potentiel de la surface ψ_0 est égal au potentiel zêta ζ .

Les phénomènes électrocinétiques sont des processus irréversibles, dans lesquels une force électrique induit un flux mécanique (ou inversement), tangentiellement à la surface chargée. Le potentiel zêta est calculé à partir de coefficients qui relient les forces électriques aux flux qui en découlent (Kosmulski-2009). Différentes méthodes peuvent être utilisées pour déterminer le potentiel zêta :

- Electrophorèse : Le potentiel zêta est calculé à partir de la mobilité électrophorétique, c'est-à-dire à partir de la vitesse des particules en mouvement dans un champ électrique connu. Cette méthode est généralement utilisée pour des particules fines en suspension.
- Electro-osmose : La phase solide est fixe et un flux électrique est induit par la mise en mouvement du fluide. Cette méthode est adaptée aux grosses particules sédimentant rapidement.
- Mesure par potentiel d'écoulement : La phase solide est fixe et le liquide en mouvement en contact avec le matériau crée un champ électrique. La différence de potentiel, entre les points d'entrée et de sortie du fluide, au niveau du solide est mesurée.
- Potentiel de sédimentation : Le potentiel est mesuré à deux hauteurs différentes dans une solution lors de la décantation de particules par gravité.
- Méthode électro-acoustique : Les méthodes précédentes supposent que le phénomène est indépendant du temps. Dans cette méthode, on mesure les vibrations, variables et périodiques dans le temps, générées par un champ électrique alternatif sur les colloïdes et sur les ions de l'électrolyte support.

Les modèles de charge de surface et de distribution des ions à l'interface solide/liquide explicités précédemment permettent donc de calculer les concentrations des différents sites de surface en fonction des conditions expérimentales. Les paramètres de ces modèles dépendent des propriétés de la solution et des caractéristiques de surface de l'oxyde étudié. Entre autres, le point de charge nulle peut être déterminé expérimentalement par la mesure du potentiel zêta. Le calcul de la concentration en sites protonés permettra alors d'appliquer un modèle cinétique (Équation V-4) aux résultats des expériences de mesure de la vitesse de dissolution du NiO en milieu acide. Ces expériences sont présentées dans le sous-chapitre suivant.

III Dispositif expérimental

III.1) Réacteur à circulation de type « mixed-flow »

- Protocole expérimental

Les essais de dissolution de l'oxyde de nickel ont été réalisés dans un réacteur Parr Instrument Company (4561) en Titane (grade 3) de 300 mL. Le dispositif expérimental, dont la photographie est présentée en Figure V-7, est décrit schématiquement dans la Figure V-8 et est similaire aux dispositifs utilisés par Gautier et al. pour l'étude de la cinétique de dissolution du quartz (2001).



Figure V-7 : Dispositif expérimental utilisé pour les expériences de dissolution du NiO

La température, mesurée par un thermocouple en Titane fixé sur la tête de réacteur, est régulée par un module externe. Lors des premiers essais en circulation, un dispositif classique de système à circulation a été utilisé, la poudre est placée directement dans le réacteur sans aucun support supplémentaire. Des difficultés techniques tels que le colmatage du fritté, et l'augmentation de la pression dans le réacteur qui en résulte, nous ont conduit à mettre au point un dispositif qui permet de confiner la poudre dans un volume restreint. La poudre d'oxyde a donc été placée dans une cage en Téflon entourée d'une membrane (Réacteur et Procédé de dissolution d'un solide, Numéro de dépôt de brevet FR1103091) dont la rotation à 275 tr.min^{-1} est assurée par le moteur fixé sur la tête du réacteur. La membrane Nylon, fournie par Spectrum Laboratories Inc. (Lot n°146519), présente une ouverture de maille de $5 \mu\text{m}$ et une épaisseur de $100 \mu\text{m}$. Cependant, pour une température d'essai supérieure à 100°C , la membrane en Nylon se détériore relativement rapidement, limitant ainsi la durée des expériences. Une membrane en argent (Sterlitech Silver Membrane Filter) d'une ouverture de maille de $5 \mu\text{m}$ et d'une épaisseur de $50 \mu\text{m}$, a donc été utilisée pour les essais à 130°C .

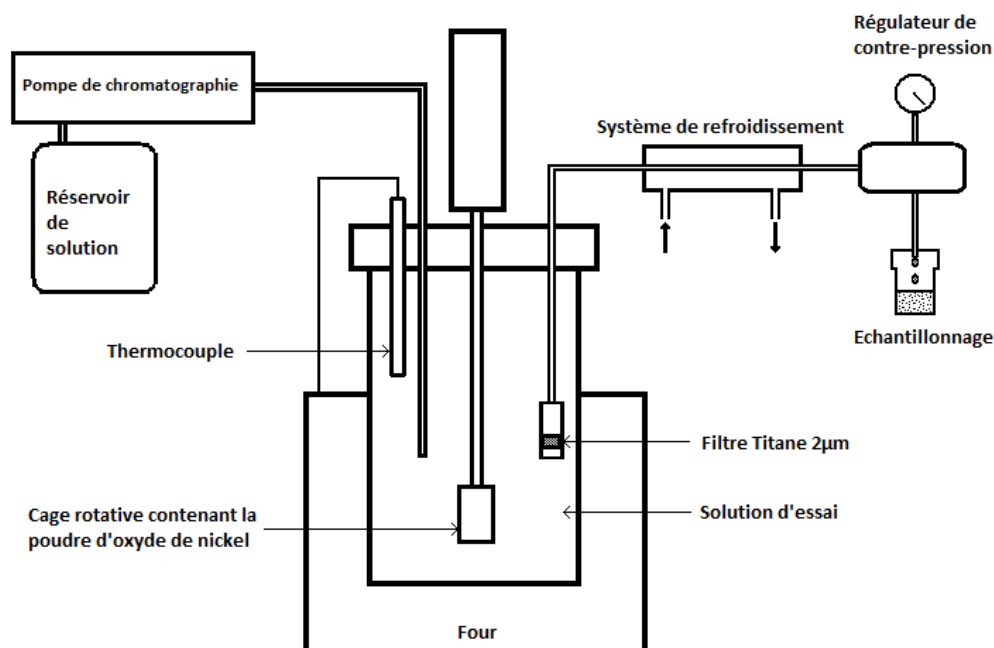


Figure V-8 : Schéma du dispositif expérimental pour les essais de cinétique de dissolution

Une pompe de chromatographie à piston (Gilson Modèle 307) avec une tête de pompe en Titane permet la circulation de la solution d'essai contenue dans un conteneur compressible en polyéthylène à un débit compris entre 0,01 et 10 mL.min⁻¹. La valeur de ce débit est vérifiée lors de chaque prise d'échantillon. En amont et en aval du réacteur, la solution circule dans des capillaires en Titane préalablement lavés à l'acide avant chaque essai. Les solutions d'essais et d'acidification sont composées de NaCl (VWR Normapur® Lot n°10G270015), HCl (Merck 2N Lot n°HC753278), HNO₃ (VWR 69 % Normapur® Lot n°08H140512). La concentration en nickel dissous des solutions avant essai a été mesurée et est inférieure à 4 µg.kg⁻¹.

L'ensemble des filetages des différents éléments du réacteur a été recouvert de Téflon pour garantir l'étanchéité du dispositif. La solution quitte le réacteur en passant au travers d'un fritté en Titane de taille de pores de 2 µm. Afin de vérifier que des particules solides ne passaient pas au travers du fritté, certains échantillons ont été prélevés avec un filtre additionnel (ex-situ) en acétate de cellulose de 0,22 µm (3 échantillons par essai répartis dans le temps lors des essais 14, 15 et 17). Aucune différence ne dépassant l'incertitude de mesure pour la concentration de sortie en nickel n'a été observée par rapport aux échantillons simplement filtrés par le fritté. Les particules solides ne passent donc pas au travers du fritté et sont contenues dans le réacteur.

En sortie de réacteur, le fluide est refroidi par un refroidisseur à circulation d'eau en titane. La pression est maintenue à 7 bars par un régulateur de contre-pression en titane qui autorise la circulation du fluide si la pression est supérieure à la consigne de contre-pression en gaz (fixée à 7 bars). Périodiquement, environ 15 mL de liquide sont prélevés dans un pilulier en polypropylène contenant 2,5 mL d'une solution d'acide nitrique (pH 2 ou 1,5 selon le type d'analyse souhaité). Les conditions expérimentales des différents essais de dissolution de l'oxyde de nickel sont rassemblées dans le Tableau V-1.

Tableau V-1 : Résumé des conditions expérimentales

Numéro de l'essai	Température (°C)	Solution d'essai	Débit (mL.min ⁻¹)	Vitesse de rotation (tr.min ⁻¹)	Membrane
18	130	pH 3 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5 / 5	275	Nylon
19-1	100	pH 3 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5 / 5	275	Nylon
17	100	pH 3 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5 / 5 / 7,5	275	Nylon
13	100	pH 3 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	5	275	Nylon
16	80	pH 3 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5 / 5	275	Nylon
14	80	pH 3 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5 / 5	275	Nylon
15	50	pH 3 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5	275	Nylon
19-2	50	pH 3 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5 / 5	275	Nylon
21	100	pH 4,5 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5 / 5	275	Nylon
22	80	pH 4,5 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5 / 5	275	Nylon
23	50	pH 4,5 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5 / 5	275	Nylon
24	100	pH 3 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5 / 5	275	Nylon
25	100	pH 3 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5	275 / 150 / 475	Nylon
26	100	pH 3 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5	275 / 150 / 475	Nylon
27	100	pH 3 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5	275 / 150 / 475	Nylon
28	100	pH 3 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5	275	Nylon
29	100	pH 3 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5	275 / 475 / 275	Nylon
30-1	100	pH 5 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	0,5 / 1 / 0,5	275	Nylon
30-2	80	pH 5 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	0,5 / 1	275	Nylon
31	50	pH 5 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	0,5 / 1	275	Nylon
32-1	100	pH 3 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5	275	Argent
32-2	130	pH 3 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	2,5 / 1,25	275	Argent
33-1	130	pH 3 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	1,25	275	Argent
33-2	130	pH 5 / 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	1,25 / 0,75	275	Argent

Le but de ces expériences est de mesurer la vitesse de dissolution de l'oxyde de nickel loin de l'équilibre afin de pouvoir extraire sa constante cinétique de dissolution. Pour cela, les conditions expérimentales (température, débit, quantité de poudre, pH de la solution d'essai) doivent être ajustées afin d'empêcher le système d'approcher l'équilibre chimique. Il est important de noter que pour des températures élevées et si le débit est trop faible, le temps de résidence de la solution dans le réacteur est suffisant pour que le système se rapproche ou

atteigne l'équilibre chimique. La mesure de la cinétique de réaction n'est alors pas possible avec ce dispositif.

L'existence d'un régime transitoire au début des essais de dissolution de NiO a déjà été mis en évidence par plusieurs auteurs (Nii, 1970 ; Ludwig et Casey, 1996 ; Pichugina et al., 2002). Lors de nos expériences, il s'est traduit, par une forte augmentation de la concentration en nickel dissous puis une diminution plus lente jusqu'à atteindre un état stationnaire où la concentration reste stable. C'est cette valeur de concentration qui permet la détermination de la vitesse de dissolution. La dissolution de très fines particules ou l'existence de défauts de surface sont généralement invoqués pour expliquer l'observation de ces fortes concentrations et donc de vitesses de dissolution élevées. La durée nécessaire à l'atteinte du régime stationnaire dépend principalement des conditions de débit et de température. En général, cet état transitoire n'est observé qu'avec des poudres « fraîches » non encore soumises à dissolution ; il n'est pas observé lorsque, sans changer la poudre, on modifie les conditions expérimentales. La Figure V-9 présente l'évolution théorique de la concentration lors d'un essai au cours duquel le débit a été changé. Pour une température et une solution d'essai donnée, la mesure de la cinétique de réaction, obtenue à partir de la concentration à l'état stationnaire, sera donc confirmée en conduisant des essais à des débits différents.

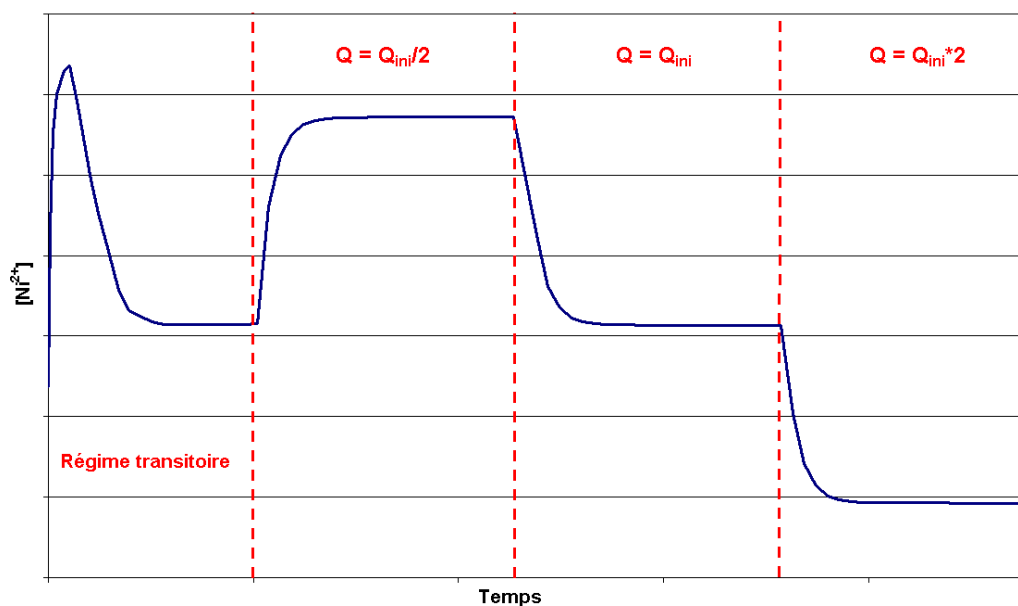


Figure V-9 : Evolution théorique de la concentration en nickel dissous lors d'un essai de dissolution

- Détermination de la vitesse de dissolution

Ces expériences, menées dans un réacteur en circulation, permettent de déterminer la vitesse de dissolution à l'état stationnaire loin de l'équilibre. Considérons une phase solide dans un



réacteur en circulation qui se dissout, libérant ainsi l'élément i dans la solution. L'équation de conservation de la masse, appliquée à cet élément i s'écrit :

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \frac{q}{V} [C_{ie} - C_i(t)] + \frac{v_i r_i m S}{V} \quad \text{Équation V-19}$$

où $C_i(t)$ représente la concentration du traceur i à l'instant t dans le réacteur en mol.L^{-1} , q est le débit du fluide en L.s^{-1} , V est le volume utile du réacteur en L, C_{ie} représente la concentration du traceur à l'entrée du réacteur, r_i la vitesse de dissolution en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, m la masse de poudre en g, S la surface spécifique de cette poudre en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et v_i est le coefficient stœchiométrique de l'élément i dans le minéral. L'intégration de l'Équation V-19 donne :

$$C_i(t) = \left(C_{ie} + \frac{v_i r_i m S}{q} \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] + C_{i(t=0)} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Équation V-20}$$

où $\tau = V/q$ représente le temps moyen de résidence d'un élément de fluide dans le réacteur.

Pour $t \gg \tau$, $C_i(t) \approx \left(C_{ie} + \frac{v_i r_i m S}{q} \right) = \text{constante}$, on peut dire que le régime stationnaire est atteint. En pratique, on attend que le volume cumulé de solution injecté soit égal à au moins cinq fois le volume du réacteur ($t = 5\tau$). On peut donc calculer la vitesse de la réaction de dissolution à partir de la concentration de l'élément i dans l'effluent, du débit de la solution et de la surface de réaction l'Équation V-21 :

$$r_i = \frac{q [C_{is} - C_{ie}]}{S.m.v_i} \quad \text{Équation V-21}$$

où C_{is} et C_{ie} représentent les concentrations à l'état stationnaire de l'élément i à la sortie et à l'entrée du réacteur, respectivement, en mol.L^{-1} .

En milieu acide, la dissolution de l'oxyde de nickel est donnée par l'Équation V-22. La concentration d'entrée en nickel étant considérée nulle, la vitesse de dissolution, normalisée par rapport à la surface spécifique de réaction de l'oxyde de nickel, est donc calculée selon l'Équation V-23.



$$r_i = \frac{Q.C_{is}}{S.m} \quad \text{Équation V-23}$$

III.2) Expériences de dissolution à température ambiante

Le dispositif expérimental utilisé pour les essais précédemment décrits n'est pas adapté pour les mesures à basse température ($< 50\text{ }^{\circ}\text{C}$). En effet, la vitesse de dissolution est faible et d'après l'Équation V-23, la concentration des effluents en sera aussi diminuée et peut être inférieure aux limites de détection des techniques d'analyse disponibles. Les essais de dissolution à température ambiante ont donc été réalisés selon la méthode du pH-stationnaire (Westrich, 1993). La Figure V-10 présente une photographie du dispositif expérimental.



Figure V-10 : Photographie du dispositif expérimental de mesure de la vitesse de dissolution par la méthode du pH stationnaire

Lors de la réaction de dissolution de l'oxyde de nickel en milieu acide décrite par l'Équation V-22, deux protons du milieu réactionnel sont consommés pour un atome de nickel dissous. Afin de compenser l'augmentation du pH et pour le garder constant, des ajouts dosés d'une solution acide ont été effectués. Pour des essais de dissolution à $\text{pH} < 7$, le nickel est en solution, sous forme ionique Ni^{2+} (cf. Palmer et al., 2011). En l'absence d'autres espèces ioniques, on peut donc considérer que la quantité de protons consommée (et donc la quantité de nickel dissous au cours du temps) peut être déterminée à partir de la quantité de protons ajoutée au milieu afin de garder le pH constant d'après l'Équation V-25. En effet, à pH et force ionique constants la spéciation de surface de la poudre ne change pas et la consommation de protons peut être entièrement attribuée à la dissolution de NiO .

Équation V-24

$$n_{H^+}^{consommé} = n_{H^+}^{injecté} = V_{inject} \cdot 10^{-pH_{inject}}$$

$$n_{Ni^{2+}}^{dissous} = \frac{n_{H^+}^{consommé}}{2} = \frac{V_{inject} \cdot 10^{-pH_{inject}}}{2}$$

Équation V-25

La concentration en protons dans la solution d'essai est déterminée à partir de la mesure du potentiel obtenue avec une électrode de pH en verre Metrohm Electrode Plus Ag/AgCl (6.0262.100). Deux solutions tampons de pH 4 et 7 (Thermo Electron Corporation, respectivement Orion 910104 et 910107) ont été utilisées pour réaliser l'étalonnage de cette électrode. Cet étalonnage est réalisé avant et après chaque expérience afin de vérifier que la déviation éventuelle du potentiel lors d'une expérience est négligeable. En pratique, le potentiel mesuré par l'électrode lors de l'étalonnage affiche une déviation maximale de 2 mV pour une même solution tampon entre le début et la fin d'une expérience ce qui représente moins de 0,05 unité pH.

Dans un réacteur à double paroi en verre de 250 mL sont introduits 150 mL d'une solution de concentration variable en HCl (Merck 2N Lot n°HC753278), à 0,1 mol.L⁻¹ en NaCl (VWR Normapur® Lot n°10G270015), et 2 g de poudre d'oxyde de nickel ayant subi un traitement thermique préalable (cf Chapitre 3 : Préparation du NiO). La température est maintenue constante par une circulation d'eau dont la température est régulée par un cryothermostat. L'ensemble est fortement agité par un agitateur magnétique flottant Nalgène (DS6330) actionné par un moteur pour agitateur magnétique. Le pH de la solution d'essai est gardé constant à $\pm 0,05$ unité pH pendant l'expérience par un titrateur automatique (Metrohm 702 SM Titrino) qui réalise des injections précises d'une solution composée d'acide chlorhydrique (entre 10⁻¹ et 10⁻⁵ mol.L⁻¹) et de NaCl à 0,1 mol.L⁻¹. La concentration en acide chlorhydrique de la solution titrante a été ajustée afin de garder le pH d'expérience constant sans que le volume d'injection ne dépasse les 20 mL afin de ne pas modifier de manière trop importante le rapport quantité de poudre sur volume de solution et la force ionique (les essais lors desquels le volume de solution injecté a dépassé les 20 mL n'ont pas été pris en compte). L'objectif de ces expériences est de mesurer un régime stationnaire de dissolution. Après de premiers essais arrêtés prématurément, il a été déterminé qu'une durée d'au moins 150000 secondes est nécessaire afin d'obtenir suffisamment de données pour déterminer une vitesse d'injection d'acide constante. L'ensemble des conditions expérimentales est résumé dans le Tableau V-2.

Tableau V-2 : Résumé des conditions expérimentales des essais de pH stationnaire

Essai	pH stationnaire	pH solution titrante	V_{acide injecté} (mL)	Durée (s)
1	4,5	3,05	18,98	100000
2	4,5	3,95	90	24537
3	5	3,95	90	64684
4	4	3,07	28,97	100000
5	4,5	3,07	30,14	150000
6	4	2,77	16,15	150000
7	3	2,37	11,35	150000
8	3	2,37	14,04	150000
9	4,5	3,03	24,10	150000
10	5	2,99	33,49	150000
11	3	2,49	26,32	200000
12	3	2,48	37,97	200000
13	3	2,25	14,05	200000
14	3	2,26	18,15	200000
15	5	3,01	35,18	200000
16	5	2,53	9,37	200000
17	5	2,52	12,14	200000
18	4	2,50	20,92	200000
19	4	2,23	9,68	200000
20	4	2,26	11,12	200000
21	3	2,21	16,33	200000
22	3	2,21	17,63	200000
23	3	2,21	13,04	200000

Il faut noter que la solution titrante est généralement choisie après plusieurs essais, le pH de la solution est optimisé afin d'injecter un volume de solution minimum. Inversement, si la solution est trop acide, les résultats ne permettent pas de déterminer la cinétique de la réaction. En effet, la courbe du volume d'acide injecté en fonction du temps a parfois une forme d'escalier et présente des paliers (essais 7 et 8). La quantité de protons injectée par le titrateur est largement supérieure à la quantité consommée par la réaction de dissolution de l'oxyde de nickel. Le titrateur attend alors le temps nécessaire pour que la consommation de protons induite par la dissolution compense le surplus de protons injecté. Ce phénomène a été modéré en paramétrant le titrateur de manière à réaliser des injections plus lentes de petits volumes de solution titrante.

III.3) Détermination du point isoélectrique (PIE) à 25 °C

- ***Protocole expérimental***

Un zétamètre Malvern Zetasizer Nano ZS HT a été utilisé afin de déterminer le point isoélectrique de l'oxyde de nickel étudié. Le pH de la solution est mesuré par une électrode de

pH en verre Metrohm Electrode Plus Ag/AgCl (6.0262.100) identique à celle utilisée lors des expériences de pH stationnaire, les solutions tampons utilisées pour son étalonnage sont aussi les mêmes. Les variations du pH des solutions sont obtenues à l'aide d'un titrateur automatique associé au zétamètre, l'ensemble est piloté par le logiciel DTS Nano. Les solutions expérimentales sont composées de HCl, NaOH et KOH préparés à partir de solutions Prolabo Normadose $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Les sels utilisés sont NaCl (Sodium Chlorure Prolabo Normapur® Lot n°9144) et KCl (Potassium Chlorure Prolabo Normapur® Lot n°9577).

Avant toute mesure, un gramme d'oxyde de nickel est plongé dans un litre d'eau déionisée contenu dans un bidon en polypropylène. L'ensemble est ensuite agité à l'aide d'un barreau aimanté pendant 48 heures afin d'assurer une hydratation suffisante des particules. Le bidon est agité manuellement avant chaque essai. Une fois que les plus grosses particules ont sédimenté, 30 mL de solution sont prélevés dans la partie supérieure du bidon puis introduits dans un tube en polypropylène vissé sur le titrateur. Une pompe péristaltique assure la circulation de la solution et un barreau aimanté est introduit dans le tube afin de garantir l'homogénéité de la suspension. La régulation du pH est assurée au moyen de solutions de HCl à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, NaOH à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ lorsque le sel utilisé est NaCl, et KOH à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ lorsque le sel utilisé est KCl. En début d'expérience, 150 μL d'acide ou de base sont ajoutés à l'échantillon puis le titrage automatique est réalisé respectivement par la base ou l'acide. Dans un premier temps, le protocole a été répété afin de vérifier la bonne répétabilité de la mesure du PIE. Dans un second temps, différentes expériences ont été réalisées afin de déterminer l'influence de la force ionique et la nature du sel utilisé sur la mesure du potentiel zêta. Le Tableau V-3 rassemble les conditions expérimentales des différents essais.

Tableau V-3 : Conditions expérimentales des essais de mesure du potentiel zêta

<i>Essai</i>	<i>Paramètre étudié</i>	<i>Sel utilisé</i>	<i>Force ionique</i>	<i>Nombre de réplicats</i>	<i>Solution de titrage</i>
INI1 INI2	Répétabilité	NaCl	10^{-3}	2	HCl
INI3 INI4			10^{-3}	2	NaOH
KCI1 KCI2 KCI3 KCI4	Force ionique (KCl)	KCl	10^{-1}	1	KOH
			10^{-2}	1	
			10^{-3}	1	
			10^{-4}	1	
NaCl1 NaCl2 NaCl3 NaCl4	Force ionique (NaCl)	NaCl	10^{-1}	1	NaOH
			10^{-2}	1	
			10^{-3}	1	
			10^{-4}	1	

- Mesure du potentiel zêta

La solution contenant les particules circule dans une cellule de micro-électrophorèse en forme de U et munie d'électrodes à chaque extrémité. Un champ électrique est appliqué entre les électrodes ce qui entraîne le mouvement des particules dans la cellule vers l'électrode de charge opposée à celle de la surface de la particule. La vitesse des particules est mesurée vélocimétrie laser. Les particules sont considérées comme sphériques et suffisamment éloignées les unes des autres afin de pouvoir négliger les interactions entre les doubles couches. La vitesse v des particules est alors proportionnelle au champ électrique E appliqué :

$$v = \mu_e E \quad \text{Équation V-26}$$

avec μ_e la mobilité électrophorétique des particules.

La formule de Henry permet de relier le potentiel ζ à la mobilité électrophorétique μ_e .

$$\mu_e = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \cdot f_1(\kappa a) \quad \text{Équation V-27}$$

où ε_0 et ε_r représentent respectivement la permittivité du vide et du milieu ; η est la viscosité du milieu ; $f_1(\kappa a)$ est une fonction dépendant de la taille de la particule et de la constante de Debye et Hückel, comprise entre 1 et 3/2 ; a est la taille de la particule ; et κ est la constante de Debye et Hückel correspondant à l'épaisseur de la double couche.

Lorsque le rayon de la particule est grand devant l'épaisseur de la double couche ($\kappa a \gg 1$), la fonction $f_1(\kappa a)$ vaut 3/2 et la mobilité électrophorétique sera exprimée par la relation de Smoluchowski :

$$\mu_e = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \quad \text{Équation V-28}$$

Lorsque l'épaisseur de la double couche est grande devant le rayon de la particule ($\kappa a \ll 1$), $f_1(\kappa a)$ vaut 1 et la mobilité électrophorétique est donnée par la relation de Hückel :

$$\mu_e = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \quad \text{Équation V-29}$$

La mesure du déplacement des particules soumises à un champ électrique permet donc de calculer la mobilité électrophorétique et le potentiel zêta de ces particules.

III.4) Analyse du nickel en solution : Spectroscopie d'Absorption Atomique

Les échantillons ont été prélevés dans une seringue en PP munie d'un filtre en cellulose de taille de pores 0,22 μm ou dans un pilulier en PEHD dans lequel sont ajoutés environ 2,5 mL d'une solution d'acide nitrique (0,1 mol.L⁻¹ NaCl, pH 2 pour les analyses par spectrométrie d'absorption atomique à la flamme, pH 1,5 pour les analyses par spectrométrie d'absorption atomique au four). Les échantillons ont ensuite été stockés dans un compartiment réfrigéré. Les analyses ont été réalisées par spectrométrie d'absorption atomique (AAS Perkin Elmer Analyst 400 à la flamme ou 600 au four en fonction des concentrations attendues).

L'échantillon de solution à analyser est pulvérisé soit dans un tube en graphite (four) chauffé par une flamme air-acétylène, soit directement dans la flamme et transformé en vapeur atomique. La température dans le tube en graphite qui compose le four est parfaitement homogène. L'utilisation du four permet un traitement thermique précis de l'échantillon supprimant en partie l'effet des interactions de la matrice sur la mesure. Le four possède donc une limite de détection plus faible que la flamme. Quelque-soit l'appareil utilisé, une radiation correspondant à la raie de résonance du nickel est générée par une lampe à cathode creuse (contenant le même élément) et dirigée sur la vapeur. Une partie de la radiation est ainsi absorbée par les atomes de nickel, qui passent de l'état fondamental à l'état excité. La quantité de photons absorbés par l'échantillon de solution produit un signal d'absorbance [$A = \log_{10}(I_0/I_1)$] qui est proportionnel à la concentration de l'élément dosé. La concentration en nickel dissous est donc déterminée par comparaison avec des étalons de concentrations connues, analysés dans les mêmes conditions. Les étalons ont été préparés avec la solution d'acidification utilisée précédemment (HNO_3 pH 2 ou 1,5 + 0.1 mol.L⁻¹ de NaCl) à partir d'une solution de référence contenant 1000 mg.kg⁻¹ de nickel (Merck Certipur Lot n°OC499395). La limite de détection de la concentration en nickel est de l'ordre de 330 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour la flamme et de 4 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour le four. Les gammes de concentration utilisées sont décrites dans le Tableau V-4. Les échantillons sont dilués par la même solution d'acide nitrique de manière à ce que leurs concentrations entre dans ces gammes de standards.

Tableau V-4 : Concentration des gammes d'étalonnage en Nickel utilisées lors des analyses par Spectroscopie d'Absorption Atomique

Concentration des standards		
Standard n°	Analyses AAS flamme (en mg.kg ⁻¹)	Analyses AAS en four cylindrique (en µg.kg ⁻¹)
1	0,5	4
2	1,5	12
3	3	20
4	5	30
5	-	40

Deux réplicats de la mesure sont réalisés pour les analyses à la flamme et trois au four. La valeur est considérée valide si le coefficient de variation des différentes mesures est inférieur à 2 % pour les analyses à la flamme et 5 % pour les analyses au four.

IV Résultats

IV.1) Mesures en réacteur à circulation

- Vitesses de dissolution

Les Figures III-11, III-12 et III-13 présentent l'évolution de la concentration en nickel dissous lors de plusieurs essais de dissolution à pH 3 et à différentes températures. Afin de faciliter la visualisation des résultats, l'échelle de temps a été ramenée à l'origine à chaque changement de débit. Les droites en pointillés ajoutées sur ces figures représentent l'atteinte de l'état stationnaire et donc la concentration utilisée pour le calcul de la vitesse de dissolution. Les barres d'incertitudes sont représentées pour tous les points mais sont parfois confondues avec le point et ne sont donc pas visibles.

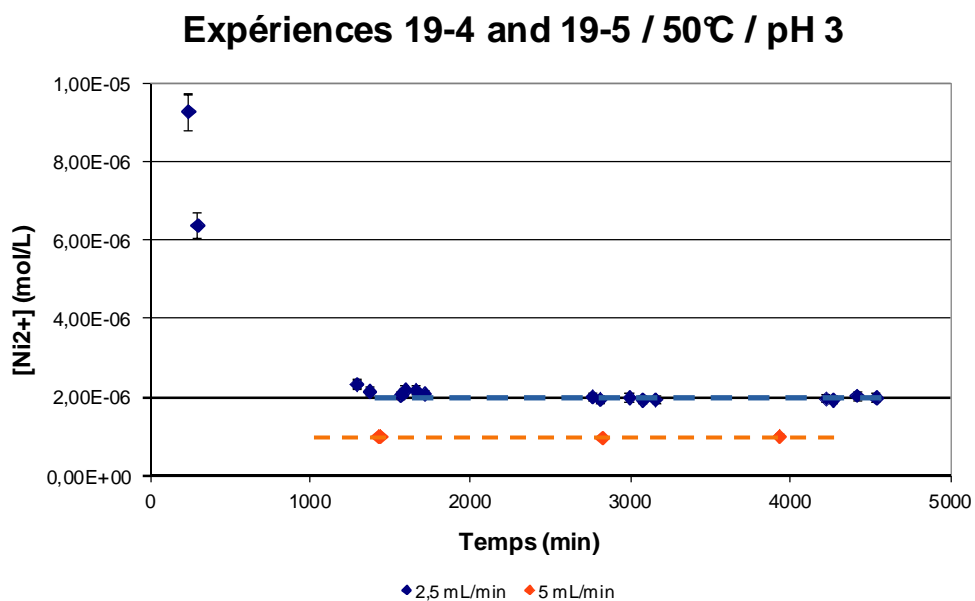


Figure V-11 : Evolution de la concentration en nickel dissous lors d'un essai de dissolution du NiO à 50 °C à pH 3

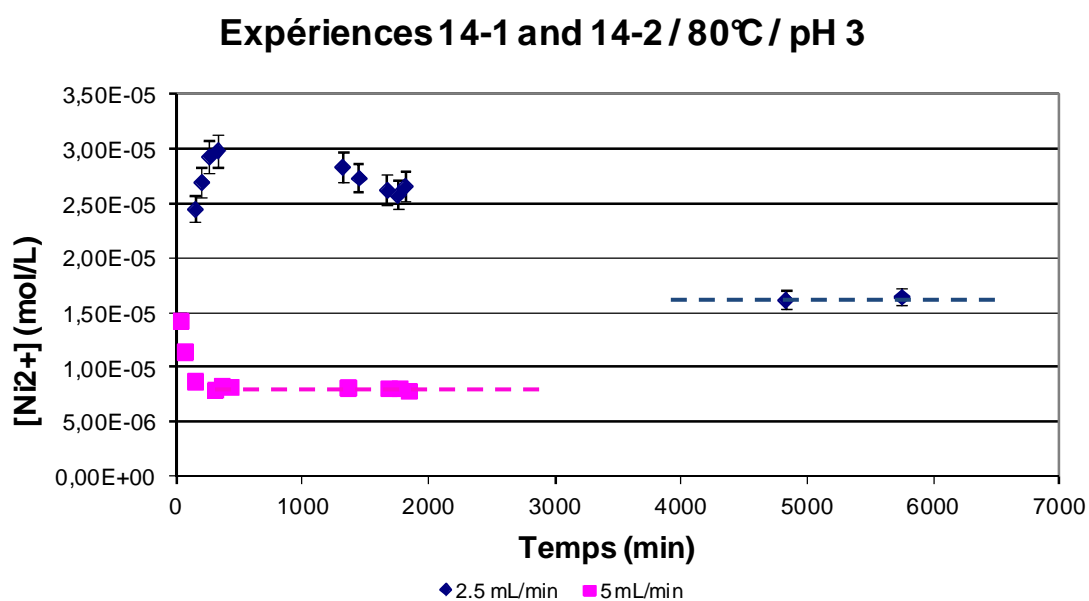


Figure V-12 : Evolution de la concentration en nickel dissous lors d'un essai de dissolution du NiO à 80 °C à pH 3

Expériences 17-1 and 17-3 / 100°C / pH 3

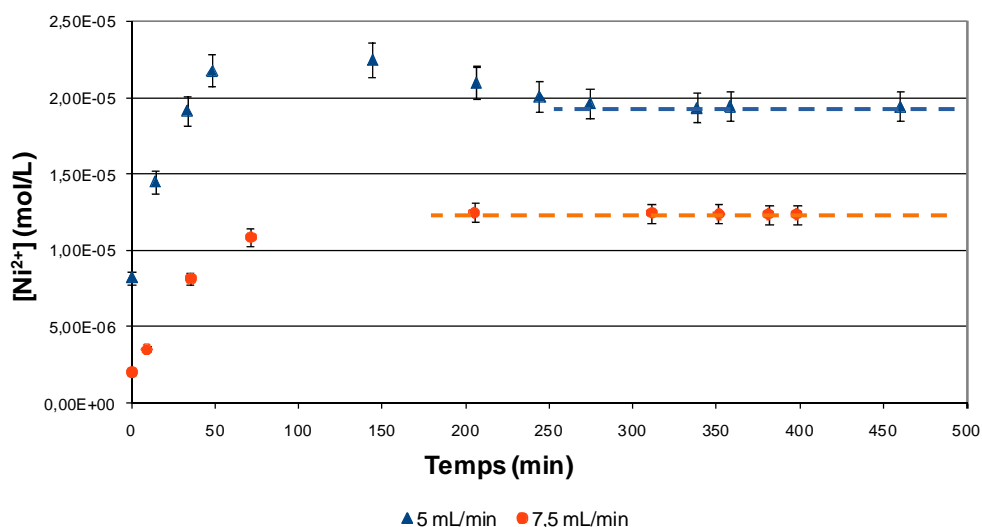


Figure V-13 : Evolution de la concentration en nickel dissous lors d'un essai de dissolution du NiO à 100 °C à pH 3

A partir des concentrations obtenues à l'état stationnaire, la vitesse de dissolution est déterminée d'après l'Équation V-23. Les valeurs de vitesse calculées à partir de nos résultats sont rassemblées dans les Tableaux III-5, III-6 et III-7. Pour une température et un pH donnés, la vitesse de dissolution est indépendante du débit à l'incertitude près.

Tableau V-5 : Résultats des essais de dissolution à pH 3

Essai	Température (°C)	Débit (kg.s ⁻¹)	[Ni ²⁺] _{stationnaire} (mol.kg ⁻¹) ± 2 %	log R (mol.m ⁻² .s ⁻¹) ± 0,15
15	50	4,17.10 ⁻⁵	1,40.10 ⁻⁶	-9,89
19-2	50	4,17.10 ⁻⁵	1,98.10 ⁻⁶	-9,74
		8,33.10 ⁻⁵	1,01.10 ⁻⁶	-9,73
16	80	4,17.10 ⁻⁵	1,58.10 ⁻⁵	-8,84
		8,33.10 ⁻⁵	7,70.10 ⁻⁶	-8,85
14	80	4,17.10 ⁻⁵	1,64.10 ⁻⁵	-8,82
		8,33.10 ⁻⁵	8,27.10 ⁻⁶	-8,82
19-1	100	8,33.10 ⁻⁵	3,21.10 ⁻⁵	-8,53
17	100	4,17.10 ⁻⁵	3,13.10 ⁻⁵	-8,54
		1,25.10 ⁻⁴	1,23.10 ⁻⁵	-8,47
20	100	4,17.10 ⁻⁵	4,73.10 ⁻⁵	-8,36
		8,33.10 ⁻⁵	1,68.10 ⁻⁵	-8,51
32-1	100	4,17.10 ⁻⁵	1,04.10 ⁻⁴	-8,02
18	130	4,17.10 ⁻⁵	1,94.10 ⁻⁴	-7,44
32-2	130	4,17.10 ⁻⁵	1,74.10 ⁻⁴	-7,79
		2,08.10 ⁻⁵	3,13.10 ⁻⁴	-7,84
33-1	130	2,08.10 ⁻⁵	2,93.10 ⁻⁴	-7,87

Tableau V-6 : Résultats des essais de dissolution à pH 4,5

Essai	Température (°C)	Débit (kg.s ⁻¹)	[Ni ²⁺] _{stationnaire} (mol.kg ⁻¹) ± 5 %	log R (mol.m ⁻² .s ⁻¹) ± 0,15
23	50	2,93.10 ⁻⁵	7,59.10 ⁻⁷	-10,31
		4,17.10 ⁻⁵	5,04.10 ⁻⁷	-10,33
22	80	4,17.10 ⁻⁵	1,69.10 ⁻⁶	-9,81
		8,33.10 ⁻⁵	9,10.10 ⁻⁷	-9,77
21	100	4,17.10 ⁻⁵	2,83.10 ⁻⁶	-9,58
		8,33.10 ⁻⁵	1,48.10 ⁻⁶	-9,50

Tableau V-7 : Résultats des essais de dissolution à pH 5

Essai	Température (°C)	Débit (kg.s ⁻¹)	[Ni ²⁺] _{stationnaire} (mol.kg ⁻¹) ± 5 %	log R (mol.m ⁻² .s ⁻¹) ± 0,15
31	50	8,33.10 ⁻⁶	3,12.10 ⁻⁶	-10,24
30-2	80	1,67.10 ⁻⁵	2,20.10 ⁻⁶	-10,09
		8,33.10 ⁻⁶	4,36.10 ⁻⁶	-10,09
30-1	100	1,67.10 ⁻⁵	5,05.10 ⁻⁶	-9,73
		8,33.10 ⁻⁶	8,60.10 ⁻⁶	-9,80
		8,33.10 ⁻⁶	1,43.10 ⁻⁵	-9,58
33-2	130	2,08.10 ⁻⁵	8,60.10 ⁻⁶	-9,40
		1,25.10 ⁻⁵	1,12.10 ⁻⁵	-9,51

- *Phénomène de diffusion, modélisation des régimes transitoires lors des changements de conditions expérimentales*

Les calculs réalisés dans ces paragraphes ne constituent pas un argument en faveur de la justesse des résultats de vitesse de dissolution. Cette modélisation est une vérification du bon fonctionnement du protocole expérimental.

Dans notre montage expérimental, la poudre se dissout dans la solution contenue dans une cage en Téflon entourée d'une membrane. De ce fait, les réactifs (protons) et les produits de la réaction (Ni²⁺) doivent diffuser au travers de la membrane poreuse pour, respectivement, réagir avec la surface du solide et être évacués de la cage. Un état stationnaire est atteint lorsque les concentrations en H⁺ et Ni²⁺ à l'intérieur et à l'extérieur de la cage sont égales. Dans le cas d'une diffusion trop lente à travers la membrane, le phénomène cinétiquement limitant serait alors la diffusion et non la dissolution de l'oxyde. Les mesures de concentration à l'état stationnaire seraient biaisées par l'influence de la diffusion.

Afin de vérifier que dans nos essais la diffusion ne contrôle pas la vitesse de dissolution, un modèle a été défini afin de décrire l'évolution théorique de la concentration dans le cas d'un changement de débit ou de température. D'après l'Équation V-23, si la température ou le débit sont modifiés, la concentration à l'état stationnaire va évoluer. Le but de ce calcul est de modéliser le régime transitoire pendant lequel la concentration va tendre vers cette nouvelle concentration à l'état stationnaire.

Dans un dispositif classique (sans cage), un bilan de matière sur le nickel dans le réacteur après un changement de débit ou de température permet d'obtenir l'équation suivante :

$$\frac{d[Ni^{2+}]}{dt} = q([Ni^{2+}]_{ini} - [Ni^{2+}]) + \frac{rmS}{V} \quad \text{Équation V-30}$$

avec $[Ni^{2+}]$ la concentration en nickel dissous à l'instant t (mol.L^{-1}), $[Ni^{2+}]_{ini}$ la concentration en nickel dissous au moment du changement de conditions expérimentales (mol.L^{-1}), q le débit du fluide (L.s^{-1}), r la vitesse de dissolution de l'oxyde ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), m la masse d'oxyde (en g), S la surface spécifique de la poudre ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) et V le volume du réacteur (L).

La résolution de l'Équation V-30 permet d'obtenir l'Équation V-31 qui décrit l'évolution de la concentration lors d'un changement de conditions expérimentales.

$$[Ni^{2+}] = \frac{rmS}{q} \left(1 - \exp\left(-\frac{qt}{V}\right) \right) + [Ni^{2+}]_{ini} \exp\left(-\frac{qt}{V}\right) \quad \text{Équation V-31}$$

Cette équation décrit, dans un réacteur à circulation, l'évolution de la concentration en nickel dissout d'une concentration initiale $[Ni^{2+}]_{ini}$ vers une concentration stationnaire sous l'effet seul de la circulation du liquide. Elle a été appliquée aux régimes transitoires qui ont pu être observés lors de nos essais de dissolution. Les figures suivantes présentent la comparaison des concentrations calculées à partir de l'Équation V-31 et des concentrations réellement mesurées.

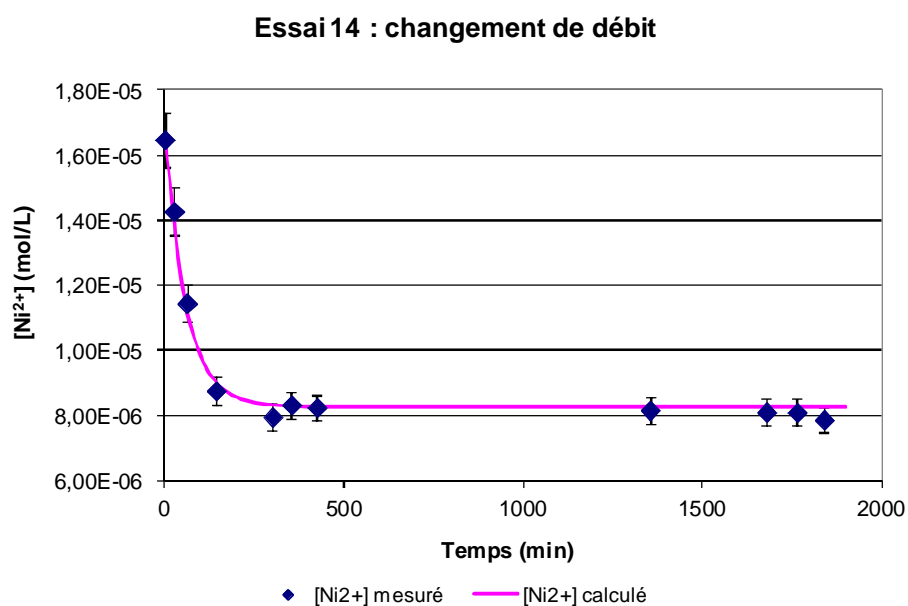


Figure V-14 : Modélisation du régime transitoire de l'essai 14 (passage de 2,5 à 5 mL.min⁻¹)

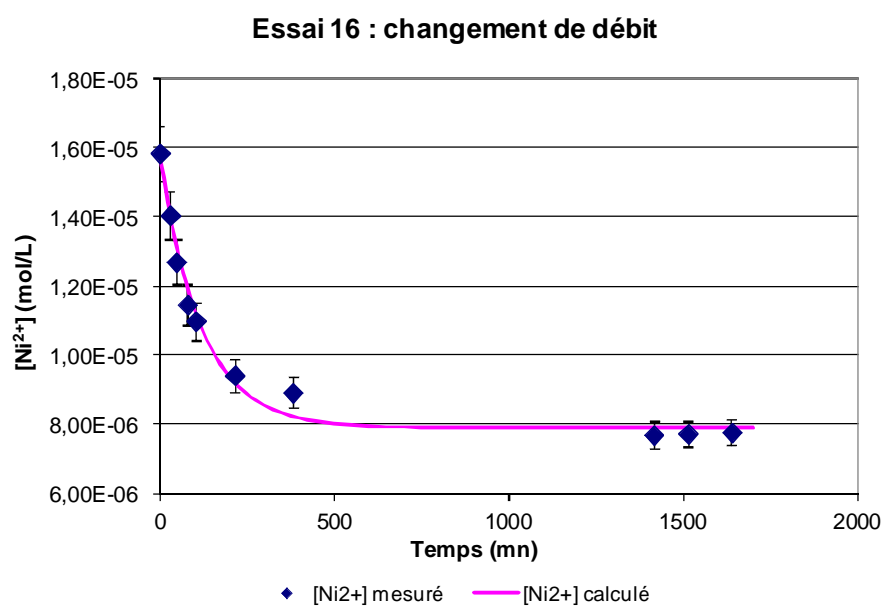


Figure V-15 : Modélisation du régime transitoire de l'essai 16 (passage de 2,5 à 5 mL.min⁻¹)

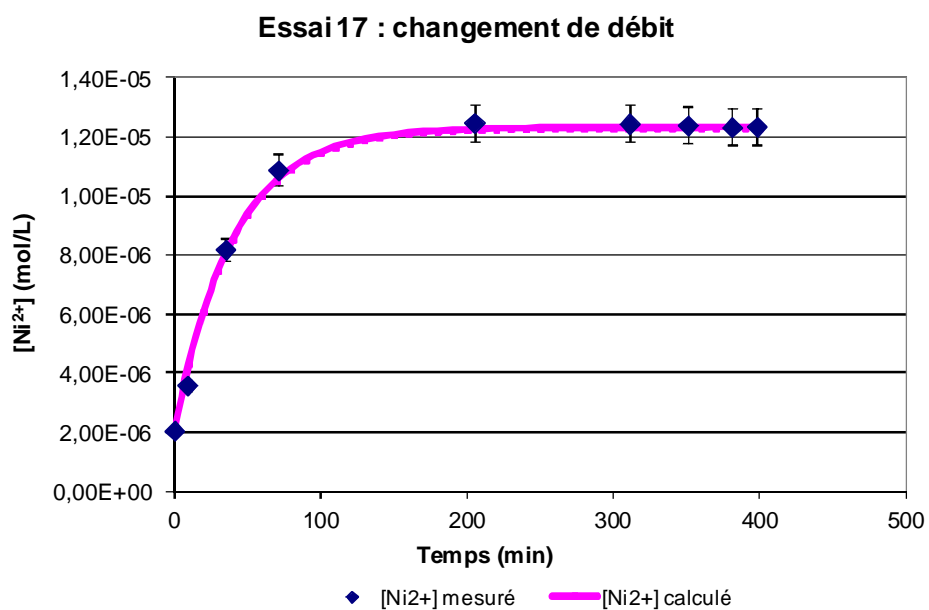


Figure V-16 : Modélisation du régime transitoire de l'essai 17 (passage de 7,5 à 2,5 mL.min⁻¹)

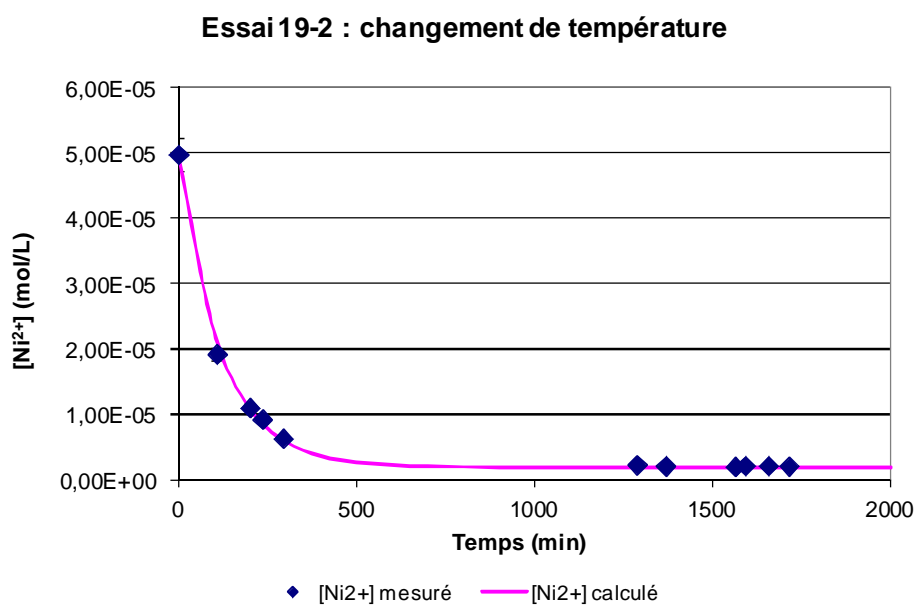


Figure V-17 : Modélisation du régime transitoire de l'essai 19-2 (passage de 100 à 50 °C)

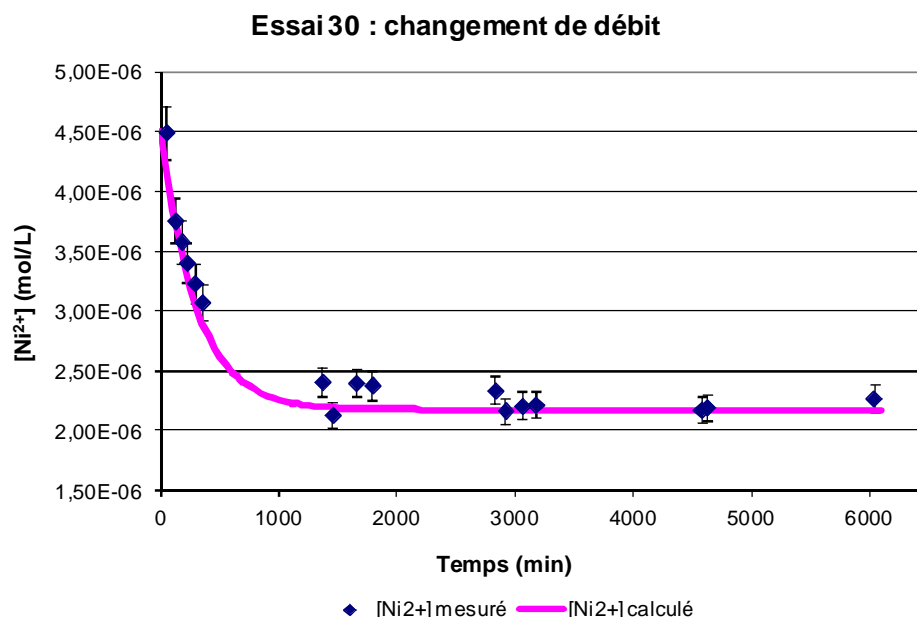


Figure V-18 : Modélisation du régime transitoire de l'essai 30-1 (passage de 0,5 à 1 mL.min⁻¹)

Dans ces cinq exemples, il existe un bon accord entre les concentrations en nickel mesurées et les concentrations calculées à partir du modèle. On peut donc dire que lors de ces phases transitoires, le comportement du système cage + réacteur est similaire à celui d'un dispositif classique de réacteur en circulation. Ces éléments ne permettent cependant pas de conclure que la diffusion au travers de la membrane peut être négligée quelles que soient les conditions expérimentales.

IV.2) Expériences de dissolution à température ambiante

La Figure V-19 présente l'évolution du nombre de moles de nickel libéré par la dissolution du NiO en fonction du temps, calculée à partir du volume d'acide ajouté par le titrateur.

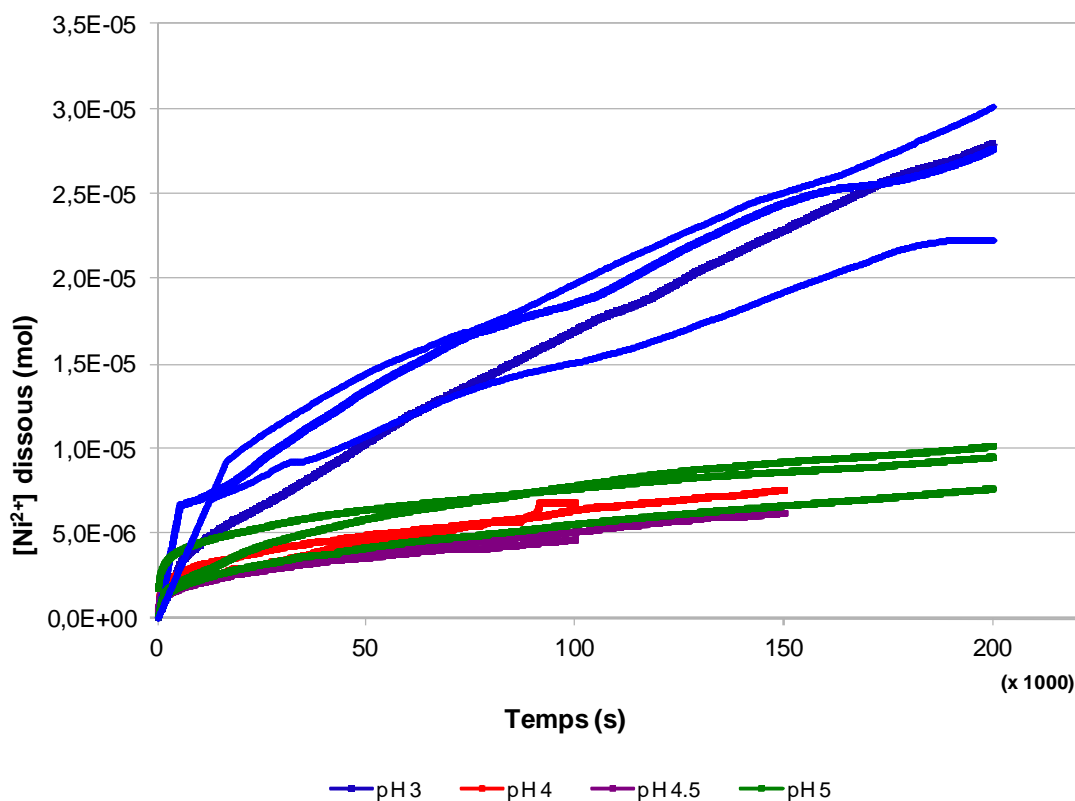


Figure V-19 : Evolution du nombre de moles de Ni^{2+} libérées lors des essais de dissolution de l'oxyde de nickel par la méthode du pH stationnaire à 25 °C

La valeur de la vitesse de dissolution de l'oxyde de nickel est obtenue à partir de la pente de la partie linéaire des courbes décrivant l'évolution du nombre de moles de nickel libérées dans la solution en fonction du temps. L'incertitude sur les résultats provient de l'incertitude sur la mesure du pH. En considérant une incertitude de 0,05 unité pH par rapport à l'électrode de mesure, l'incertitude sur la pente de la partie linéaire (et donc sur le logarithme de la vitesse de dissolution) est de $0,2 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Les valeurs expérimentales sont présentées dans le Tableau V-8 et sur la Figure V-20 sont comparées nos données aux valeurs mesurées par Ludwig et Casey (1996).

Les mesures effectuées donnent des vitesses de dissolution plus importantes que les valeurs de la littérature. L'écart entre les valeurs expérimentales et les données de Ludwig et Casey (1996) est faible à pH 5 et augmente quand le pH diminue. Cependant, ces valeurs sont relativement cohérentes avec les mesures réalisées dans le réacteur en circulation à plus haute température comme nous le verrons lors de l'exploitation des résultats.

Tableau V-8 : Résultats des essais de dissolution de l'oxyde de nickel à basse température

pH de la solution d'essai	log $r_{\text{dissolution}}$ calculé ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) $\pm 0,2$	log $r_{\text{dissolution}}$ Ludwig et Casey, 1996 ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
3	-10,17	-
	-9,98	
	-10,05	
	-10,02	
	-10,03	
	-9,97	
	-9,93	
	-9,98	
4	-10,42	-10,76
	-10,56	
	-10,31	
	-10,27	
	-10,27	
4,5	-10,58	-10,81 (interpolé)
	-10,62	
	-10,60	
5	-10,77	-10,86
	-10,70	
	-10,68	
	-10,72	

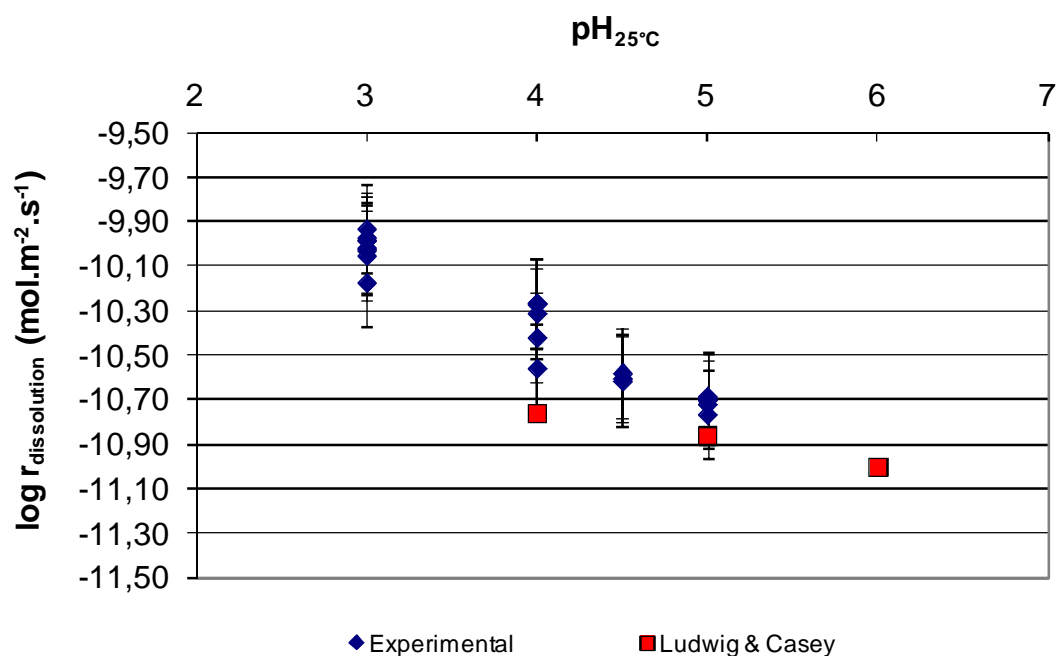


Figure V-20 : Comparaison des vitesses de dissolution de l'oxyde de nickel à 25 °C déterminées lors de cette étude et des vitesses mesurées par Ludwig et Casey (1996)

Lors de leurs expériences, Ludwig et Casey (1996) ont réalisé leurs essais sous atmosphère contrôlée (injection continue d'Argon dans le réacteur). Il est peu probable que ceci puisse expliquer les vitesses plus faibles mesurées dans leur étude. En effet, l'oxygène et/ou le gaz carbonique dissous dans la solution n'affectent pas la spéciation du nickel à température ambiante et à pH acide. Dans ces conditions, le nickel se trouve principalement sous forme ionique Ni^{2+} (Tremaine et Leblanc, 1980b).

Le calcul des vitesses de dissolution est sensible à deux paramètres : la mesure du pH de la solution titrante et l'atteinte du régime stationnaire. D'une part, la quantité de protons injectée est dépendante de la mesure du pH de la solution titrante. Cette mesure est effectuée avant chaque essai. La mesure est répétée au moins trois fois à 15 minutes d'intervalle. D'autre part, la valeur de la vitesse de dissolution calculée dépend du jeu de données pris en compte lors de la régression linéaire. En effet, comme le montre la Figure V-19, la dissolution du NiO est plus rapide en début d'expérience. La durée minimum d'expérience a été fixée à 150000 secondes (plus de 40 heures) ce qui permet de s'assurer que l'état stationnaire est atteint.

IV.3) Mesure du potentiel zêta à 25 °C

La Figure V-21 présente les résultats du test de répétabilité. Les flèches indiquent le sens du titrage. Lors des essais représentés par la courbe bleue, 150 μL d'une solution acide ($\text{HCl } 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) sont ajoutés manuellement à l'échantillon en début d'expérience puis le titrateur réalise automatiquement des injections de base ($\text{NaOH } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Lors des essais représentés par la courbe rouge, 150 μL d'une solution basique ($\text{NaOH } 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) sont ajoutés manuellement à l'échantillon en début d'expérience puis le titrateur réalise des injections d'acide ($\text{HCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Les courbes présentent toutes la même allure, la méthode de titrage n'a donc pas d'influence sur la mesure du potentiel zêta. Par la suite, les titrages seront effectués par injection de base.

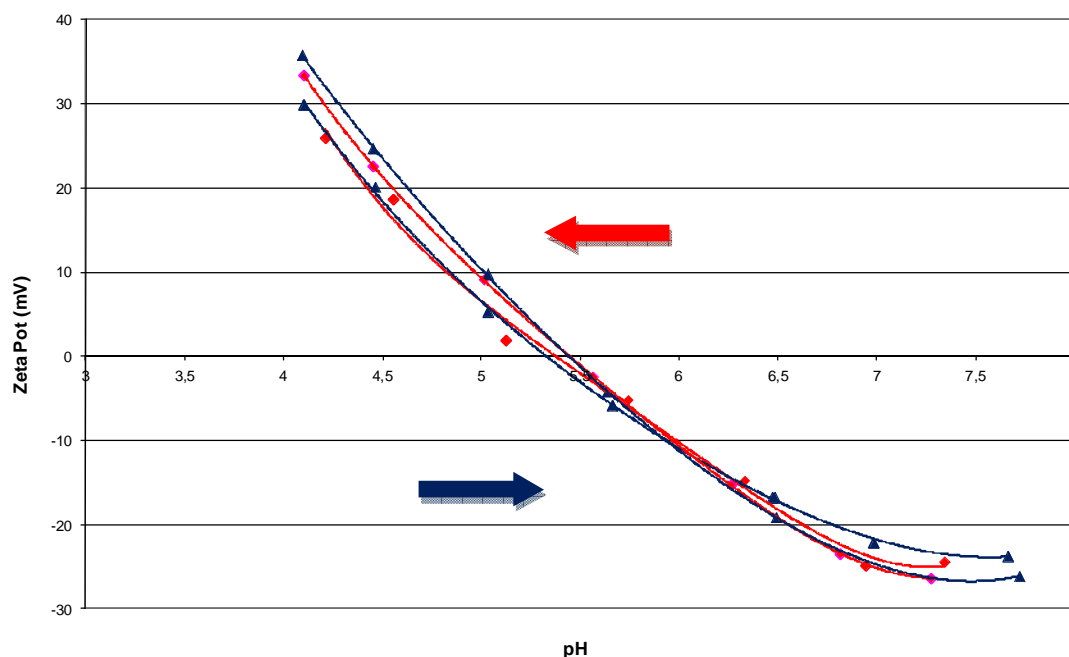


Figure V-21 : Potentiel zêta de NiO en fonction du pH dans une solution NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ à 25 °C (titrage par HCl en rouge, NaOH en bleu)

Les Figures V-22 et V-23 présentent l'évolution du potentiel zêta de NiO en fonction du pH pour des solutions de différentes forces ioniques (10^{-1} à 10^{-4} mol.L $^{-1}$) et pour deux électrolytes différents (NaCl et KCl). La valeur absolue du potentiel zêta diminue quand la force ionique de la solution augmente. Les différentes courbes montrent une valeur nulle du potentiel zêta pour le même pH de solution. L'évolution des courbes ainsi que leur point commun d'intersection est identique pour les deux sels. La nature de l'électrolyte n'a donc pas d'influence sur la détermination du PIE.

Indépendamment de la nature de l'électrolyte, pour des forces ioniques élevées, le potentiel zêta redevient positif pour un pH basique. Une explication possible à ce phénomène est un changement de spéciation du nickel. En effet, à 25 °C et pour un pH supérieur à 7, la spéciation du nickel montre que la forme stable du nickel est l'hydroxyde de nickel Ni(OH) $_2$, en accord avec l'étude de Palmer et al. (2010, 2011). Lorsque le pH de la solution augmente, le nickel dissous précipiterait donc sous forme de Ni(OH) $_2$ imposant alors son potentiel de surface. La plupart des études montrent que le pH du point de charge nulle de l'hydroxyde de nickel est situé entre 9 et 11 (Kosmulski, 2001), ce qui permettrait d'expliquer l'évolution du potentiel zêta. Cependant, les calculs d'équilibre montrent aussi que la force ionique a une influence très limitée sur la précipitation d'hydroxyde de nickel ce qui n'est pas cohérent avec le fait que ce phénomène ne soit observé que pour des forces ioniques élevées.

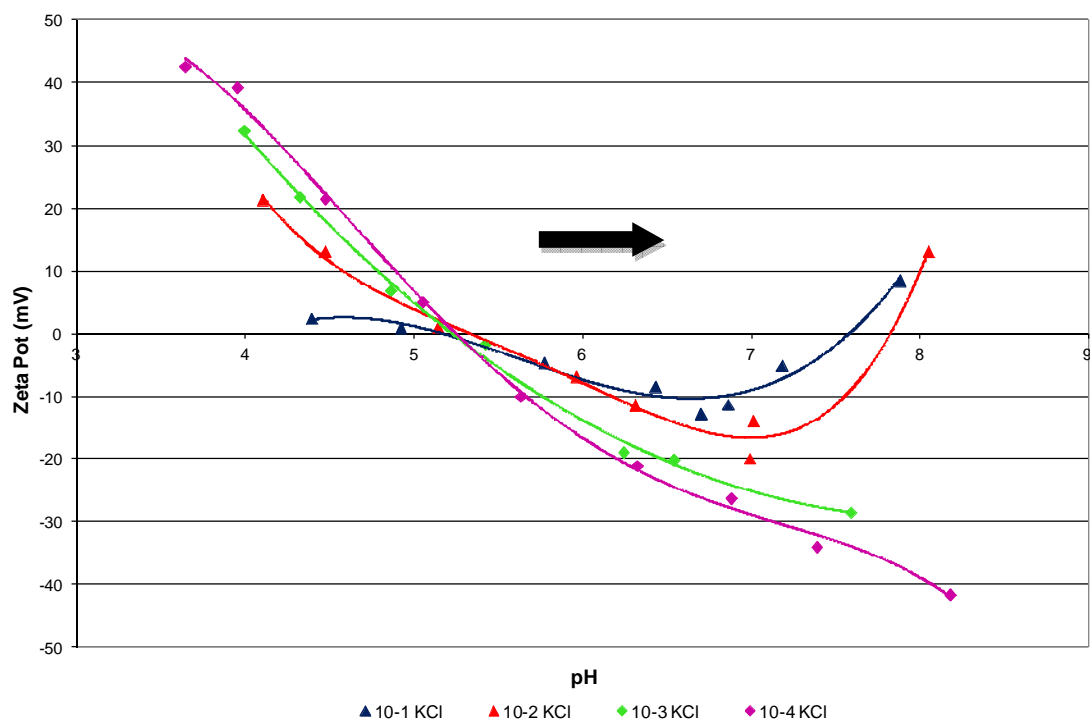


Figure V-22 : Potentiel zêta de NiO en fonction du pH dans des solutions de différentes concentrations en KCl à 25 °C (titrage par KOH)

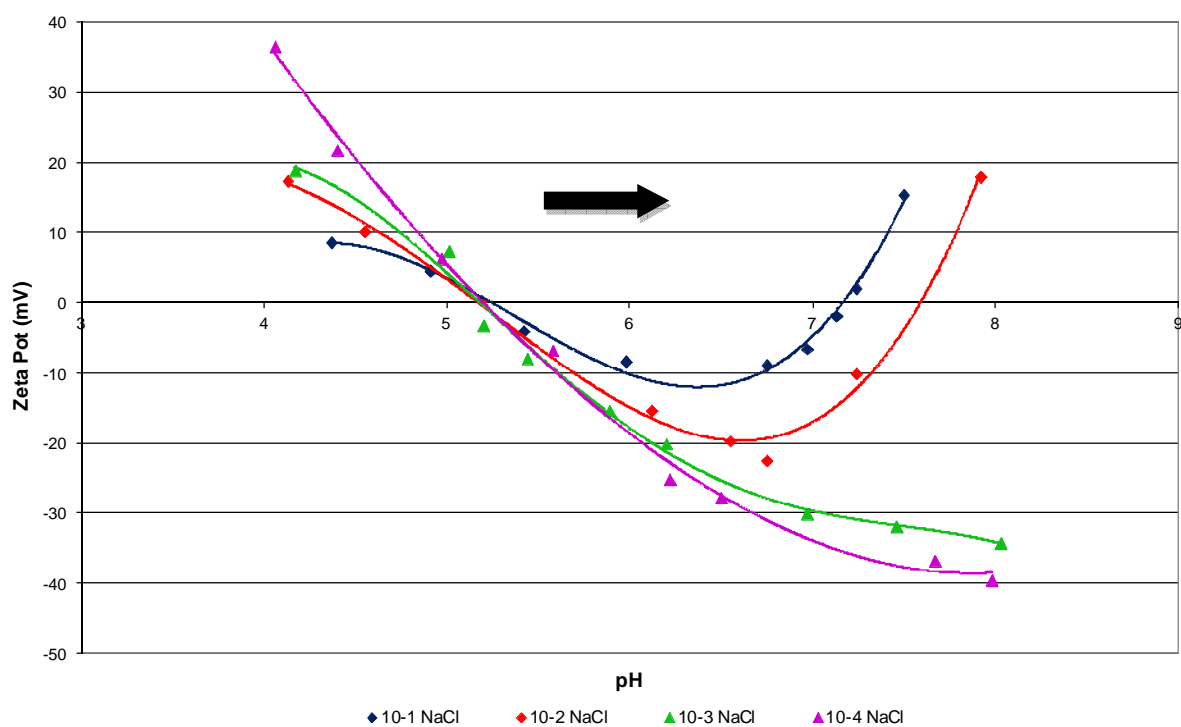


Figure V-23 : Potentiel zêta de NiO en fonction du pH dans des solutions de différentes concentrations en NaCl à 25 °C (titrage par NaOH)

Le Tableau V-9 présente l'ensemble des résultats de pH_{PIE} obtenus à partir des figures précédentes.

Tableau V-9 : Récapitulatif des valeurs de pH_{PIE} à 25 °C

Essai	Spécificité	$pH_{PIE} (\pm 0,1)$
REP1	Réplicat 1 Titrage acide	5.4
REP2	Réplicat 2 Titrage acide	5.3
REP3	Réplicat 3 Titrage base	5.4
REP4	Réplicat 4 Titrage base	5.3
NaCl1	NaCl 10^{-1} mol.L $^{-1}$	5.3
NaCl2	NaCl 10^{-2} mol.L $^{-1}$	5.2
NaCl3	NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$	5.2
NaCl4	NaCl 10^{-4} mol.L $^{-1}$	5.2
KCl1	KCl 10^{-1} mol.L $^{-1}$	5.2
KCl2	KCl 10^{-2} mol.L $^{-1}$	5.4
KCl3	KCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$	5.2
KCl4	KCl 10^{-4} mol.L $^{-1}$	5.2

A partir de la moyenne arithmétique de ces résultats, nous pouvons conclure que le pH_{PIE} à 25 °C de l'oxyde de nickel utilisé lors de cette étude est de $5,3 \pm 0,1$. L'ensemble des travaux réalisés jusqu'à maintenant situent le pH du point de charge nulle entre 3,5 et 12,7 (Kosmulski 2001, 2009). Cette disparité peut s'expliquer en partie par le choix de l'oxyde étudié, la préparation de la poudre et la méthode de mesure. Toutefois, la grande majorité des valeurs publiées est située entre 7,5 et 10. Une étude plus récente (Mahmood et al., 2011) a établi un pH du point de charge nulle du NiO à 8,4 par trois méthodes expérimentales différentes. Le pH_{PIE} déterminé dans ce travail ne correspond donc pas aux valeurs habituellement rencontrées dans la littérature.

Ces expériences de mesure du potentiel zêta ont nécessité un long travail de mise au point de la préparation de la suspension de particules. Le phénomène de remontée du potentiel zêta observé à pH basique pour de fortes forces ioniques est étrange et mérite d'être étudié plus en détail.

Dans le modèle 2pK monosite, les constantes de réaction de surface sont liées au point de charge nulle. Les premiers essais de modélisation ont été réalisés en postulant des constantes basées sur le point isoélectrique mesuré et un écart entre ces constantes comparable à ceux rencontrés dans la littérature ($pK_+=3,3$ et $pK_-=-7,3$). Comme nous le verrons par la suite, les concentrations en site de surface obtenues à partir de ces constantes ne permettent pas de réaliser une bonne modélisation de nos résultats expérimentaux.

V Exploitation des résultats – Discussion

V.1) Ordre de la réaction par rapport aux protons

La première étape de l'analyse des résultats consiste à rassembler l'ensemble des vitesses mesurées expérimentalement et à tracer le logarithme de ces vitesses en fonction du pH pour les différentes températures. La Figure V-24 présente ces résultats. Une régression linéaire (dont les résultats sont présentés sur le graphique) permet de déterminer l'ordre de la réaction par rapport aux protons. Au vu de la non-linéarité qu'il entraîne, l'unique mesure de vitesse à 50 °C et pH 5 n'a pas été prise en compte dans la régression présentée. L'ordre de la réaction par rapport aux protons augmente avec la température et passe de 0,36 à 25 °C à 0,81 à 130 °C. L'influence de la concentration en protons sur la réaction de dissolution évolue donc avec la température.

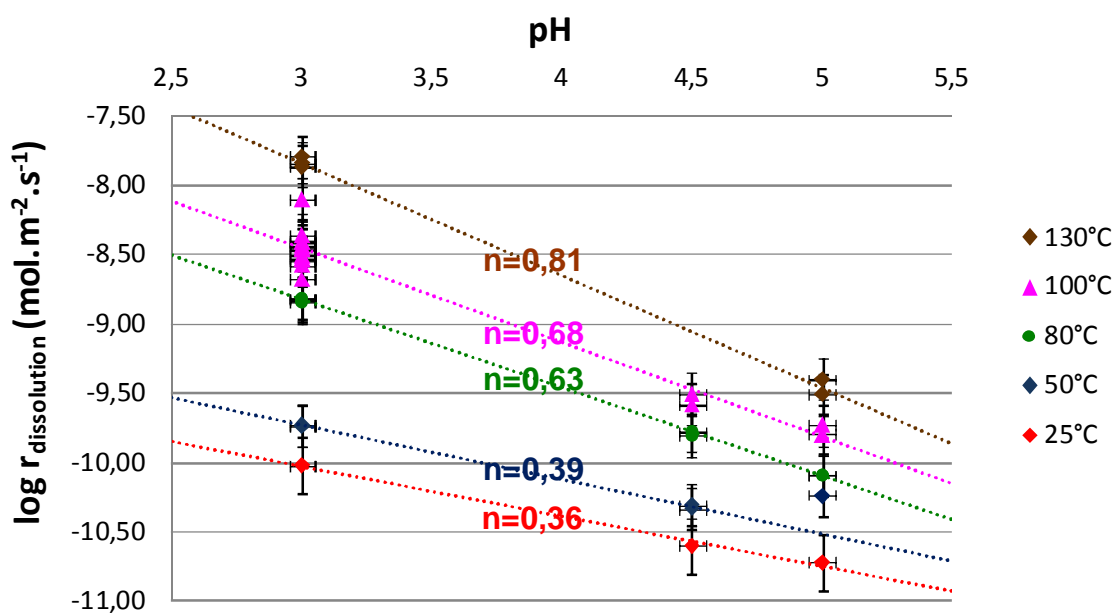


Figure V-24 : Vitesse de dissolution en fonction du pH et ordres de la réaction par rapport aux protons pour les différentes températures expérimentales

V.2) Calcul de l'énergie d'activation à partir des vitesses de dissolution

La dépendance à la température des constantes de dissolution des minéraux est généralement exprimée par la loi d'Arrhenius :

$$r = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation V-32}$$

où k_0 est un facteur pré-exponentiel indépendant de la température, E_a l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits. D'après cette équation, l'énergie d'activation est déduite de la pente de la droite représentant le logarithme des vitesses de dissolution en fonction de l'inverse de la température. Cette droite a donc été tracée pour les trois solutions d'essai utilisées : pH 3, pH 4,5 et pH 5 (Figures V-25 à V-27) et les énergies d'activation ont été renseignées dans le Tableau V-10.

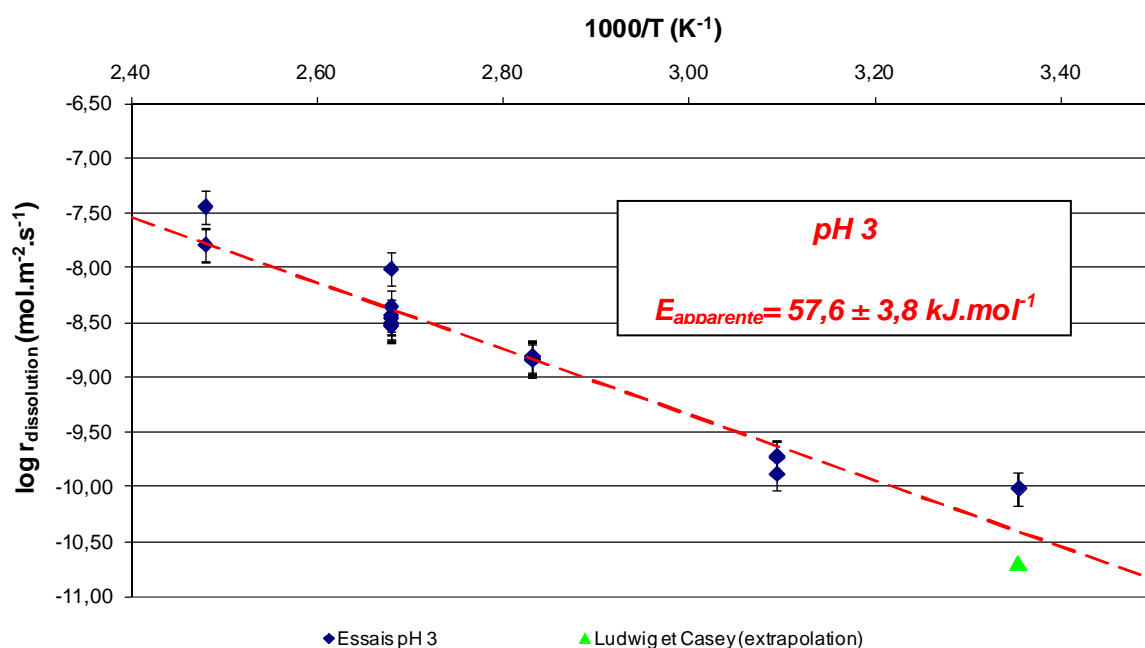


Figure V-25 : Evolution du logarithme de la vitesse de dissolution (mol.m⁻².s⁻¹) en fonction de l'inverse de la température (°K) pour la solution d'essai à pH 3

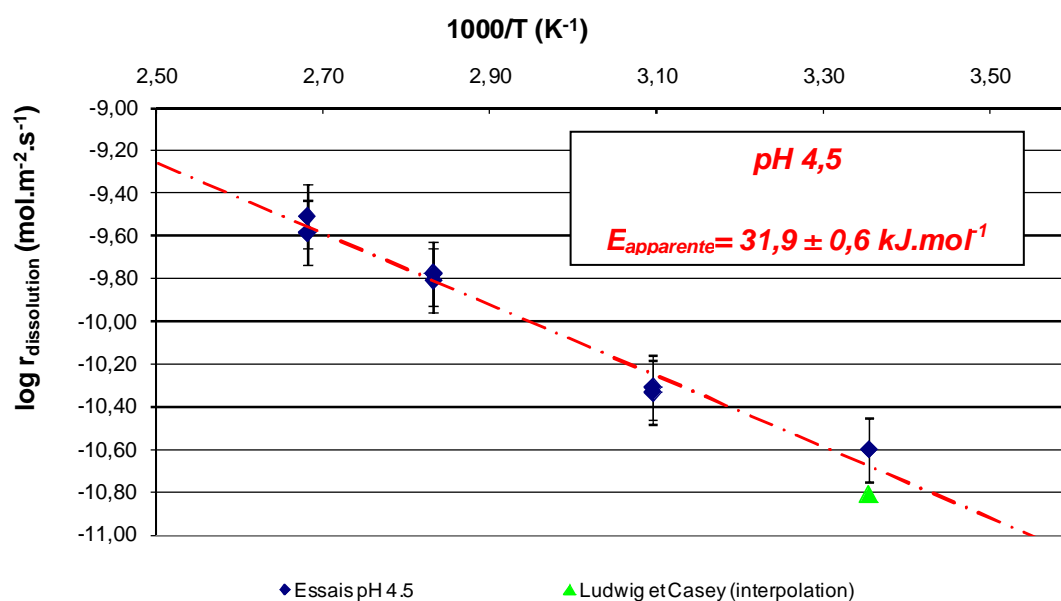


Figure V-26 : Evolution du logarithme de la vitesse de dissolution ($\text{mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1}$) en fonction de l'inverse de la température ($^{\circ}\text{K}$) pour la solution d'essai à pH 4,5

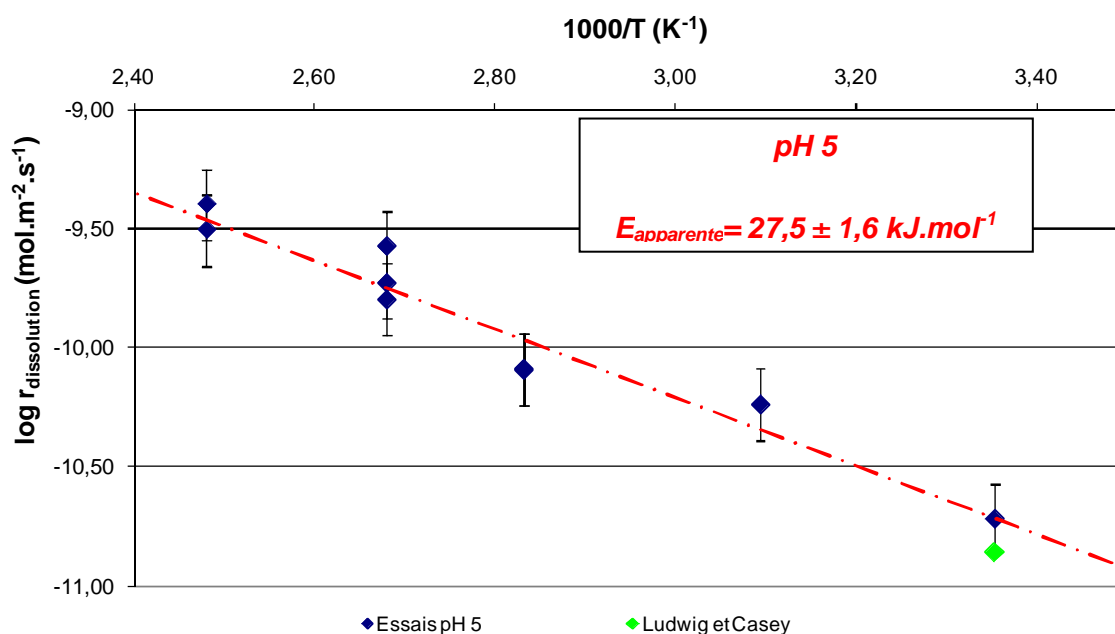


Figure V-27 : Evolution du logarithme de la vitesse de dissolution ($\text{mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1}$) en fonction de l'inverse de la température ($^{\circ}\text{K}$) pour la solution d'essai à pH 5

Tableau V-10 : Energies d'activation apparentes de la réaction de dissolution du NiO

	pH 3	pH 4,5	pH 5
$E_a^{\text{apparente}} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$57,6 \pm 3,8$	$32,9 \pm 0,6$	$27,5 \pm 1,6$

La linéarité des points représentant le logarithme de la vitesse de dissolution en fonction de l'inverse de la température est bonne d'où la faible incertitude sur l'énergie d'activation. Cette énergie d'activation a été mesurée par Pichugina et al. (2002) pour des solutions concentrées (0,4 à 3 mol.L⁻¹) pour différents acides et les valeurs obtenues sont comprises entre 50 et 90 kJ.mol⁻¹. L'énergie d'activation calculée à pH 3 concorde avec ces valeurs. Cependant, une forte diminution de l'énergie d'activation est observée avec l'augmentation du pH de 3 à 4,5 puis à 5.

Les énergies d'activation ainsi calculées sont des énergies d'activation « apparentes » dans lesquelles il faut séparer la contribution de l'enthalpie de la réaction de formation des sites protonés de l'énergie d'activation « réelle » associée à la rupture de la liaison métal-oxygène (Schott et al., 2009 ; Sverjensky et Sahai, 1996 ; Tewari et McLean, 1972). La connaissance des propriétés thermodynamiques de surface de l'oxyde de nickel est donc indispensable afin de pouvoir analyser ces données.

V.3) Modélisation des résultats expérimentaux

- *Outils numériques et données d'entrée*

Le logiciel CHESS (Van Der Lee, 2001) a été utilisé afin de réaliser le calcul en fonction du pH et de la température des concentrations des sites surfaciques. L'algorithme utilisé par le code de calcul a été modifié afin de prendre en compte l'évolution de la constante diélectrique de l'eau en fonction de la température. La base de données thermochimique sélectionnée est la base CTDP (Common Thermodynamic Database Project <http://www.ctdp.org>, version 2.0.13), la dissolution de l'oxyde de nickel étant désactivée. Le logiciel utilise un modèle 2pK monosite. Les calculs ont été réalisés en prenant en compte une distribution à l'interface solide/liquide basée sur le modèle à capacitance constante, CCM, et le modèle de couche diffuse, DLM. Utiliser un modèle plus complexe introduirait un trop grand nombre de variables à ajuster. Les données d'entrée du logiciel sont résumées dans le Tableau V-11. Les paramètres en gras indiquent les données qui ne sont pas contraintes par les conditions expérimentales, ce sont donc des variables d'ajustement.

Tableau V-11 : Données d'entrée du logiciel JChess

<i>Modèle 2pK</i>	<i>Variables</i>		<i>Notation</i>
Données communes	Milieu	Température (en °C)	T
		Volume de solution (en L)	V
		Composition de la solution	pH _{25 °C} , [NaCl]
	Oxyde	Masse d'oxyde (en g)	m
		Surface spécifique de la poudre (en m ² .g ⁻¹)	S
		Masse molaire (en g.mol ⁻¹)	M _w
	Propriétés de surface	Densité de sites (en site.nm ⁻²)	N _s
		Constante de protonation	K ₊ (T)
		Constante de déprotonation	K ₋ (T)
CCM	Capacitance (en F.m ⁻²)		C
DLM	-		-

Il n'existe pas de mesures expérimentales de la densité de sites de l'oxyde de nickel. Ce paramètre est généralement fixé arbitrairement. Ludwig et Casey (1996) ont calculé une densité de sites de 0,95 sites.nm⁻² à partir de leurs résultats expérimentaux. Afin de modéliser les constantes des réactions de surface de différents oxydes, Sverjensky et Sahai (1996) ont fixé de manière arbitraire une densité de sites à 10 sites.nm⁻².

La capacitance de la double couche est un paramètre empirique complexe à prédire. D'après l'Équation V-16, si la permittivité relative de l'interface est considérée égale à celle de la solution ($\epsilon_r \approx 80$) et pour une double couche de 0,3 nm d'épaisseur, on obtient une capacitance de 2,3 F.m⁻². Pour modéliser leurs données expérimentales, Ludwig et Casey (1996) ont arbitrairement fixé la valeur de la capacitance à 1 F.m⁻². Cette valeur a aussi été utilisée par Sverjensky et Sahai (1996).

Comme le montre l'Équation V-8, le choix des valeurs des constantes de protonation et de déprotonation impose la valeur du point de charge nulle. Nous avons tout d'abord utilisé des constantes basées sur le point isoélectrique déterminé par nos expériences de zétamétrie, et un écart entre les deux constantes ΔpK basé sur les données de la littérature (Sverjensky et Sahai, 1996 ; Ludwig et Casey, 1996 ; Mahmood et al., 2011). Les constantes issues de ces auteurs ont aussi été testées avec ce modèle. Toutes ces constantes sont déterminées à partir de mesures (ou de données) à 25 °C. Une extrapolation en température des valeurs de ces constantes a donc été effectuée selon la méthode présentée ci-dessous.

- Extrapolation des constantes de protonation/déprotonation avec la température

La variation de l'enthalpie libre de réaction ΔG_T en fonction de la température et à partir d'une valeur connue à une température donnée T_{ini} est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G_T = \Delta G_{T_{ini}} - \Delta S_{T_{ini}}^0 (T - T_{ini}) + \left(T - T_{ini} - T \cdot \ln \frac{T}{T_{ini}} \right) \Delta C_p^0 \quad \text{Équation V-33}$$

avec T la température absolue, $\Delta S_{T_{ini}}^0$ l'entropie standard de réaction considérée indépendante de la température, R la constante des gaz parfaits, ΔC_p^0 la variation de la capacité calorifique molaire considérée constante sur l'intervalle de température considéré.

A partir des relations de base issues du deuxième principe de la thermodynamique $\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S$ et $\Delta G_T = -RT \ln K_T$, il est possible de relier la constante de réaction de protonation à la température et aux grandeurs thermodynamiques habituelles.

$$\log K_T = \frac{\Delta S_{T_{ini}}^0 - \Delta C_p^0 (1 + \ln T_{ini})}{2,303 R} + \frac{-\Delta H^0 + \Delta C_p^0 T_{ini}}{2,303 RT} + \frac{\Delta C_p^0}{2,303 R} \ln T \quad \text{Équation V-34}$$

Cette équation définit une équation à trois termes en fonction de la température. L'hypothèse simplificatrice supplémentaire d'une variation de la capacité calorifique molaire nulle ($\Delta C_p^0 = 0$) réduit cette équation à deux termes et impose que l'enthalpie et l'entropie standard de réaction soient constantes.

En analysant les résultats de nombreux travaux publiés dans la littérature, Kulik (2006) a émis l'hypothèse que l'entropie de création des sites protonés est constante avec la température et vaut $25 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour la plupart des oxydes métalliques simples. Dès lors, il est possible de calculer la variation de la constante de la réaction de formation des sites protonés en fonction de la température à partir de valeurs à 25°C . Il a été arbitrairement postulé que la constante de déprotonation évolue de façon similaire à la constante de protonation afin de représenter l'effet de la température sur le point de charge nulle. L'évolution de la constante de déprotonation est donc calculée à partir des mêmes équations et de la même valeur d'entropie que pour la réaction de protonation. Les Tableaux V-12 à V-15 présentent les résultats des calculs des constantes de réactions surfaciques jusqu'à 130°C à partir des constantes à 25°C déduites de la valeur de PIE mesurée par zétamétrie et à partir des différentes constantes à 25°C issues de la littérature (Mahmood et al., 2011 ; Ludwig et Casey, 1996 ; Sverjensky et Sahai, 1996). Ces valeurs seront ensuite utilisées comme données d'entrée pour le calcul des concentrations en sites surfaciques.

Tableau V-12 : Constantes de protonation et de déprotonation extrapolées en température à partir des valeurs à 25 °C calculées à partir du PIE déterminé par zétamétrie

<i>Température (°C)</i>	<i>ΔS_+ et ΔS_- (J.K⁻¹.mol⁻¹)</i>	<i>ΔH_+ (kJ.mol⁻¹)</i>	<i>logK₊(T)</i>	<i>ΔH_- (kJ.mol⁻¹)</i>	<i>-logK₋(T)</i>
25	25	-11,4	3,3	49,1	7,3
50			3,15		6,63
80			2,99		5,96
100			2,90		5,57
130			2,78		5,06

Tableau V-13 : Constantes de protonation et de déprotonation extrapolées en température à partir des valeurs à 25 °C calculées par Mahmood et al. (2011)

<i>Température (°C)</i>	<i>ΔS_+ et ΔS_- (J.K⁻¹.mol⁻¹)</i>	<i>ΔH_+ (kJ.mol⁻¹)</i>	<i>logK₊(T)</i>	<i>ΔH_- (kJ.mol⁻¹)</i>	<i>-logK₋(T)</i>
25	25	-29,1	6,4	66,2	10,3
50			6,01		9,60
80			5,61		8,90
100			5,38		8,49
130			5,07		7,95

Tableau V-14 : Constantes de protonation et de déprotonation extrapolées en température à partir des valeurs à 25 °C calculées par Ludwig et Casey (1996)

<i>Température (°C)</i>	<i>ΔS_+ et ΔS_- (J.K⁻¹.mol⁻¹)</i>	<i>ΔH_+ (kJ.mol⁻¹)</i>	<i>logK₊(T)</i>	<i>ΔH_- (kJ.mol⁻¹)</i>	<i>-logK₋(T)</i>
25	25	-38,8	8,1	61,1	9,4
50			7,57		8,57
80			7,04		7,73
100			6,73		7,24
130			6,33		6,61

Tableau V-15 : Constantes de protonation et de déprotonation extrapolées en température à partir des valeurs à 25 °C calculées par Sverjensky et Sahay (1996)

<i>Température (°C)</i>	<i>ΔS_+ et ΔS_- (J.K⁻¹.mol⁻¹)</i>	<i>ΔH_+ (kJ.mol⁻¹)</i>	<i>logK₊(T)</i>	<i>ΔH_- (kJ.mol⁻¹)</i>	<i>-logK₋(T)</i>
25	25	-49,6	10	72,5	11,4
50			9,33		10,42
80			8,65		9,42
100			8,25		8,85
130			7,74		8,09

- Calculs des concentrations en site de surfaciques à l'aide du code de calcul CHESS

Les Figures V-29 et V-30 présentent les résultats des calculs de concentrations en sites de surface réalisés à l'aide du code de calcul CHESS pour une densité de sites N_s de 1 sites.nm^{-2} et avec les constantes de réactions surfaciques à 25°C de Mahmood et al. (2011) respectivement avec les modèles CCM ($C=1 \text{ F.m}^{-2}$) et DLM à 25 et 130°C . La forme des courbes représentant l'évolution des concentrations des sites de surface en fonction du pH est relativement similaire pour les deux modèles. Les fronts de concentration présentent une évolution linéaire en fonction du pH pour le modèle CCM et tendent légèrement vers une évolution exponentielle pour le modèle DLM. L'évolution des courbes avec la température (déplacement des fronts vers les pH acide) est identique car elle est conditionnée par l'évolution des enthalpies de protonation et de déprotonation.

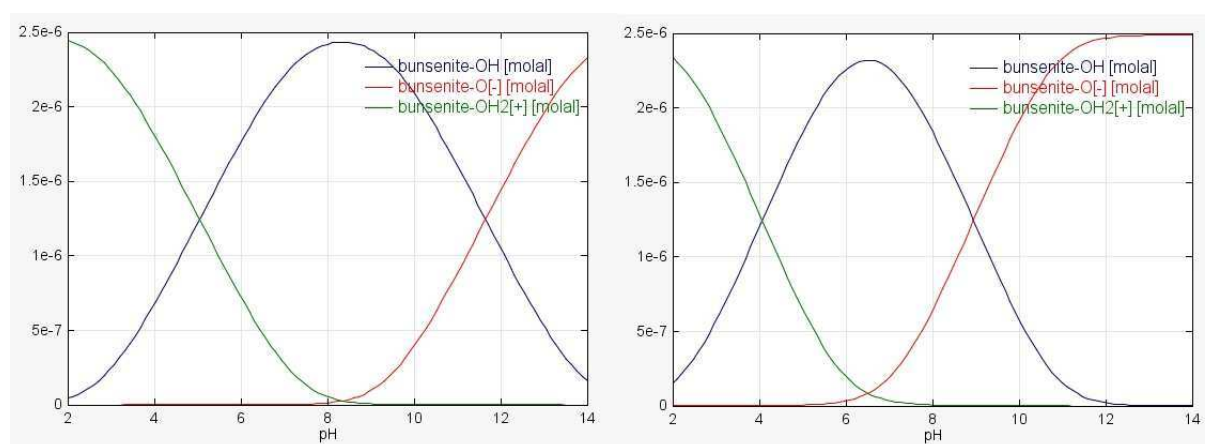


Figure V-28 : Concentrations des sites de surface calculées par CHESS en fonction du pH à 25°C (à gauche) et 130°C (à droite) modèle 2pK monosite CCM $C=1 \text{ F.m}^{-2}$ $N_s=1 \text{ site.nm}^{-2}$ (Mahmood et al., 2011)

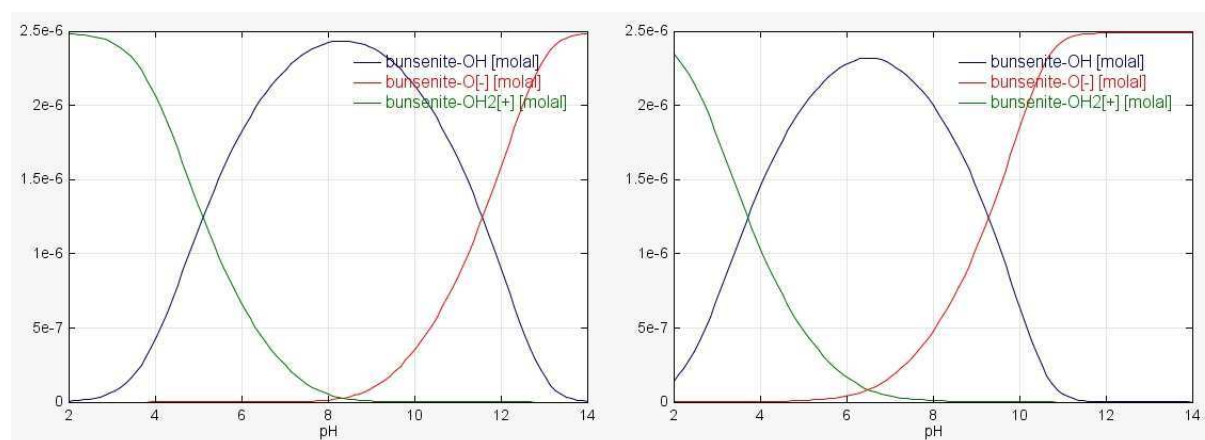


Figure V-29 : Concentrations des sites de surface calculées par CHESS en fonction du pH à 25°C (à gauche) et 130°C (à droite) modèle 2pK monosite DLM $N_s=1 \text{ site.nm}^{-2}$ (Mahmood et al., 2011)

- Modélisation de la vitesse de dissolution de NiO

A partir de la concentration des sites protonés surfaciques calculée à l'aide du logiciel CHESS, on peut en utilisant l'Équation V-4 décrire la vitesse de dissolution de l'oxyde de nickel en fonction du pH et de la température. Pour ce faire, il convient de connaître l'ordre de la réaction par rapport à la concentration surfacique des protons. Des études précédentes portant sur la dissolution d'oxydes métalliques ont montré que cet ordre de réaction de dissolution peut être considéré égal à la valence du métal (Stumm, 1992 ; Ludwig et Casey, 1996 ; Pokrovsky et Schott, 2000, 2004 ; Guy et Schott, 1989). Dans la suite des calculs, nous avons donc fait l'hypothèse que l'ordre de la réaction était égal à 2, soit la valence du nickel en solution. La vitesse de dissolution peut être exprimée à partir de l'équation suivante :

$$r_{dissolution} = A_0 \exp\left(-\frac{E_a^{réelle}}{RT}\right) \{ \equiv Ni - OH_2^+ \}^2 \quad \text{Équation V-35}$$

Les valeurs des vitesses de dissolution ainsi modélisées ont été comparées aux vitesses mesurées expérimentalement. Une régression non-linéaire par la méthode des moindres carrés a été appliquée à l'Équation V-35 afin de déterminer les paramètres (A_0 et E_a) qui permettent d'interpoler au mieux les données expérimentales. Le Tableau V-16 présente ces résultats. Le résidu de la régression présenté dans ce tableau est égal à la somme des moindres carrés. La qualité de la régression est d'autant meilleure que la valeur du résidu est petite.

Tableau V-16 : Résultats de la régression non-linéaire appliquée à la vitesse de dissolution pour différentes constantes de réaction de surface issues de la littérature (modèle 2pK monosite)

Données d'entrée					Résultats de la régression		
Modèle	$pK_{+}^{25^{\circ}C}$	$pK_{-}^{25^{\circ}C}$	N _s (sites.nm ⁻²)	C (F.m ⁻²)	log A ₀ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	E _a (kJ.mol ⁻¹)	Résidu
DLM	Basées sur PIE expérimental		1	-	12,1 ± 1,4	51,8 ± 9,5	56,35
	3,3	-7,3					
	Mahmood et al. (2011)		1	-	10,8 ± 0,6	56,5 ± 3,7	8,55
	6,4	-10,3					
	Ludwig et Casey (1996)		1	-	8,8 ± 1,2	46,9 ± 8,2	40,65
	8,1	-9,4					
	Sverjensky et Sahai (1996)		10	-	7,1 ± 1,2	47,9 ± 7,7	37,54
	10	-11.4					
CCM	Basées sur PIE expérimental		1	1	13,0 ± 1,8	57,8 ± 12,1	90,87
	3,3	-7,3					
	Mahmood et al. (2011)		1	1	9,9 ± 0,7	51,0 ± 4,7	13,57
	6,4	-10,3					
	Ludwig et Casey (1996)		1	1	8,4 ± 1,3	44,2 ± 8,5	44,03
	8,1	-9,4					
	Sverjensky et Sahai (1996)		10	1	7,2 ± 1,6	30,9 ± 10,7	71,62
	10	-11.4					

D'après le Tableau V-16, les constantes de réaction qui permettent au mieux d'interpoler les résultats expérimentaux sont les constantes calculées par Mahmood et al. (2011). En effet, avec ces constantes et quelque-soit le modèle de correction électrostatique, le résidu de la régression et les erreurs standards sur la détermination des paramètres sont largement inférieurs à ceux obtenus à partir des constantes de Ludwig et Casey (1996) ou de Sverjensky et Sahai (1996). Nous utiliserons donc les constantes de protonation et de déprotonation à 25 °C calculées par Mahmood et al. (2011) pour décrire nos résultats expérimentaux.

Les énergies d'activation calculées avec le modèle DLM sont légèrement supérieures à celles calculées avec le modèle CCM. Les résidus de régression obtenus avec le modèle DLM sont relativement inférieurs à ceux obtenus avec le modèle CCM. Ceci confirme les observations effectuées sur l'allure des courbes donnant la variation des concentrations des sites surfaciques en fonction du pH. Le choix du modèle DLM simplifie la régression en supprimant la détermination d'un paramètre. Pour la modélisation de nos résultats, la distribution des charges électrostatiques sera représentée à l'aide du modèle de couche diffuse DLM.

Afin d'améliorer la modélisation de la vitesse de dissolution, la densité de sites a été ajoutée aux paramètres à optimiser par la régression non-linéaire. Le résultat de cette régression est présenté dans le Tableau V-17. La régression a déterminé une densité de sites de $18,5 \pm 9,6$ sites.nm⁻². La très grande incertitude sur cette valeur montre que le modèle est relativement peu sensible à une variation de la densité de sites. En effet, les valeurs de log A₀ et de E_a calculées à partir de la régression varient de moins de 0,5 mol.m⁻².s⁻¹ et 1,8 kJ.mol⁻¹ pour une densité de sites comprise entre 0,5 et 20 sites.nm⁻².

Tableau V-17 : Optimisation de la densité de sites

<i>Données d'entrée</i>			<i>Résultats de la régression</i>			
Modèle	$pK_{+}^{25^{\circ}C}$	$pK_{-}^{25^{\circ}C}$	N _s (sites.nm ⁻²)	log A ₀ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	E _a (kJ.mol ⁻¹)	Résidu
DLM	<i>Mahmood et al.</i> (2011)		18,5 ± 9,6	10,7 ± 0,6	56,5 ± 3,7	5,93
	6,4	-10,3				

Des calculs ont été réalisés afin d'observer l'effet du choix des constantes de réaction de surface sur la régression des paramètres de (A₀ et E_a) de la constante cinétique. Le choix de la constante de déprotonation a relativement peu d'influence sur la régression. En effet, augmenter ou diminuer cette constante de 2 unités ne diminue pas la qualité de la régression et entraîne une variation de l'énergie d'activation de moins de 0,5 kJ. Le résidu de la régression et l'incertitude sur les paramètres augmente de manière significative quand la valeur de la constante de protonation se rapproche de la constante de déprotonation. Le choix de la constante de protonation a une grande influence sur la qualité de la régression. Le résidu et l'incertitude sur les paramètres augmentent fortement quand la valeur de la constante de protonation s'éloigne de plus d'une unité de 6.

- Détermination de l'énergie d'activation réelle

La modélisation suivant l'Équation V-35 de la vitesse de dissolution permet donc de déterminer l'énergie d'activation « réelle » E_a associée à la constante cinétique de dissolution k_0 . La valeur déterminée $E_a = 56,5 \pm 3,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ coïncide avec l'intervalle d'énergie 50-90 kJ.mol^{-1} proposé par Pichugina et al. (2002). La Figure V-30 compare les valeurs expérimentales de la vitesse dissolution de NiO en fonction de la température et du pH à celles calculées à l'aide de l'équation Équation V-35, la concentration en sites protonés est calculée à partir d'un modèle 2pK monosite DLM avec une densité de sites de $18,5 \text{ sites.nm}^{-2}$ et les constantes de réaction à 25 °C issues de Mahmood et al. (2011).

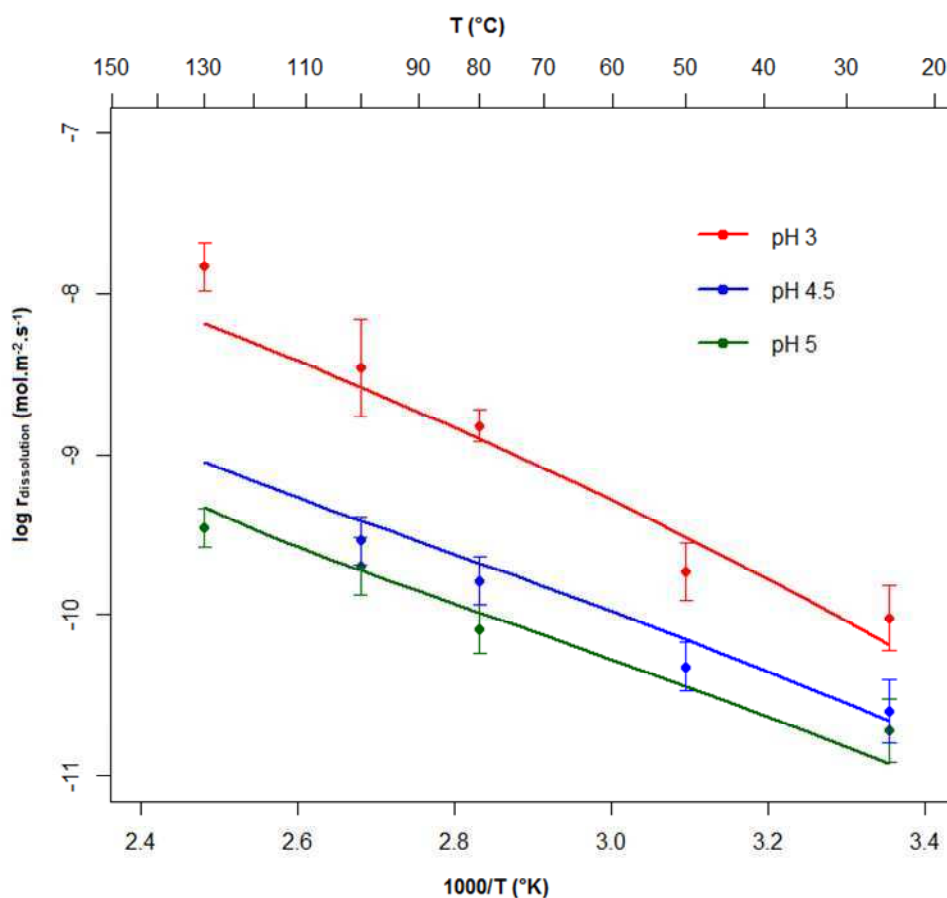


Figure V-30 : Modélisation de la vitesse de dissolution (modèle 2pK monosite DLM $N_s=18,5 \text{ sites.nm}^{-2}$) et comparaison aux données expérimentales

Le graphique montre un bon accord entre les points expérimentaux et le modèle. Cependant, les vitesses mesurées à 25 °C sont toutes supérieures aux prédictions du modèle. Il pourrait être tentant de ne pas prendre en compte ces points lors de la régression, l'énergie d'activation passe alors à $65,9 \pm 4,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Au vu du faible nombre de mesures et de la gamme restreinte de pH étudié, il est préférable de conserver un maximum de points pour la régression.

- Discussion du modèle

Dans cette section sont discutées les principales hypothèses sur lesquelles s'appuie le modèle.

Tout d'abord, l'ordre de la réaction a été supposé égal à la valence du métal comme l'ont proposé de nombreux auteurs ayant travaillé sur la cinétique dissolution des oxydes (Stumm, 1992 ; Pokrovsky et Schott, 2000, 2004 ; Guy et Schott, 1989). Ludwig et Casey (1996) ont vérifié cette hypothèse en modélisant leurs données expérimentales de dissolution de l'oxyde de nickel. Ce travail est basé à la fois sur des mesures de vitesses de dissolution et des titrations de surface. Pichugina et al. (2002) utilisent un modèle cinétique basique qui ne prend pas en compte la charge de surface et l'interface solide-liquide, et ont déterminé un ordre de réaction par rapport aux protons de $0,5 \pm 0,1$.

Le modèle dépend fortement de la distribution des différents sites de surface calculée à partir du modèle 2pK monosite. Les constantes de réaction sont les paramètres d'entrée qui ont le plus d'influence sur les résultats de la régression. Elles sont liées au point de charge nulle par l'Équation V-8 et sont généralement déterminées à partir de données expérimentales de titration de surface. Dans ce travail, les constantes ont été tirées des données disponibles dans la littérature à température ambiante.

L'extrapolation des valeurs de ces constants en fonction de la température repose sur les trois hypothèses suivantes.

1) L'entropie de réaction est indépendante de la température. Cette hypothèse a été émise par Kulik (2000, 2006) se base sur la corrélation empirique, observée pour de nombreux oxydes simples, qui indique que l'enthalpie standard de protonation $\Delta_r H^0_{prot,298}$ diminue quand le pH du point de charge nulle pH_{PZC} augmente. Cette propriété a aussi été remarquée par Welosowski et al. (2000) dans leurs travaux sur les propriétés de surface de la magnétite.

2) La capacité calorifique molaire de réaction est nulle (ce qui implique une enthalpie de réaction constante). En l'absence de données expérimentales, cette hypothèse permet de simplifier les calculs. En effet, d'après l'Équation V-34, $\log K$ est proportionnel à l'inverse de la température absolue. L'utilisation d'un modèle plus complexe ($\Delta C_p^0 \neq 0$) pourrait être envisagée si on disposait de données expérimentales permettant de contraindre le ΔC_p de réaction, par exemple des titrations de surface de NiO à différentes températures.

3) Les constantes de protonation et de déprotonation évoluent de façon similaire avec la température. Ces constantes peuvent être définies soit par leurs valeurs pK_+ et pK_- soit par le point de charge nulle et l'écart entre les deux constantes ΔpK . Machesky et al. (2006) ont montré à partir de données expérimentales, que le point de charge nulle de divers oxydes (TiO_2 , ZrO_2 , Fe_3O_4 , $NiFe_2O_4$) évolue avec la température de façon similaire à la constante de dissociation de l'eau. Dans notre cas, l'évolution des constantes avec la température contraint l'évolution du point de charge nulle. Il n'existe pas de données sur la variation de ΔpK en fonction de la température. Sverjensky et Sahai (1996) ont prédit les constantes de réaction

surfaciques de quelques oxydes à 25 °C. Ils ont établi une formule permettant de calculer l'écart entre les constantes de réaction de surface en fonction de la valence de liaison et du rayon de l'ion métallique hydraté. Pour NiO et avec un modèle 2pK CCM, leurs calculs conduisent à $\Delta pK = 1,4$ ce qui est un écart relativement faible. Notre modèle est basé sur le fait que la concentration des sites déprotonés est négligeable par rapport à la concentration des sites protonés. Or, un écart entre les deux constantes inférieur à 2,5 entraîne, lors du calcul des concentrations en sites de surface, le recoupement des domaines d'existence des sites protonés et déprotonés, ce qui contredit l'hypothèse précédente.

Le modèle de la couche diffuse (DLM) a été utilisé pour représenter l'effet électrostatique de la charge de surface. Ce modèle a pour principal avantage de prendre en compte l'effet de la température. Pour cette raison, il a été préféré au modèle à capacitance constante (CCM) qui considère une distribution des ions fixe quelle que soit la température. Cependant le principal inconvénient du modèle de la couche diffuse est de ne pas tenir compte de la taille des ions qui impose une distance limite d'approche de la surface. Le modèle de Stern (BSM) combine les modèles CCM et DLM, il prend en compte l'effet de la taille des ions par la couche interne et l'effet de la température par la couche diffuse externe. Son utilisation pourrait être envisagée mais impose la détermination d'un paramètre supplémentaire : la capacitance de la couche interne.

VI Conclusions

La vitesse de dissolution de l'oxyde de nickel a été mesurée en réacteur en circulation entre 50 et 130 °C dans des solutions d'HCl (pH 3, 4,5 et 5) à force ionique constante (NaCl 0,1 mol.L⁻¹). Cette vitesse a également été mesurée à 25 °C selon la méthode du pH stationnaire. La différence entre les énergies d'activation apparentes, calculées à partir de ces résultats, à pH 3 ($E_a = 57,6 \pm 3,8$ kJ.mol⁻¹), pH 4,5 ($E_a = 32,9 \pm 0,6$ kJ.mol⁻¹), et pH 5 ($E_a = 7,5 \pm 1,6$ kJ.mol⁻¹) s'explique par une modification des propriétés de la surface de l'oxyde. Les énergies apparentes mesurées représentent une combinaison de l'énergie d'activation de la réaction de rupture des liaisons métal-oxygène et de l'enthalpie de la réaction de protonation des sites de surface. La vitesse de dissolution de NiO en milieu acide, tout comme celle d'autres oxydes simples, peut être décrite dans le cadre des concepts de la coordination chimique de surface. Le calcul de la constante cinétique de dissolution dans le cadre de ce modèle permet ainsi de déterminer l'énergie d'activation réelle de la réaction de dissolution. Ce calcul nécessite cependant de connaître la concentration des sites de surface protonés en fonction du pH de la solution et de la température. L'ordre de la réaction par rapport à la concentration surfacique de protons est considéré égal à la valence de l'ion métallique.

La modélisation à l'aide du logiciel CHESS de la charge de surface au moyen d'un modèle 2pK monosite à couche diffuse (DLM) permet de calculer les concentrations des sites de

surface protonés, déprotonés et neutres. La réponse de ce modèle dépend de plusieurs paramètres : N_s la densité de sites, $pK_+(T)$ la constante de protonation et $pK_-(T)$ la constante de déprotonation qui sont toutes deux dépendantes de la température. Les valeurs à 25 °C de ces constantes ont été tirées de la littérature (Mahmood et al, 2011) puis elles ont été extrapolées en température. Pour cela, l'enthalpie de la réaction a été considérée constante sur l'intervalle de température étudié et la capacité calorifique est considérée nulle. La densité de sites de surface a été fixée à 18,5 sites.nm⁻² mais les résultats du modèle sont peu sensibles à la valeur de N_s .

A partir des résultats expérimentaux et des calculs CHESS, une régression non-linéaire par la méthode des moindres carrés a été appliquée à l'équation v-35. Cette régression a permis de déterminer l'énergie d'activation réelle de la réaction de dissolution de l'oxyde de nickel. La valeur obtenue, **56,5 ± 3,7 kJ.mol⁻¹**, coïncide avec l'intervalle de 50-90 kJ.mol⁻¹ proposé par Pichugina et al. (2002). Les vitesses de dissolution calculées à partir de cette énergie d'activation et des concentrations des sites de surface calculées par CHESS sont relativement proches des mesures expérimentales. Cependant le domaine de pH investigué dans cette étude est restreint alors que le calcul des concentrations en sites de surface dépend fortement du pH de la solution. L'obtention de vitesses de dissolution sur une plus large gamme de pH permettrait de conforter la robustesse du modèle.

Afin de mieux appréhender les propriétés de surface de l'oxyde de nickel, des expériences de mesure du potentiel zêta ont été réalisées à 25 °C. Le potentiel d'une suspension de particules d'oxyde de nickel a été mesuré en fonction du pH pour des forces ioniques comprises entre 10⁻¹ et 10⁻⁴ mol.L⁻¹. Un point isoélectrique de 5,3 ± 0,1 a été déterminé. Cette valeur est en désaccord avec les données issues de la littérature, qui situent le point de charge nulle entre 7,5 et 10. De plus, la valeur du point isoélectrique déterminée lors de nos expériences ne permet pas de décrire de manière satisfaisante les vitesses de dissolution mesurées dans ce travail. De nouvelles expériences, incluant des titrations de surface, sont donc nécessaires afin de confirmer ou non la valeur du point isoélectrique mesurée dans cette étude.

CHAPITRE 6

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le travail présenté dans ce manuscrit s'est articulé autour de quatre axes : la conception de la boucle SOLO pour la mesure de solubilités à haute température, la caractérisation et la préparation des oxydes étudiés lors de l'étude expérimentale, la mesure de la solubilité d'un ferrite de nickel stœchiométrique NiFe_2O_4 entre 100 et 200 °C et la mesure de la vitesse de dissolution de l'oxyde de nickel NiO jusqu'à 130 °C en milieu acide (pH 3 à 5).

I Cellule de mesure de solubilité à haute température

La boucle SOLO, présentée dans le Chapitre 1, est une cellule de mesure de solubilité à haute température. Cette cellule a été installée dans les laboratoires EDF sur le site des Renardières. Le principe du réacteur piston, sur lequel se base cette installation, possède initialement de nombreux avantages dans le cadre des mesures de solubilité : un temps d'atteinte de l'équilibre réduit et une grande souplesse dans la modification des conditions expérimentales. L'injection d'une solution d'acide à la température d'essai permet de fixer la composition de la phase liquide. De plus, les matériaux en contact avec la solution expérimentale ont été choisis dans le but d'éviter toute interaction avec les espèces dissoutes. Ainsi, la partie basse température est constituée de PEEK et de PTFE, alors que les surfaces mouillées de la partie haute température de l'installation sont constituées de Platine Rhodié. Les difficultés de mise au point du réacteur sont principalement dues au comportement de cet alliage à haute température.

Les tests de vérification du bon fonctionnement de la cellule (étanchéité du réacteur, régulation de la pression et de la température) ont été effectués. La mise en route de l'installation débutera par la mesure de la solubilité de l'oxyde de nickel NiO , déjà mesurée par Palmer et al. (2011) sur l'installation du Oak Ridge National Laboratory. La comparaison des résultats permettra ainsi de confirmer la validité des mesures obtenues avec la boucle SOLO. Par la suite, l'effet de l'injection de lithine et d'acide borique sur la solubilité de l'oxyde de nickel sera investigué.

II Caractérisation et préparation des oxydes

La poudre d'oxyde de nickel NiO , utilisée lors des expériences en réacteur à circulation, a subi différentes préparations dans le but de se débarrasser des fines particules ($< 1 \mu\text{m}$) qui engendraient des problèmes de bouchage du fritté. L'attaque chimique et la centrifugation ne permettent pas de diminuer la quantité de fines particules mais modifient la répartition des populations de particules de plus grosse taille. Nous avons choisi d'appliquer un traitement thermique à la poudre utilisée lors des essais. La poudre est chauffée pendant deux cycles de

20 heures à 1000 °C. Ce traitement permet d'éliminer plus de la moitié des fines particules, augmente la taille moyenne des particules et crée des agrégats. Après le traitement thermique, la poudre est passée dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes afin de désolidariser les agrégats les plus faiblement liés. Deux méthodes de préparation n'ont pas été testées : le tamisage et la sédimentométrie. Cependant, ces techniques ne permettraient de séparer que les macro-particules (diamètre de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de microns) du reste de la poudre. Ces particules ne représentent qu'une faible proportion (< 20 %) de la masse de la poudre. Au vu du prix de la poudre et des masses d'oxyde nécessaires, ces techniques de séparation ne sont pas envisageables.

Un protocole simple de synthèse expérimentale d'un ferrite de nickel stœchiométrique par fusion en sels fondus a été mis au point. Une quantité stœchiométrique des réactifs (NiO et Fe₂O₃) et une masse de sels (NaCl et KCl), égale à la moitié de la masse totale d'oxyde, sont mélangées mécaniquement et par ultrasons dans un creuset. L'ensemble est chauffé dans un four sous air à 1000 °C pendant 15 heures. Le produit obtenu est ensuite lavé avec de grandes quantités d'eau afin de dissoudre les sels. Les analyses réalisées sur le produit final montrent la présence d'hématite en faible quantité mais dont la proportion augmente quand les quantités de réactifs ou de sels augmentent. La masse de ferrite de nickel synthétisée lors de ces essais est donc limitée à quelques grammes. Cette limitation est probablement due à une mauvaise homogénéisation du mélange des réactifs et des sels, paramètre difficilement quantifiable expérimentalement. Le développement de ce protocole n'a nécessité qu'un nombre relativement limité d'essais. L'influence de certains paramètres (température et temps de chauffe) n'a pas été étudiée. Des essais complémentaires peuvent donc être envisagés dans le but de diminuer la quantité d'hématite contenue dans le produit final.

III Mesure de la solubilité de NiFe₂O₄

La solubilité d'un ferrite de nickel stœchiométrique NiFe₂O₄ synthétisé expérimentalement a été mesurée dans une cellule potentiométrique à électrodes à hydrogène entre 100 et 200 °C en milieu acide. Une seule expérience a été réalisée du fait de la durée des essais. Les résultats montrent une dissolution incongruente du ferrite de nickel avec un excès de fer qui laisse supposer que la réaction d'une phase secondaire influence l'équilibre du système.

Le ferrite de nickel étudié contient de faibles quantités d'hématite n'ayant pas réagi. Nous avons donc envisagé différentes réactions hypothétiques qui permettraient d'expliquer les concentrations observées. Les réactions suivantes ont été prises en compte : dissolution de l'hématite Fe₂O₃, de la magnétite Fe₃O₄, et de l'oxyde de nickel NiO. Différents rapports de concentrations ont été calculés et comparés aux rapports théoriques des produits de solubilité des réactions envisagées. Ces constantes ont été calculées à partir de la base de données

thermodynamiques du logiciel MULTEQ (EPRI, 2009) et du modèle de correction d'activité en phase aqueuse à température élevée associé. Bien que la concentration exacte d'hydrogène dissous ne soit pas connue, les résultats du calcul de l'équilibre chimique, en présence d'un excès de fer, décrivent de manière satisfaisante les concentrations en fer et en nickel observées au cours de l'essai. Cependant, les données ne sont pas suffisamment nombreuses pour conclure sur les réactions qui dominent l'équilibre de dissolution du ferrite de nickel.

Lorsque la cellule à hydrogène est conditionnée avec de l'hydrogène pur, la concentration en hydrogène dissous peut être calculée à partir de la pression en gaz et de la température grâce à la fugacité de l'hydrogène. Ce raisonnement ne peut pas être utilisé directement pour notre expérience, dans laquelle nous avons utilisé un mélange d'argon et de 2 % d'hydrogène. L'utilisation d'une membrane de Shaw peut être envisagée afin de connaître la concentration en hydrogène dissous dans le réacteur sans en modifier la composition.

IV Mesure de la vitesse de dissolution de l'oxyde de nickel

IV.1) Volet expérimental

La vitesse de dissolution de l'oxyde de nickel a été mesurée jusqu'à 130 °C dans une gamme de pH acide (pH 3 à 5). Les mesures à température ambiante ont été réalisées selon la méthode du pH stationnaire. Les mesures à plus haute température ont été réalisées dans un réacteur à circulation de type « mixed-flow ». Les résultats expérimentaux ont ensuite été comparés à la vitesse calculée à partir de l'équation suivante :

$$r_{dissolution} = k_0 \exp^{-E_a/RT} \{ \equiv Ni - OH_2^+ \}^2 \quad \text{Équation VI-1}$$

où k_0 représente le facteur pré-exponentiel (en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), E_a l'énergie d'activation de la réaction de dissolution (en kJ.mol^{-1}), $\{ \equiv Ni - OH_2^+ \}$ la concentration des sites de surface protonés, R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et T la température absolue (en Kelvin). La concentration des sites de surface protonés, en fonction du pH et de la température, a été calculée à l'aide du logiciel CHESS pour un modèle 2pK monosite à couche diffuse (DLM) et une densité de sites de $18,5 \text{ sites.nm}^{-2}$. Les constantes thermodynamiques des réaction de protonation et de déprotonation à 25 °C ont été issues de la littérature (Mahmood et al., 2011). Ces constantes ont ensuite été extrapolées à plus haute température. Pour ce faire, l'entropie et l'enthalpie de protonation ont été considérées constantes avec la température ($\Delta C_p=0$).

Plusieurs observations découlent de cette modélisation :

- Les vitesses de dissolution, calculées à partir de l'Équation VI-1, décrivent les résultats expérimentaux de manière satisfaisante, compte tenu des incertitudes.
- L'énergie d'activation de la réaction de dissolution du NiO est de $56,5 \pm 3,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec les valeurs généralement constatées pour l'énergie d'activation de dissolution des oxydes et coïncide avec l'intervalle de 50-90 kJ.mol^{-1} proposé par Pichugina et al. (2002).
- Les vitesses de dissolution mesurées dans le réacteur à circulation à 50 °C sont inférieures aux vitesses calculées alors que les vitesses mesurées à température ambiante par la méthode du pH stationnaire sont supérieures aux prédictions.

L'accord entre les deux techniques expérimentales (réacteur à circulation, pH stationnaire) utilisées pour la mesure des vitesses de dissolution n'a pas été testé. Pour cela, il est nécessaire de réaliser des essais dans les mêmes conditions expérimentales afin de comparer les résultats obtenus avec les deux techniques. Des expériences à 50 °C par la méthode du pH stationnaire peuvent ainsi être envisagées afin de confirmer les résultats obtenus dans le réacteur à circulation.

Les vitesses de dissolution ont été mesurées sur une gamme restreinte de pH (3 à 5). Comme il a été remarqué dans le Chapitre 5, la concentration des sites de surface dépend principalement du pH de la solution. La gamme de pH sur laquelle a été étudiée la vitesse de dissolution de l'oxyde de nickel doit donc être élargie par de nouvelles mesures afin de confirmer la validité du modèle, et notamment le calcul de la concentration des sites de surface. De plus, des expériences additionnelles de titrations de surface permettraient de contraindre certaines variables (N_s , pK_+ , pK_-) du calcul de la concentration des sites surfaciques et ainsi affiner le modèle. Enfin, l'utilisation d'un modèle de Stern (BSM) permettrait de prendre en compte l'effet de la taille des ions qui n'est pas négligeable au vu de la force ionique ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Le point-isoélectrique de l'oxyde de nickel à 25 °C a été déterminé lors des expériences de mesure du potentiel zêta. La valeur obtenue de $5,3 \pm 0,1$ ne concorde pas avec les valeurs généralement rencontrées dans la littérature qui situent le point de charge nulle entre 7,5 et 10. La valeur mesurée a été utilisée pour estimer les constantes thermodynamiques des réactions de surface. Les vitesses de dissolution de NiO calculées à partir de ces constantes montrent un écart significatif avec les vitesses mesurées expérimentalement. De nouvelles expériences, incluant des titrations de surface, sont donc nécessaires afin de confirmer ou non la valeur du point isoélectrique mesurée dans cette étude.

Des problèmes expérimentaux (obturation du filtre de sortie, déposition de la poudre dans les zones confinées du réacteur) ont été rencontrés lors des expériences dans le réacteur à circulation. La résolution de ces problèmes, a donné lieu à un dépôt de brevet intitulé Réacteur et procédé de dissolution (Numéro de dépôt : FR1103091).

IV.2) Application des résultats

Au vu des conditions de débit et de température dans le circuit primaire des REP, il est généralement considéré que la composition du fluide primaire est contrôlée par l'équilibre chimique avec les différentes phases solides. La plupart des oxydes présents dans le circuit primaire possèdent une solubilité très faible dans les conditions de fonctionnement normal. Lors des phases de refroidissement du réacteur pour maintenance et renouvellement du combustible, la solubilité des produits de corrosion augmente et leur dissolution devient thermodynamiquement possible. Un arrêt de tranche dure, en moyenne, quelques jours et est composé de différentes phases (paliers de température, oxygénation...) de plusieurs heures. La modification des conditions de fonctionnement et la durée de ces régimes transitoires peuvent remettre en cause l'atteinte de l'équilibre chimique et imposent de prendre en compte la vitesse de dissolution des phases solides.

La connaissance de la vitesse de dissolution de l'oxyde de nickel permet d'estimer la quantité de nickel relâchée dans le circuit primaire par la dissolution de cet oxyde. En considérant que la surface totale du combustible de l'oxyde de nickel est de 5000 m^2 , soit une surface comparable à celle des assemblages combustibles ou, qui correspond également à 5 kg d'oxyde de nickel sous forme de particules sphériques d'un micromètre de diamètre environ, et en supposant que les vitesses de dissolution mesurées ici en milieu NaCl restent valables dans le fluide primaire, la masse de nickel relâchée par la dissolution de l'oxyde de nickel à pH 5 et à 130°C pendant une période de 24 heures, serait de 12,8 grammes. Or, lors de la phase d'oxydation du régime transitoire d'arrêt de tranche (passage d'un milieu réducteur à oxydant ; 80°C ; $\text{pH} \approx 5,5$), la masse de nickel relâchée est d'environ un kilogramme (ou plus) en seulement quelques minutes. Il est donc peu probable que le nickel relâché lors de cette phase provienne de la dissolution de l'oxyde de nickel présent dans le circuit primaire. Le ^{58}Co est issu de l'activation dans le cœur du réacteur des phases solides du nickel précipitées sur le combustible. Son relâchement est similaire à celui du nickel. Afin de mieux appréhender le comportement de ce nucléide radioactif, il est donc essentiel d'améliorer notre connaissance de la dissolution des phases solides du nickel. Dans cette optique, la mesure de la cinétique de dissolution de l'oxyde de nickel à des températures plus élevées, ainsi que celle des oxydes mixtes (ferrites ou chromites) seront envisagées par la suite.

A partir du modèle de vitesse de dissolution proposé, l'extrapolation vers des températures plus élevées est envisageable à partir d'hypothèses sur la spéciation de surface. Dans ce cas, comme la solubilité diminue, il faut prendre en compte la diminution de la vitesse de

dissolution à l'approche de l'équilibre. Ce type de modèle doit permettre d'estimer si la cinétique de dissolution des oxydes peut être ou non un facteur limitant du transfert des produits de corrosion dans le circuit primaire, en particulier par rapport à la diffusion au travers d'une couche limite hydraulique. Dans le code OSCAR développé par le CEA pour modéliser la contamination du circuit primaire (Génin et al., 2010), la vitesse de dissolution des oxydes est un paramètre empirique ajusté par une calibration multi-critères. Disposer d'un modèle pour estimer cette vitesse de dissolution, même sur la base d'une extrapolation en température, constitue une amélioration significative.

Références

Anbeek, C. (1992) Surface roughness for minerals and implications for dissolution studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56:1461–1469

Anthoni S., Billot P., Bordes D., Brissaud A., Caramel A., Ridoux P., Brun C., Boris P., Saurin P. (1994) Inventory of the radioactive corrosion products. International Conference of Chemistry in Water Reactors 1994. Nice

Audiard J. (2003) Document Standard des Spécifications Chimiques des Paliers 1300MWe. Document EDF. D570/IMC/2000/003373

Atif M., Nadeem M., Grössinger R., Sato Turtelli R. (2011) Studies on the magnetic, magnetostrictive and electrical properties of sol-gel synthesized Zn doped nickel ferrite. *Journal of Alloys and Compounds* 509:5720-5724

Bachet M. (2008) Solubilité des produits de corrosion dans les conditions de mise à l'arrêt et de démarrage des centrales REP. Document EDF R&D H/T29/2007/02237/FR

Baes C. F. Jr., Mesmer R. E. (1986) *The Hydrolysis of Cations* (Reprint with corrections of the 1976 edition by John Wiley and Sons, New York). Robert E. Krieger Publishing Co. Inc. Malabar, FL

Barale M., Lefèvre G., Carrette F., Catalette H., Fédoroff M., Cote G. (2008) Effect of the adsorption of lithium and borate species on the zeta potential of particles of cobalt ferrite, nickel ferrite and magnetite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 328:34-40

Barale M., Mansour C., Carrette F., Pavageau E. M., Catalette H., Lefèvre G., Fédoroff M., Cote G. (2006) Characterization of the surface charge of oxide particles of PWR from 5 to 320 °C, *Journal of Nuclear Materials*. 381:302-308

Bénézech P. (1999) The solubility of zinc oxide in 0.03 m NaTr as a function of temperature, with in situ pH measurement. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1571-1586

Bénézech P., Dandurand J. L., Harrichoury J. C. (2009) Solubility product of siderite (FeCO_3) as a function of temperature (25–250 °C). *Chemical Geology* 265:3–12

Bénézech P., Palmer D. A., Wesolowski D. J. (1997) Dissociation quotients of citric acid in aqueous sodium chloride media to 150°C. *Journal of Solution Chemistry* 26:63-84

Bénézech P., Palmer D. A., Wesolowski D. J., Xiao C. (2002) New Measurements of the Solubility of Zinc Oxide at High Temperatures. *J. Sol. Chem.*, 31, 947-973

- Blesa M. A., Maroto A. J. G., Regazzoni A. E. (1984) Boric Acid Adsorption on Magnetite and Zirconium Dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*. 99(1):32-40
- Bolt G. H., Van Riemsdijk W. H. (1982) *Soil Chemistry B. Physico-Chemical Models*. 2nd Edition. G.H. Bolt, Elsevier Amsterdam. 459-505
- Bouranene S. (2008) Etude de la rétention de solutés neutres et ioniques par des membranes de nanofiltration, Thèse de doctorat, Université de Franche-comté, Spécialité Chimie-Physique
- Bretelle J. L., Rocher A., Berger M., Dacquait F., Rosset R. (2002) Study of various chemical species for contamination risk. *SFEN Chimie 2002*. Avignon
- Brun C., Long A., Thiry M.C., Lacoudre N. (1994) Radiolysis studies at Belleville (PWR 1300) water chemistry with low hydrogen concentration. *International Conference of Chemistry in Water Reactors*. Nice
- Buck R. P., Rondinini S., Covington A. K., Baucke F. G. K., Brett C. M. A., Camoes M. F., Milton M. J. T., Mussini T., Naumann R., Pratt K. W., Spitzer P., Wilson G. S. (2002). Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002). *Pure and Applied Chemistry*. 74(11):2169–2200
- Bucko M. M., Haberko K. (2007) Hydrothermal synthesis of nickel ferrite powders, their properties and sintering. *Journal of the European Ceramic Society* 27(3):723-727
- Byrne R. H., Luo Y.-R., Young R. W. (2000) Iron hydrolysis and solubility revisited: observations and comments on iron hydrolysis characterizations. *Marine Chemistry* 70:23-35
- Carette F., Guinard L., Pieraggi B. (2008) Modeling of corrosion product release from steam generator tubes in primary water. *International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, VGB. Berlin
- Cattant F., Crusset D., Feiron D. (2008) Corrosion Issues in nuclear industry today. *Materials Today* 11(10):32-37
- Cattant F. (2008) Epaisseur et composition des oxydes prélevés en surface interne des tubes de générateur de vapeur – Nouvelle synthèse des données acquises entre 1985 et 1990. Document EDF R&D. H-T20-2007-03096-FR
- Chen D., Chen D., Jiao X., Zhao Y., He M. (2003) Hydrothermal synthesis and characterization of octahedral nickel ferrite particles. *Powder Technology* 133:247-250

Chen X., Oscarson J. L., Cao H., Gillespie S. E., Izatt R. M. (1996) A new flow calorimeter designed for operation to 450 °C and 50 MPa. *Thermochimica Acta* 285:11-23

De Regge P., Dinov K., De Ranter K. (1988) Radioactivity and corrosion product concentration during normal operation and revision shut-down of a 900 MW PWR Doel 3. Japan Atomic Industrial Forum. Tokyo

Diakonov I. I., Schott J., Martin F., Harrichourry J.-C., Escalier J. (1999) Iron(III) solubility and speciation in aqueous solutions. Experimental study and modelling: Part 1. Hematite solubility from 60 to 300 °C in NaOH–NaCl solutions and thermodynamic properties of $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (aq). *Geochim. Cosmochim. Acta* 63:2247–2261

Dias A., Mohallem N. D. S., Moreira R. L. (1998) Solid-State sintering of hydrothermal powders: Densification and grain growth kinetics of nickel-zinc ferrites. *Materials Research Bulletin* 33(3):475-486

Demmitt T. F., Johnson A. B. (1972) Why corrosion products must be controlled in power plant waters. International Corrosion Conference. Saint Louis

EPRI, Palo Alto, CA, ENUSA, Madrid, Spain (2006) Axial Offset Anomaly (AOA) Mechanism Verification in Simulated PWR Environments. 1013423

EPRI, Palo Alto, CA (1982) High Temperature Thermodynamic Data for Species in Aqueous Solution. NP-2400

EPRI, Palo Alto, CA (1992) MULTEQ: Equilibrium of an Electrolytic Solution With Vapor-Liquid Partitioning: Volume 3: Theory Manual. NP-5561-CCML, Volume 3

EPRI, Palo Alto, CA (1996) Primary Water Chemistry, Fuel Rod Corrosion, and Crud Deposition in PWRs : A Comparison of European and U.S. Plant Performance crud comparison. TR-107255

EPRI, Palo Alto, CA (2002) Adsorption of Boric Acid on Synthetic Fuel Crud Oxides. 1003384

EPRI, Palo Alto, CA (2004) Behavior of Aqueous Electrolytes in Steam Cycles: The Final Report on the Solubility and Volatility of Copper(I) and Copper(II) Oxides. 1011075

EPRI, Palo Alto, CA (2008) Program on Technology Innovation: Influence of Bubble Dynamics on Surface Deposition Under Sub-Cooled Boiling Conditions. 1016184

EPRI, Palo Alto, CA (2009a) Surface Analysis of Pressurized Water Reactor Steam Generator Tubing Specimens: Results of Surface and Microstructural Analysis of Tubes from Diablo Canyon 1, Oconee 2, Seabrook, and Vogtle 1 and 2 PWRs. 1018720

EPRI, Palo Alto, CA (2009b) MULTEQ: Equilibrium of an Electrolytic Solution with Vapor-Liquid Partitioning and Precipitation – The Database, Version 6.0. 1014602

Eyring H. (1935) The activated complex in chemical reactions. *Journal of Chemical Physics* 3:107-115

Furrer G., Stumm W. (1986) The coordination chemistry of weathering : I Dissolution kinetics of δ - Al_2O_3 and BeO. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 50:1847-1860

Gautier J.-M., Oelkers E. H., Schott J. (2000) Are dissolution rates proportional to B.E.T. surface areas? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 :1059-1070

Génin J.-B., Marteau H., Dacquait F., Bénier G., Francescatto J., Broutin F., Nguyen F., Girard M., Noirot L., Maillard S., Marelle V., Bouloré A., You D., Plancque G., Ranchoux G., Bonnefon J., Bonelli V., Bachet M., Riot G., Grangeon F. (2010) The OSCAR Code Package: A Unique Tool for Simulating PWR Contamination. NPC 2010. Québec City

Guinard L. (1995) Colloïdes : Point sur les connaissances actuelles en vue d'une application aux phénomènes de transport dans les REP. Document EDF R&D. HT-45/95/024/A

Guinard L. (2003) Contamination en produits de corrosion déposés dans le circuit primaire et ses auxiliaires des centrales REP EDF. Document EDF SEPTEN. ENTERP030024A

Guy C., Schott J. (1989) Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide. *Chemical Geology* 78:181–204

Greissier F. (2008) Etude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Spécialité Hydrologie et Hydrogéologies quantitatives.

Haussonne, J.-M., Carry, C., Bowen, P. (2005) Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration. PPUR presses polytechniques. ISBN 9782880746056 815 p.

Hallynck S. (2005) Elaboration et caractérisations de composites chargés en ferrite spinelle à morphologie contrôlée pour utilisations micro-ondes. Thèse de doctorat. Université Stasbourg I. Spécialité Physique-Chimie des Matériaux

Hayashi Y., Kimura T., Yamaguchi T. (1986) Preparation of acicular NiZn-ferrite powders. *Journal of Materials Science* 21:2876-2880

Heegn H., Trinkler M., Langbein H. (2000) Phase Formation and Solid State Structure on Calcination of a Nickel Ferrite Acetate Precursor. *Crystal Research and Technology* 35:255-264

Hanzawa, Hiroishi D., Matsuura C., Ishigure K. (1996) Solubility of nickel ferrite in high-temperature pure or oxygenated water. *Nuclear Sci. Eng.* 124, 211–218

Hiemstra T., Van Riemsdijk W. H., Bolt G. H. (1989) Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *Journal of Colloid Interface Science* 133:91-104

Hodson M. E. (2006) Searching for the perfect surface area normalizing term—a comparison of BET surface area-, geometric surface area- and mass-normalized dissolution rates of anorthite and biotite. *Journal of Geochemical Exploration* 88:288–291

Hunter R. J. (1981) *Zeta Potential in colloid science: Principles and applications*. Academic Press, London. 109p.

Hunter R. J. (2001) *Foundations of colloid science*. 2nd Edition. Oxford University Press, New York. 383p.

Huo J., Wei M. (2009) Characterization and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by hydrothermal method. *Materials Letters* 63:1183-1184

Hussey D., Dickinson S., Bachet M., Eaker R., Marks C., Tremaine P. (2010) High Temperature Speciation of the nickel/iron system for use with the MULTEQ model. NPC 2010 Québec City

Jayaweera P., Hettiarachchi S., Ocken H. (1994) Determination of the High Temperature and pH of Zero Charge of Some Transition Metal Oxides. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 85:19-27

Jones C. F., Segall R. L., Smart R. S. C., Turner P. S. (1977) Semiconducting oxides. The effect of prior annealing temperature on dissolution kinetics of nickel oxide. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1*. 73:1710-1720

Kettler R. M., Palmer D. A., Wesolowski D. J. (1991) Dissociation quotients of oxalic acid in aqueous sodium chloride media to 175 °C. *Journal of Solution Chemistry* 20:905-927

Kimura T., Takahshi T., Yamaguchi T. (1980) Preparation and characteristics of Ni-ferrite powders obtained in the presence of fused salts. *Journal of Materials Science* 15:1491-1497

King W. D., Lounsbury H. A., Millero F. J. (1995) Rates of Fe(II) oxidation at nanomolar total iron concentrations. *Environmental Science Technology* 29:818-824

Košak A., Makovec D., Žnidaršič A., Drofenik M. (2004) Preparation of MnZn-ferrite with microemulsion technique. *Journal of the European Ceramic Society* 24:959-962

Kosmulski M. (2001) Chemical properties of material surfaces. Marcel Dekker. 753p.

Kosmulski M. (2009) Surface charging and points of zero charge. CRC Press. 1064p.

Kulik D. A. (2000) Thermodynamic properties of surface species at the mineral/water interface under hydrothermal conditions: a Gibbs energy minimization single-site 2pKA triple-layer model of rutile in NaCl electrolyte to 250 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64:3161-3179

Kulik D. A. (2006) Standard molar Gibbs energies and activity coefficients of surface complexes on mineral-water interfaces (thermodynamic insights). *Interface Science and Technology* 11. Surface Complexation Modelling. Elsevier. 171-250

Lagoutharis P. (2009) Corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression : Apport à la compréhension des mécanismes. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Spécialité Science et génie des matériaux. <http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/40/78/46/PDF/Laghoutaris.pdf>

Larousse (2012) Combustible Nucléaire consulté le 16/04/2012
<http://www.larousse.fr/encyclopedia/nom-commun-nom/combustible/35400>

Leclercq S. (2009) Bilan de la partie R&D du projet MTS2 "Maîtrise du Terme-Source 2" Document EDF R&D, H-T29-2009-00390-FR

Lefevre G., Moleiro E. (2005) Modeling of the Chemical Interactions of Colloids with the Aim of Coupling the Thermohydraulics of the RCS, Part 1. On the Concepts and the Theories. Part 2. On the Experimental Studies. Document EDF R&D, HT29/05/009/A. et HT29/04/084/A

Lindsay W. T. (1989) Chemistry of Steam Cycle Solutions: Principles. Chapter 7, ASME Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems. Paul Cohen Editor. New York 341-544

Liu X., Millero F.J. (1999) The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63:3487–3497

Ludwig C., Casey W.H. (1996) On the Mechanisms of Dissolution of Bunsenite [NiO(s)] and Other Simple Oxide Minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*. 178:176-185

Lützenkirchen J. (1998) Comparison of 1pK and 2pK versions of surface complexation theory by the goodness of fit in describing surface charge data of (hydr)oxides. *Environmental Science and Technology*, 32(20):3149-3154

Machesky M. L., Wesolowski D. J., Palmer D. A., Ridley M. K., Bénézech P., Lvov S. N., Fedkin M. V. (2006) Ion adsorption into the hydrothermal regime: Experimental and modelling approaches. *Interface Science and Technology* 11. Surface Complexation Modelling. Elsevier. 324-358

Mahmood T., Saddique T. M, Naeem A., Westerhoff P, Mustafa S., Alum A. (2011) Comparison of Different Methods for the Point of Zero Charge Determination of NiO. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50:10017–10023

Mansour C. (2007) Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires à eau sous pression. Thèse de doctorat. Université Paris VI. Spécialité Chimie analytique http://bib.rilk.com/5107/01/Th%C3%A8se_Carine_Mansour.pdf

Martin Cabañas B. (2010) Comportement des produits de corrosion dans le circuit primaire des centrales REP : Sorption du cobalt et du nickel sur des ferrites représentatifs. Thèse de doctorat. Université Paris-Sud XI. Spécialité Chimie http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/59/50/61/PDF/ThA_se.pdf

Maaz K., Karim S., Mumtaz A., Hasanain S. K., Liu J., Duan J. L. (2008) Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by coprecipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321:1838-1842

Mesmer R.E., Baes C.F. Jr., Sweeton F.H. (1970) Acidity Measurements at Elevated Temperature IV Aqueous dissociation constant of water in 1M potassium chloride to 292 °C. *Journal of Physical Chemistry*. 74:1937–1942

Neeb K.-H. (1997) The deposition of radionuclides on surfaces of the primary circuit Section 4.4.3.4, *The Radiochemistry of Nuclear Power Plants with Light Water Reactors*, Berlin and New York: Walter de Gruyter

Nii K. (1970) On the dissolution behavior of NiO, *Corrosion Science*. 10:571-583

Novelo F., Valenzuela R. (1995) On the reaction kinetics of nickel ferrite from iron and nickel oxides. *Material Research Bulletin* 30(3):335-340

Oelkers E. H., Schott J. (1999) Experimental study of kyanite dissolution rates as a function of chemical affinity and solution composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63:785-797

Otake T., Wesolwski D. J., Anovitz L. M., Allard L. F., Ohmoto H. (2007) Experimental evidence for non-redox transformations between magnetite and hematite under H₂-rich hydrothermal conditions. *Earth and Planetary Science Letters*. 257:60-70

Otake T., Wesolwski D. J., Anovitz L. M., Allard L. F., Ohmoto H. (2010) Mechanisms of iron oxide transformations in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74:6141-6156

Palmer D.A., Anovitz L.M. (2009) Solubility of Zinc Silicate and Zinc Ferrite in Aqueous Solution to High Temperatures. *Journal of Solution Chemistry* 38:869-892

Palmer D. A., Bénézech P., Xiao C., Wesolowski D. J., Anovitz L. M. (2011) Solubility Measurements of Crystalline NiO in Aqueous Solution as a Function of Temperature and pH. *Journal of Solution Chemistry* 40:680-702

Palmer D. A., Gamsjäger H. (2010) Solubility measurements of crystalline β -Ni(OH)₂ in aqueous solution as a function of temperature and pH. *Journal of Coordination Chemistry* 63:2888–2908

Palmer D. A., Hyde K. E. (1993) An experimental determination of ferrous chloride and acetate complexation in aqueous solutions to 300 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57:1393-1408

Parkhurst D. L. (1998) User's guide to PHREEQC – a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport and inverse geochemical calculations. USGS Investigation Report.

Perron H., Mellier T., Domain C., Roques J., Simoni E., Drot R., Catalette H. (2007) Structural investigation and electronic properties of the nickel ferrite NiFe₂O₄ : a periodic density functional theory approach. *Journal of Physics : Condensed Matter* 19(34):6219-6229

Petri L. M., Fox P. B., Lucius K. (1998) Standard Composition Library. Oak Ridge National Laboratory Report. Revision 6, Volume 3, Section M8.
<http://iriexp.iri.tudelft.nl/~leege/SCALE44/stdcmp.pdf>

- Pichugina N.M., Kutepov A.M., Gorichev I.G., Izotov A.D., Zaitsev B.E. (2002) Dissolution Kinetics of Nickel(II) and Nickel(III) Oxides in Acid Media. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 36:485-494
- Pokrovsky O.S., Schott J. (2000) Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25 °C and pH from 1 to 12, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 64:3313-3325
- Pokrovsky O.S., Schott J. (2004) Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: surface speciation and chemical affinity control. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 68:31-45
- Pozdniakova S., Padaruskas A., Schwedt V. (1997) Simultaneous determination of iron (II) and iron (III) in water by capillary electrophoresis. *Analytica Chimica Acta* 351:41-48
- Prince A. A. M., Remona A. M., Velmurugan S., Bera S., Amirthavalli C., Raghavan P. S., Narasimhan S. V. (2007) Characterization of ferrites and chromites prepared by solid state methods: XRD, XPS and Mössbauer study. *PowerPlantChemistry* 9(7):432-440
- Regazzoni A. E., Matijević E. (1983) Formation of uniform colloidal mixed cobalt—nickel ferrite particles. *Colloids and Surfaces* 6:189–201
- Rimstidt J. D., Barnes H. L. (1980) The kinetics of silica-water interactions., *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45:1683-1699
- Salvati-Niasari M., Davar F., Mamhoudi T. (2009) A simple route to synthesize nanocrystalline nickel ferrite (NiFe_2O_4) particules in the presence of octanoic acid as a surfactant. *Polyhedron* 28(8):1455-1458
- Schott J., Berner R. A., Sjöberg E. L. (1981) Mechanism of pyroxene and amphibole weathering-I. Experimental studies of iron-free minerals. *Gechimica et Cosmochimica Acta* 45:2123-2135
- Schott J., Pokrovsky O.S., Oelkers E.H. (2009) The Link Between Mineral Dissolution/Precipitation Kinetics and Solution Chemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 70:207-258
- Sedlář M., Matějčec V., Grygar T., Kadlecová (2000) Sol-gel processing and magnetic properties of nickel zinc ferrite thick films. *Ceramics International* 26:507-512
- Sergeyeva E. I., Suleimenov O. M., Evistigneevev A. V., Khodakovskiy I. L. (1999) Solubility of hematite, Fe_2O_3 , at 200 °C and standard entropy of Fe^{3+} in aqueous solutions. *Geokhimiya* 1218–1229

Smit J., Wijn H. P. J. (1959) Physical properties of ferrites. *Advances in Electronics and Electron Physics* 6:69-136

Srivastava M., Chaubey S., Ojha A. K. (2009) Investigation on size dependent structural and magnetic behavior of nickel ferrite nanoparticles prepared by sol-gel and hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics* 118:174-180

Stefánsson, A. (2007) Iron(III) hydrolysis and solubility at 25 °C. *Environmental Science and Technology* 41:6117-6123

Stefánsson, A., Seward T.M. (2008) The hydrolysis of iron(III) in hydrothermal solutions. *Chemical Geology* 249:227-245

Sting (2011) Wikipedia consulté le 12/01/2012

http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Nuclear_power_plants_map_France-fr_2.svg

Stookey L. L. (1970) Ferrozine : a new spectrophotometric reagent for iron. *Analytical Chemistry*. 42:779-781

Stumm W. (1992) *Chemistry of the Solid-Water Interface*. John Wiley & Sons, New York. 428p.

Stumm W., Huang C. P., Jenkins S. R. (1970) Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croatica Chemica Acta* 42:223-45

Sung W., Morgan J. J. (1990) Kinetics and product of ferrous ion oxygenation in aqueous systems. *Environmental Science Technology*. 14:561-568

Sverjensky D. A., Sahai N. (1996) Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60:3773-3797

Sverjensky D. A., Shock E. L., Helgeson H. C. (1997) Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 °C and 5kb. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(7):1359-1412

Swanson H. E., Tatge E. (1953) National Bureau of Standards, Washington, D. C., Circular 539,1

Sweeton F. H., Baes C. F. (1970) The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperatures. *Journal of Chemical Thermodynamics* 2:479-500

Tagirov B.R., Diakonov I.I., Devina O.A., Zotov A.V. (2000) Standard ferric–ferrous potential and stability of FeCl^+ to 90 °C: Thermodynamic properties of Fe^{3+} and ferric-chloride species. *Chemical Geology*. 162:193–219

Tewari P. H., Lee W. (1975) Adsorption of Co(II) on the Oxide-Water Interface. *Journal of Interface Science* 52(1):77-88

Tewari P. H., Mc Lean A. W. (1972) Temperature dependence of point of zero charge of alumina and magnetite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 40:267-272

Thomas J.-P., Cauquelin C. (2002) Construction des centrales REP : Equipements primaires. *Techniques de l'ingénieur, Traité Génie Nucléaire* BN3-270

Tremaine P.R., LeBlanc J.C. (1980a) The solubility of magnetite and the hydrolysis and oxidation of Fe^{2+} in water to 300 °C. *Journal of Solid State Chemistry* 9:415–442

Tremaine P. R., Leblanc J. C. (1980b) The solubility of nickel oxide and hydrolysis of Ni^{2+} in water to 573K. *Journal of Chemical Thermodynamics* 12:521-538

Van Der Lee, J., (2001). JCHESS 2.0. Ecole des Mines de Paris, Centre d'information géologique, 2000-2001. <http://chess.ensmp.fr>

Viollier E., Inglett P.W., Hunter K., Roychoudhury A. N., Van Cappellen P. (2000) The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. *Applied Geochemistry*. 15:785-790

Wesolowski D., Bénézech P., Palmer D.A. (1998) ZnO Solubility and Zn^{2+} Complexation by Chloride and Sulfate in Acidic Solutions to 290 °C with In-Situ pH Measurement. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 971-984

Wesolowski D. J., Machesky M. L., Palmer D. A., Anovitz L. M. (2000) Magnetite surface charge studies to 290 °C from in situ pH titrations. *Chemical Geology* 167:193–229

Wesolowski D., Ziemniak S. E., Anovitz L. M., Machesky M. L., Bénézech P., Palmer D.A. (2004) Solubility and surface adsorption characteristics of metal oxides. *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions*. Elsevier. 493-595

- Westrich H.R., Cygan R.T., Casey W.H., Zemitis C., Arnold G.W. (1993) The dissolution kinetics of mixed-cation orthosilicate minerals. *American Journal of Science* 293:869-893
- Wieland E., Wehrli B., Stumm W. (1988) The coordination chemistry of weathering: III. A generalization on the dissolution rates of minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 52:1969-1981
- Xu B., Wingate C., Smith P. (2009) The effect of surface area on the modelling of quartz dissolution under conditions relevant to the Bayer process. *Hydrometallurgy* 98:108-115
- You D. (1998) Bilan des mesures de solubilité des ferrites mixtes. Document technique CEA. RT-SCECF 468
- You D. (2004) Présentation du module de chimie pour PACTOLE : PHREEQC-CEA. Rapport CEA : NT-SECR-04-042
- Ziemniak S., Anovitz L., Castelli R. (2007) Magnetic contribution to heat capacity and entropy of nickel ferrite (NiFe_2O_4). *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68(1):10-21
- Ziemniak S.E., Goyette M.A. (2004) Nickel(II) Oxide Solubility and Phase Stability in High Temperature Aqueous Solutions. *Journal of Solution Chemistry*. 33:1135-1159
- Ziemniak S. E., Jones M. E., Combs K. E. S. (1995) Magnetite solubility and phase stability in alkaline media at elevated temperatures. *Journal of Solution Chemistry* 24:837–877
- Zhang J., Shi J., Gong M. (2009) Synthesis of magnetic nickel spinel ferrite nanospheres by a reverse emulsion-assisted hydrothermal process. *Journal of Solid State Chemistry* 182:2135-2140
- Zotov A. V., Kotova Z. Y. (1979) Spectrophotometric determination of the first hydrolysis constant Fe^{3+} at 25–80 °C. *Geokhimiya* 285–290 (in Russian)
- Zotov A. E., Kotova Z. Y. (1980) Spectrophotometric determination of the first constant of hydrolysis of Fe^{3+} ion at 80–200 °C. *Geokhimiya* 768–773 (in Russian)

Annexes

Annexe 1 : Mesures de vitesses de dissolution en réacteur à circulation

I.1) Essai 13 / 100°C / pH 3 / 5 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO ₃ (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	[Ni2+] analysé (ppm)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
1	19/04/10 11:15	0	7,1127	1,5217	21,3218	1,1199	1,705	1,909	3,25E-05
2	19/04/10 11:20	5	7,0555	1,5092	22,0867	1,1116	2,536	2,819	4,80E-05
3	19/04/10 11:35	20	7,1008	1,5196	23,5610	1,1017	3,372	3,715	6,33E-05
4	19/04/10 11:57	42	7,0386	1,5210	23,6637	1,1007	3,287	3,618	6,16E-05
5	19/04/10 12:55	100	7,1056	1,5079	26,5676	1,0840	2,208	2,394	4,08E-05
6	19/04/10 14:03	168	7,0973	1,5102	23,4557	1,1017	2,604	2,869	4,89E-05
7	19/04/10 14:33	198	7,0737	1,5138	22,5039	1,1088	2,337	2,591	4,41E-05
8	19/04/10 15:01	226	7,0566	1,5363	23,3369	1,1042	2,407	2,657	4,53E-05
9	19/04/10 15:46	271	7,1062	1,5184	22,0947	1,1127	2,383	2,651	4,52E-05
10	19/04/10 16:33	318	7,1065	1,5081	22,4197	1,1092	2,303	2,555	4,35E-05
11	19/04/10 17:13	358	7,1140	1,5305	22,7489	1,1085	2,148	2,381	4,06E-05
12	19/04/10 17:57	402	7,0776	1,5287	22,6639	1,1087	2,112	2,342	3,99E-05
13	20/04/10 09:54	1359	7,1499	1,5029	23,9454	1,0983	0,612	0,673	1,15E-05
14	20/04/10 11:06	1431	7,0839	1,5389	24,7749	1,0953	0,582	0,637	1,09E-05
15	20/04/10 11:53	1478	7,0590	1,5096	22,2108	1,1107	0,595	0,661	1,13E-05

I.2) Essai 14 / 80°C / pH 3 / 2,5 et 5 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO ₃ (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	[Ni2+] analysé (ppm)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
1	20/04/10 15:46	0	7,0700	1,5318	20,7295	1,1263	0,135	0,152	2,59E-06
2	20/04/10 15:56	10	7,0379	1,5405	22,4426	1,1111	0,308	0,342	5,82E-06
3	20/04/10 16:18	32	7,0552	1,5201	22,4043	1,1099	0,683	0,758	1,29E-05
4	20/04/10 16:49	63	7,1512	1,5052	22,2678	1,1106	1,037	1,151	1,96E-05
5	20/04/10 17:15	89	7,0698	1,5089	23,2474	1,1029	1,239	1,367	2,33E-05
6	21/04/10 10:31	1125	7,0396	1,5198	23,4831	1,1018	1,058	1,165	1,98E-05
7	21/04/10 11:20	1174	7,0415	1,5071	19,8653	1,1332	0,976	1,106	1,88E-05
8	21/04/10 11:57	1211	7,1163	1,5098	23,2250	1,1034	1,016	1,121	1,91E-05
9	21/04/10 14:14	1348	7,0550	1,5035	21,9262	1,1125	1,007	1,120	1,91E-05
10	21/04/10 15:25	1419	7,0950	1,5314	21,2393	1,1214	1,031	1,156	1,97E-05
11	21/04/10 16:25	1479	7,0417	1,5114	21,3410	1,1182	1,011	1,130	1,93E-05
12	21/04/10 17:22	1536	7,1024	1,5148	20,2152	1,1306	1,079	1,220	2,08E-05
13	22/04/10 10:05	2539	7,0546	1,5076	21,5815	1,1158	0,859	0,958	1,63E-05
14	22/04/10 10:27	2561	7,1175	1,5291	22,3673	1,1114	0,858	0,953	1,62E-05
15	22/04/10 11:11	2605	7,1469	1,5069	22,5746	1,1082	0,854	0,947	1,61E-05
16	26/04/10 11:23	26	7,1080	1,5052	23,4555	1,1014	0,761	0,839	1,43E-05
17	26/04/10 11:59	62	7,0529	1,5070	23,5829	1,1003	0,611	0,673	1,15E-05
18	26/04/10 13:20	143	7,0380	1,5226	23,5849	1,1013	0,467	0,514	8,76E-06

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO ₃ (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	[Ni2+] analysé (ppm)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
19	26/04/10 15:58	301	7,0552	1,5093	23,3401	1,1021	0,424	0,467	7,96E-06
20	26/04/10 16:51	354	7,0562	1,5147	24,0753	1,0977	0,446	0,489	8,33E-06
21	26/04/10 18:01	424	7,0413	1,5247	22,9465	1,1060	0,438	0,484	8,25E-06
22	27/04/10 09:30	1353	7,0586	1,5299	22,7785	1,1078	0,433	0,479	8,16E-06
23	27/04/10 10:41	1424	7,0587	1,5124	23,9591	1,0983	0,640	0,702	1,20E-05
24	27/04/10 11:47	1490	7,1445	1,5150	23,7161	1,1006	0,501	0,551	9,39E-06
25	27/04/10 14:55	1678	7,0521	1,5384	23,6760	1,1020	0,432	0,476	8,11E-06
26	27/04/10 16:20	1763	7,0546	1,5088	26,5773	1,0838	0,439	0,475	8,10E-06
27	27/04/10 17:36	1839	7,1125	1,5447	23,4201	1,1046	0,418	0,462	7,87E-06

I.3) Essai 15 / 50°C / pH 3 / 2,5 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO ₃ (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	Masse sample (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 2	[Ni2+] analysé flamme (ppm)	[Ni2+] analysé four (ppb)	[Ni2+] réel 1 (ppm)	[Ni2+] réel 2 (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
1	29/04/10 10:20	0	7,1058	1,5046	27,2228	1,0808	1,0237	10,1528	9,9177	0,036	4,845	0,039	0,052	8,85E-07
2	29/04/10 10:42	22	7,0525	1,5098	28,4361	1,0760	1,0240	10,1050	9,8682	0,073	9,269	0,079	0,098	1,68E-06
3	29/04/10 11:20	60	7,0952	1,5198	27,3303	1,0812				0,130		0,141		2,40E-06
4	29/04/10 13:42	202	7,0673	1,5009	28,0268	1,0771				0,192		0,207		3,52E-06
5	29/04/10 14:47	267	7,0679	1,5166	32,6548	1,0630				0,198		0,211		3,59E-06
6	29/04/10 15:35	315	7,0453	1,5201	26,1280	1,0866				0,196		0,213		3,63E-06
7	29/04/10 16:43	383	7,0395	1,5402	26,0040	1,0884				0,194		0,211		3,60E-06
8	29/04/10 17:43	443	7,1075	1,5046	30,4504	1,0689				0,190		0,203		3,45E-06
9	30/04/10 09:12	1372	7,1018	1,5054	25,8545	1,0873				0,163		0,178		3,03E-06
10	30/04/10 11:28	1508	7,0741	1,5073	25,7271	1,0879				0,159		0,173		2,94E-06
11	30/04/10 14:25	1685	7,1101	1,5031	23,2775	1,1025				0,138		0,152		2,59E-06
12	30/04/10 15:50	1770	7,0969	1,5177	43,5439	1,0435				0,144		0,150		2,55E-06
13	30/04/10 16:48	1828	7,0574	1,5275	26,6169	1,0847				0,139		0,151		2,57E-06
14	02/05/10 18:29	4809	7,1085	1,5320	23,4399	1,1035	1,0240	10,1042	9,8674	0,091	11,596	0,100	0,126	2,15E-06
15	03/05/10 09:31	5711	7,0409	1,5223	22,3516	1,1104	1,0285	10,1201	9,8397	0,081	10,445	0,090	0,114	1,94E-06
16	03/05/10 10:57	5797	7,0385	1,5231	27,3788	1,0809	1,0203	10,0857	9,8850		10,352		0,111	1,88E-06
17	03/05/10 14:55	6035	7,1164	1,5202	30,0713	1,0709	1,0221	10,0801	9,8621		10,063		0,106	1,81E-06
18	03/05/10 16:41	6141	7,0602	1,5069	23,7300	1,0994	1,0182	10,0336	9,8543		9,976		0,108	1,84E-06
19	04/05/10 08:42	7102	7,0974	1,5126	22,6713	1,1076	1,0425	10,1626	9,7483		8,846		0,096	1,63E-06
20	04/05/10 10:42	7222	7,0404	1,5239	18,8405	1,1483	1,0167	5,0105	4,9282		16,179		0,092	1,56E-06
21	04/05/10 15:34	7514	7,0581	1,5356	41,2075	1,0471	3,0247	9,0264	2,9842		30,574	0,000	0,096	1,63E-06
22	04/05/10 17:00	7600	7,0627	1,5141	32,7151	1,0627	3,0112	9,0130	2,9932		29,557	0,000	0,094	1,60E-06
23	05/05/10 10:49	8669	7,0530	1,5243	24,1563	1,0978	3,0303	9,0267	2,9788		26,585	0,000	0,087	1,48E-06
24	05/05/10 13:10	8810	7,0659	1,5206	26,6323	1,0843	3,0262	9,0933	3,0049		24,283	0,000	0,079	1,35E-06
25	05/05/10 16:27	9007	7,0512	1,5013	23,7776	1,0986	3,0104	9,0138	2,9942		25,071	0,000	0,082	1,40E-06
26	05/05/10 17:26	9066	7,0544	1,5495	26,3646	1,0872	3,0149	9,0290	2,9948		28,056	0,000	0,091	1,56E-06
27	06/05/10 10:07	10067	7,0995	1,5182	23,6444	1,1010	3,0133	9,0034	2,9879		24,607	0,000	0,081	1,38E-06

1.4) Essai 16 / 80°C / pH 3 / 2,5 et 5 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO ₃ (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	[Ni2+] analysé (ppm)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
1	20/09/10 13:37	0	10,0703	2,0153	27,1880	1,1334	0,146	0,166	2,83E-06
2	20/09/10 13:50	13	10,1018	2,0348	26,5045	1,1416	0,395	0,451	7,69E-06
3	20/09/10 14:04	27	10,0273	2,0174	31,2774	1,1049	0,546	0,604	1,03E-05
4	20/09/10 14:49	72	10,0457	2,0673	26,7707	1,1410	0,929	1,060	1,81E-05
5	20/09/10 15:32	115	10,0394	2,0378	26,6815	1,1395	1,090	1,242	2,12E-05
6	20/09/10 16:11	154	10,0383	2,0055	27,5411	1,1294	1,185	1,338	2,28E-05
7	20/09/10 17:20	223	10,0553	2,0051	26,8800	1,1353	1,159	1,316	2,24E-05
8	20/09/10 19:17	340	10,0649	2,0212	26,7737	1,1376	1,106	1,259	2,14E-05
9	21/09/10 09:16	1179	10,0834	2,0117	27,2831	1,1325	0,932	1,055	1,80E-05
10	21/09/10 11:03	1286	10,0936	2,0184	26,8863	1,1366	0,923	1,049	1,79E-05
11	21/09/10 14:18	1481	9,9856	2,0011	27,3458	1,1303	0,912	1,030	1,76E-05
12	21/09/10 17:30	1673	10,0209	2,0440	27,5208	1,1322	0,913	1,034	1,76E-05
13	22/09/10 09:20	2623	10,0961	2,0873	27,6040	1,1354	0,894	1,015	1,73E-05
14	22/09/10 10:54	2717	10,0740	2,0126	28,0256	1,1263	0,897	1,011	1,72E-05
15	22/09/10 14:06	2909	10,0399	2,0403	27,6072	1,1314	0,891	1,008	1,72E-05
16	22/09/10 16:25	3048	10,0964	2,0050	27,4279	1,1308	0,884	1,000	1,70E-05
17	23/09/10 08:55	4038	10,0651	2,0270	27,4292	1,1322	0,846	0,958	1,63E-05
18	23/09/10 13:11	4294	10,0185	2,0291	27,2725	1,1333	0,854	0,968	1,65E-05
19	23/09/10 16:11	4474	10,0166	2,0325	27,2615	1,1336	0,840	0,952	1,62E-05
20	30/09/10 10:16	29	10,0706	2,0689	27,4829	1,1348	0,727	0,825	1,41E-05
21	30/09/10 10:33	46	10,1600	2,0322	27,5651	1,1322	0,659	0,746	1,27E-05
22	30/09/10 11:05	78	10,0879	2,0031	27,4658	1,1303	0,596	0,673	1,15E-05
23	30/09/10 11:29	102	10,1283	2,0243	27,4464	1,1324	0,570	0,645	1,10E-05
24	30/09/10 13:21	214	10,1066	2,0206	27,3193	1,1330	0,488	0,553	9,42E-06
25	30/09/10 16:07	380	10,1047	2,0589	27,5350	1,1339	0,462	0,524	8,92E-06
26	01/10/10 09:21	1414	10,0756	2,0082	27,4861	1,1304	0,399	0,452	7,69E-06
27	01/10/10 10:59	1512	10,0131	2,0699	27,4389	1,1348	0,400	0,454	7,73E-06
28	01/10/10 13:05	1638	10,0192	2,0775	27,0000	1,1394	0,400	0,456	7,76E-06

1.5) Essai 17 / 100°C / pH 3 / 2,5 ; 5 et 7,5 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO ₃ (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	[Ni2+] analysé (ppm)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
1	20/10/10 10:59	0	10,0991	2,0205	27,5107	1,1313	0,427	0,483	8,22E-06
2	20/10/10 11:13	14	10,0383	2,0907	27,6494	1,1347	0,750	0,850	1,45E-05
3	20/10/10 11:32	33	10,0306	2,2098	27,5308	1,1445	0,983	1,125	1,92E-05
4	20/10/10 11:47	48	10,0717	2,3295	28,2033	1,1474	1,114	1,279	2,18E-05
5	20/10/10 13:23	144	10,1326	2,0422	27,4468	1,1337	1,163	1,319	2,25E-05
6	20/10/10 14:25	206	10,1231	2,1397	27,4185	1,1412	1,079	1,231	2,10E-05
7	20/10/10 15:03	244	10,0757	2,1039	27,5409	1,1370	1,037	1,178	2,01E-05
8	20/10/10 15:33	274	10,1566	2,0365	27,5772	1,1324	1,017	1,151	1,96E-05
9	20/10/10 16:37	338	10,1212	2,1178	27,5773	1,1381	0,996	1,134	1,93E-05
10	20/10/10 16:57	358	10,1168	2,0702	27,1993	1,1379	1,003	1,141	1,94E-05
11	20/10/10 18:39	460	10,0688	2,1823	27,4544	1,1435	0,996	1,139	1,94E-05

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO3 (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	[Ni2+] analysé (ppm)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
12	21/10/10 10:20	0	10,1416	2,0658	27,4766	1,1353	0,106	0,120	2,05E-06
13	21/10/10 10:29	9	10,0566	2,1270	26,9412	1,1441	0,184	0,210	3,58E-06
14	21/10/10 10:55	35	10,1496	2,1578	27,2189	1,1447	0,420	0,481	8,19E-06
15	21/10/10 11:31	71	10,0692	2,0859	27,2119	1,1385	0,561	0,639	1,09E-05
16	21/10/10 13:45	205	10,0919	2,0690	27,7739	1,1325	0,647	0,733	1,25E-05
17	21/10/10 15:31	311	10,1053	2,0688	27,7149	1,1331	0,645	0,731	1,25E-05
18	21/10/10 16:11	351	10,1014	2,0040	28,1272	1,1251	0,647	0,728	1,24E-05
19	21/10/10 16:41	381	10,0220	2,0527	27,2849	1,1350	0,638	0,724	1,23E-05
20	21/10/10 16:58	398	10,0560	2,1203	27,3862	1,1394	0,636	0,725	1,23E-05
21	22/10/10 09:07	969	10,0743	2,0088	26,7207	1,1372	1,632	1,856	3,16E-05
22	22/10/10 09:47	1009	10,0363	2,0863	30,0358	1,1165	1,646	1,837	3,13E-05
23	22/10/10 10:39	1061	10,0609	2,1886	26,8835	1,1496	1,610	1,850	3,15E-05
24	22/10/10 11:42	1124	10,0761	2,0197	24,2641	1,1660	1,578	1,840	3,13E-05
25	22/10/10 13:58	1260	10,0866	2,1982	26,9166	1,1502	1,583	1,821	3,10E-05
26	22/10/10 16:03	1385				1,0000	1,840	1,840	3,13E-05
27	22/10/10 17:46	1488	10,0877	2,0564	27,2289	1,1363	1,562	1,775	3,02E-05

I.6) Essai 18 / 130°C / pH 3 / 2,5 et 5 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO3 (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	Masse échantillon (g)	Masse tot diluée (g)	Facteur de dilution 2	[Ni2+] analysé	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
1	25/10/10 15:26	0	10,0911	2,2262	28,4439	1,1380				0,257	0,292	4,98E-06
2	25/10/10 15:38	12	10,0926	2,1556	28,0960	1,1360				0,694	0,788	1,34E-05
3	25/10/10 16:02	36	10,1641	2,0924	27,5331	1,1370				1,099	1,250	2,13E-05
4	25/10/10 16:46	80	10,0915	2,0646	27,2435	1,1368				1,241	1,411	2,40E-05
5	25/10/10 17:25	119	10,1020	2,1724	27,5523	1,1422				1,297	1,482	2,52E-05
6	26/10/10 09:40	1094	10,1143	2,0526	27,7696	1,1316	3,0187	10,0633	3,3337	2,978	11,233	1,91E-04
7	26/10/10 10:41	1155	10,1049	2,1425	27,6272	1,1393	3,0203	10,0629	3,3318	2,984	11,327	1,93E-04
8	26/10/10 11:30	1204	10,0871	2,1303	27,5110	1,1393	3,0281	10,0363	3,3144	3,016	11,389	1,94E-04
9	26/10/10 13:30	1324	10,1099	2,0665	27,6124	1,1339	3,0104	10,0293	3,3316	2,915	11,013	1,88E-04
10	26/10/10 15:01	1415	10,0734	2,1868	27,3674	1,1448	3,0297	10,0440	3,3152	2,891	10,971	1,87E-04
11	26/10/10 16:10	1484	10,0995	2,1226	27,3725	1,1401	3,0191	10,0445	3,3270	2,883	10,937	1,86E-04
12	26/10/10 16:50	1524	10,0719	2,1354	27,1796	1,1426	3,0340	10,0411	3,3095	2,850	10,778	1,84E-04
13	26/10/10 17:20	1554	10,1165	2,0678	27,5386	1,1347	3,0320	10,0723	3,3220	2,846	10,727	1,83E-04
14	27/10/10 09:48	988	10,0850	2,0493	27,2786	1,1353	3,0200	10,0255	3,3197	3,263	12,297	2,09E-04
15	27/10/10 10:51	1051	10,0116	2,1485	27,3676	1,1413	3,0115	10,0302	3,3306	3,213	12,211	2,08E-04
16	27/10/10 11:31	1091	10,1353	2,0529	27,6301	1,1329	3,0233	10,0238	3,3155	3,226	12,116	2,06E-04
17	27/10/10 14:09	1249	10,0740	2,1412	27,2477	1,1424	3,0206	10,0240	3,3185	3,057	11,589	1,97E-04
18	27/10/10 15:02	1302	10,0620	2,3229	27,5910	1,1528	3,0115	9,9985	3,3201	2,982	11,413	1,94E-04
19	27/10/10 16:03	1363	10,0943	2,1785	27,2769	1,1452	3,0219	10,0324	3,3199	2,985	11,348	1,93E-04
20	27/10/10 16:57	1417	10,1179	2,0417	27,1901	1,1358	3,0115	10,0395	3,3337	2,949	11,168	1,90E-04

1.7) Essai 19-1 / 100°C / pH 3 / 2,5 et 5 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO3 (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	[Ni2+] analysé (ppm)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
1	29/10/10 12:22	0	10,0666	2,2316	27,6329	1,1455	0,166	0,191	3,25E-06
2	29/10/10 12:47	25	10,0890	2,1851	27,2712	1,1457	0,841	0,964	1,64E-05
3	29/10/10 13:34	72	10,0797	2,1002	27,0815	1,1409	1,720	1,962	3,34E-05
4	29/10/10 14:01	99	10,1450	2,0909	27,5787	1,1363	1,897	2,156	3,67E-05
5	29/10/10 14:32	130	10,0673	2,1085	27,5821	1,1369	1,775	2,018	3,44E-05
6	30/10/10 14:12	1550	10,1163	2,1391	27,7952	1,1377	1,510	1,718	2,93E-05
7	30/10/10 14:25	0	10,0267	2,0925	26,6609	1,1439	1,649	1,886	3,21E-05
8	31/10/10 13:52	1467	10,0859	2,0714	26,9740	1,1398	2,614	2,980	5,07E-05
9	01/11/10 15:16	2991	10,1421	2,2453	27,5194	1,1484	2,546	2,923	4,98E-05
10	01/11/10 18:16	3171	10,1201	2,3533	27,8041	1,1535	2,521	2,908	4,95E-05
11	02/11/10 09:56	4111	10,1277	2,1555	27,2695	1,1438	2,552	2,919	4,97E-05
12	02/11/10 11:05	4180	10,0305	2,2347	28,9862	1,1336	2,596	2,943	5,01E-05

1.8) Essai 19-2 / 50°C / pH 3 / 2,5 et 5 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO3 (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	Masse échantillon (g)	Masse tot diluée (g)	Facteur de dilution 2	[Ni2+] analysé (ppb)	[Ni2+] réel (ppm)
1	02/11/10 14:04	109	10,1302	2,0895	26,9958	1,1414	0,2519	10,0239	39,7932	24,889	1,130
2	02/11/10 15:36	201	10,0786	2,0769	26,8508	1,1413	0,2500	10,0551	40,2204	14,149	0,650
3	02/11/10 16:11	236	10,0815	2,2136	28,0927	1,1401	0,2509	10,0360	40,0000	11,954	0,545
4	02/11/10 17:09	294	10,1063	2,1768	26,9882	1,1480	0,2362	10,0108	42,3827	7,707	0,375
5	03/11/10 09:42	1287	10,1234	2,1396	26,9258	1,1459	2,0251	9,9827	4,9295	24,271	0,137
6	03/11/10 11:03	1368	10,0762	2,0406	26,7728	1,1392	1,0026	9,9713	9,9454	11,195	0,127
7	03/11/10 14:18	1563	10,0755	2,0746	28,1618	1,1296	2,0235	9,9909	4,9374	21,718	0,121
8	03/11/10 14:46	1591	10,0645	2,0788	26,7639	1,1422	2,0123	9,9990	4,9689	22,701	0,129
9	03/11/10 15:51	1656	10,0656	2,0159	26,7601	1,1373	2,0163	9,9970	4,9581	22,774	0,128
10	03/11/10 16:49	1714	10,0918	2,0893	27,1668	1,1394	2,0094	9,9995	4,9764	21,742	0,123
11	04/11/10 10:14	2759	10,1476	2,1240	26,9988	1,1442	2,0151	9,9800	4,9526	20,968	0,119
12	04/11/10 11:01	2806	10,1154	2,1848	27,1906	1,1467	2,0053	9,9936	4,9836	20,138	0,115
13	04/11/10 14:04	2989	10,0895	2,1402	27,0430	1,1445	2,0010	10,0080	5,0015	20,536	0,118
14	04/11/10 15:29	3074	10,1044	2,1023	27,5463	1,1371	2,0029	10,0122	4,9989	20,074	0,114
15	04/11/10 16:47	3152	10,1143	2,0816	27,1093	1,1396	2,0012	9,9803	4,9872	20,144	0,114
16	05/11/10 10:33	4218	10,1138	2,1622	27,3690	1,1433	3,0141	9,9864	3,3132	30,536	0,116
17	05/11/10 11:16	4261	10,1371	2,0910	27,2089	1,1396	3,0255	10,0115	3,3090	30,226	0,114
18	05/11/10 13:45	4410	10,1337	2,0687	27,2354	1,1376	3,0053	10,0165	3,3329	31,639	0,120
19	05/11/10 15:46	4531	10,0843	2,0971	27,1716	1,1399	3,0223	10,0193	3,3151	31,069	0,117
20	06/11/10 15:27	1421	10,0979	2,0777	27,8432	1,1326	3,0181	10,0205	3,3201	15,817	0,059
21	06/11/10 15:41	1435	10,1345	2,1592	27,0886	1,1459	3,0194	10,0196	3,3184	15,639	0,059
22	07/11/10 14:46	2820	10,0788	2,0564	27,3245	1,1354	3,0065	10,0012	3,3265	15,194	0,057
23	08/11/10 09:12	3926	10,1130	2,1681	27,2410	1,1449	3,0081	10,0126	3,3285	15,637	0,060

I.9) Essai 21 / 100°C / pH 4,5 / 2,5 et 5 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO ₃ (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	Masse échantillon (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 2	[Ni2+] analysé Flamme (ppm)	[Ni2+] analysé Four (ppb)	[Ni2+] réel (ppm)
1	25/11/10 10:21	0	10,0643	2,0439	27,5675	1,1322	2,5219	10,0293	3,9769	0,095	24,185	0,109
2	25/11/10 11:15	54	10,1196	2,1375	27,6033	1,1393	2,4979	9,9806	3,9956	0,091	22,360	0,102
3	25/11/10 12:55	154	10,0865	2,1836	27,5437	1,1430	2,5087	10,0027	3,9872	0,091	22,304	0,102
4	25/11/10 14:03	222	10,1451	2,1814	27,5185	1,1436	2,5177	9,9590	3,9556	0,086	23,580	0,107
5	25/11/10 14:59	278	10,1265	2,1100	30,9151	1,1130	2,5040	9,9429	3,9708	0,083	23,257	0,103
6	25/11/10 15:47	326	10,1420	2,0940	27,4813	1,1374	2,5152	9,9443	3,9537	0,084	23,705	0,107
7	25/11/10 16:57	396	10,0182	2,3031	27,8789	1,1480	2,4993	9,9402	3,9772	0,082	22,688	0,104
8	26/11/10 10:07	1426	10,0764	2,1176	27,5087	1,1383	2,5142	9,9187	3,9451	0,067	20,590	0,092
9	26/11/10 11:47	1526	10,1108	2,2948	27,5469	1,1516	2,5176	9,9405	3,9484		19,935	0,091
10	26/11/10 14:03	1662	10,1206	2,2693	27,4854	1,1503	2,5143	9,9981	3,9765		19,429	0,089
11	26/11/10 16:15	1794	10,0642	2,1636	27,5192	1,1415	2,5049	9,9351	3,9663		19,462	0,088
12	26/11/10 17:22	1861	10,0860	2,1607	27,3356	1,1432	2,5013	9,9545	3,9797		19,351	0,088
13	27/11/10 15:38	3197	10,0045	2,2932	27,6304	1,1496	2,5063	9,9344	3,9638		18,086	0,082
14	28/11/10 15:51	4650	10,1260	2,2391	27,5060	1,1479	2,5055	9,9275	3,9623		18,153	0,083
15	29/11/10 10:27	2569	10,0746	2,3155	27,3713	1,1546	1,5019	10,0019	6,6595		19,816	0,152
16	29/11/10 11:47	2649	10,0798	2,3890	27,5053	1,1589	1,5161	9,9756	6,5798		20,984	0,160
17	29/11/10 15:03	2845	10,0197	2,0575	27,0871	1,1371	1,5083	9,9588	6,6027		21,330	0,160
18	29/11/10 16:23	2925	10,1410	2,1633	27,3173	1,1441	1,5124	9,9437	6,5748		22,122	0,166
19	29/11/10 16:44	2946	10,0780	2,3672	27,6017	1,1562	1,4992	9,9002	6,6037		22,785	0,174
20	30/11/10 14:05	4227	10,0902	2,0199	28,5609	1,1228	1,5062	9,8876	6,5646		22,368	0,165
21	30/11/10 15:36	4318	10,1154	2,1597	27,6551	1,1404	1,4986	9,9409	6,6335		21,838	0,165

I.10) Essai 22 / 80°C / pH 4,5 / 2,5 et 5 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO ₃ (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	Masse échantillon (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 2	[Ni2+] analysé Four (ppb)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
1	01/12/10 10:18	1023	10,0580	2,1666	27,1963	1,1447	2,5199	10,0085	3,9718	23,873	0,109	1,85E-06
2	01/12/10 11:37	1102	10,0473	2,1307	27,3212	1,1407	2,4877	9,9464	3,9982	24,765	0,113	1,92E-06
3	01/12/10 13:40	1225	9,9705	2,2539	27,4123	1,1484	2,5102	9,9525	3,9648	24,120	0,110	1,87E-06
4	01/12/10 15:12	1317	10,1086	2,1308	27,3764	1,1408	2,5005	9,9294	3,9710	23,986	0,109	1,85E-06
5	01/12/10 16:41	1406	10,0815	2,3740	27,5180	1,1576	2,5016	9,9573	3,9804	22,354	0,103	1,75E-06
6	02/12/10 10:34	2479	10,0813	2,2858	27,3331	1,1527	2,5023	9,8879	3,9515	22,007	0,100	1,71E-06
7	02/12/10 11:53	2558	10,1346	2,1814	38,1893	1,0843	2,5102	10,0043	3,9855	23,438	0,101	1,73E-06
8	02/12/10 14:30	2715	10,0609	2,2722	28,0850	1,1442	2,4961	9,9735	3,9956	21,859	0,100	1,70E-06
9	02/12/10 16:08	2813	10,1285	2,3471	27,5898	1,1553	2,4834	9,9243	3,9963	21,543	0,099	1,69E-06
10	03/12/10 10:18	3903	10,1143	2,2264	27,5417	1,1465	2,5025	9,9699	3,9840	21,518	0,098	1,67E-06
11	03/12/10 11:58	4003	10,1387	2,3408	28,7148	1,1442	2,4995	10,0144	4,0066	21,851	0,100	1,71E-06
12	03/12/10 14:04	4129	10,0545	2,3094	27,3693	1,1539	2,5002	9,9718	3,9884	21,650	0,100	1,70E-06
13	03/12/10 15:45	4230	10,0780	2,1514	27,4142	1,1417	2,5132	9,7719	3,8882	21,995	0,098	1,66E-06
14	04/12/10 15:53	5678	10,1184	2,0614	28,9740	1,1227	2,5134	10,0270	3,9894	21,403	0,096	1,63E-06
15	04/12/10 16:12	5697	10,0883	2,1179	27,1114	1,1421	2,5020	9,9564	3,9794	21,260	0,097	1,65E-06
16	05/12/10 12:56	2711	10,0808	2,1794	27,8270	1,1400	5,0319	9,9946	1,9862	21,954	0,050	8,47E-07
17	06/12/10 09:19	3934	10,0685	2,1075	27,5327	1,1372	3,0069	9,9432	3,3068	14,558	0,055	9,33E-07
18	06/12/10 11:39	4074	10,1214	2,2105	27,5470	1,1453	5,0262	9,9667	1,9829	23,470	0,053	9,08E-07
19	06/12/10 14:30	4245	10,1618	2,0748	27,4223	1,1366	5,0293	9,9976	1,9879	23,053	0,052	8,87E-07
20	07/12/10 11:23	5498	8,9015	2,1638	25,9888	1,1450	5,0459	9,9912	1,9801	23,590	0,053	9,11E-07

I.11) Essai 23 / 50°C / pH 4,5 / 2,5 et 5 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO ₃ (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	Masse échantillon (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 2	[Ni2+] analysé Four (ppb)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
	07/12/10 11:23											
1	07/12/10 16:23	300	8,8658	2,2430	26,1143	1,1495	5,0116	10,0429	2,0039	20,098	0,046	7,89E-07
2	08/12/10 10:13	1370	8,8436	2,2221	26,0386	1,1484	5,0223	10,0275	1,9966	17,015	0,039	6,65E-07
3	08/12/10 14:03	1600	8,8061	2,2160	26,3292	1,1448	5,0040	10,0175	2,0019	14,797	0,034	5,78E-07
4	08/12/10 13:49	1586	8,8433	2,3161	26,1852	1,1541	4,5864	9,5935	2,0917	13,662	0,033	5,62E-07
5	08/12/10 16:45	1762	8,7840	2,2673	26,0083	1,1516	4,9902	10,0096	2,0059	16,378	0,038	6,44E-07
6	09/12/10 10:28	2825	8,8394	2,0002	25,8629	1,1331	5,0198	10,0238	1,9969	15,690	0,036	6,05E-07
7	09/12/10 13:12	2989	8,7935	2,1723	26,1470	1,1431	4,8903	9,9102	2,0265	15,513	0,036	6,12E-07
8	09/12/10 14:23	3060	8,8763	2,1555	25,9820	1,1442	5,0193	10,0206	1,9964	16,563	0,038	6,44E-07
9	09/12/10 15:21	3118	8,8608	2,3876	26,2396	1,1593	5,0196	10,0266	1,9975	14,241	0,033	5,62E-07
10	09/12/10 16:52	3209	8,8219	2,2350	27,1379	1,1390	4,8866	9,8380	2,0133	15,517	0,036	6,06E-07
11	10/12/10 09:56	4233	8,8424	2,0980	26,1470	1,1380	5,0139	9,9960	1,9937	13,269	0,030	5,13E-07
12	10/12/10 11:36	4333	8,9196	2,2790	26,2579	1,1513	5,0153	9,9943	1,9928	12,985	0,030	5,07E-07
13	10/12/10 14:23	4500	8,8515	2,2744	31,8622	1,1097	5,0077	9,9683	1,9906	15,245	0,034	5,74E-07
14	10/12/10 15:45	4582	8,7952	2,1866	26,2991	1,1428	5,0132	9,9996	1,9947	12,589	0,029	4,89E-07
15	10/12/10 16:36	4633	8,8913	2,4392	26,2860	1,1631	5,0017	10,0048	2,0003	13,810	0,032	5,47E-07
16	11/12/10 14:59	5976	8,7830	2,2875	26,0232	1,1530	4,9876	9,7521	1,9553	13,219	0,030	5,08E-07
17	12/12/10 15:22	2939	8,8988	2,1974	25,9329	1,1481	5,0250	10,0320	1,9964	19,700	0,045	7,69E-07
18	12/12/10 17:58	3095	8,8742	2,2507	26,0091	1,1512	5,0240	10,0296	1,9963	19,074	0,044	7,47E-07
19	13/12/10 00:45	3502	8,8928	2,2927	26,1025	1,1537	5,0206	9,9086	1,9736	19,609	0,045	7,60E-07

I.12) Essai 24 / 100°C / pH 3 / 2,5 et 5 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO ₃ (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	[Ni2+] analysé (ppm)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
1	08/02/11 11:51	0	8,8547	2,0212	25,9481	1,1341	0,624	0,708	1,21E-05
2	08/02/11 13:56	125	8,8758	2,1682	25,9738	1,1452	1,230	1,409	2,40E-05
3	08/02/11 15:00	189	8,9285	2,4072	26,2374	1,1615	1,390	1,614	2,75E-05
4	08/02/11 16:12	261	8,8460	2,4267	26,9729	1,1546	1,429	1,649	2,81E-05
5	08/02/11 17:02	311	8,8967	2,1806	26,4341	1,1420	1,393	1,591	2,71E-05
6	09/02/11 09:54	1323	8,8053	2,0671	25,9454	1,1371	1,387	1,577	2,69E-05
7	09/02/11 10:37	1366	8,8225	2,2981	26,0532	1,1539	1,393	1,607	2,74E-05
8	09/02/11 10:49	1378	8,7622	2,0433	24,5299	1,1489	1,399	1,607	2,74E-05
9	09/02/11 11:36	1425	8,8462	2,0640	26,5019	1,1324	1,410	1,597	2,72E-05
10	09/02/11 13:39	123	8,8695	2,1611	41,3487	1,0713	0,938	1,005	1,71E-05
11	09/02/11 14:12	156	8,8140	2,0644	26,1942	1,1348	0,831	0,943	1,61E-05
12	09/02/11 15:46	250	8,8893	2,1676	25,9309	1,1457	0,812	0,930	1,58E-05
13	09/02/11 16:39	303	8,9052	2,0908	24,8646	1,1508	0,831	0,956	1,63E-05
14	10/02/11 11:04	1408	8,9066	2,3102	27,8560	1,1388	1,078	1,228	2,09E-05
15	10/02/11 11:13	1417	8,8229	2,2718	26,3755	1,1487	1,070	1,229	2,09E-05
16	10/02/11 11:39	1443	8,8722	2,1312	26,9263	1,1338	1,092	1,239	2,11E-05

I.13) Essai 25 / 100°C / pH 3 / 2,5 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO ₃ (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	[Ni ²⁺] analysé (ppm)	[Ni ²⁺] réel (ppm)	[Ni ²⁺] réel (mol/L)
1	10/02/11 14:59	0	8,8628	2,4141	27,2057	1,1516	0,312	0,360	6,13E-06
2	10/02/11 15:36	37	8,8579	2,3734	26,5846	1,1546	0,760	0,878	1,50E-05
3	10/02/11 16:05	66	8,9070	2,3485	26,6460	1,1526	0,961	1,107	1,89E-05
4	10/02/11 16:45	106	8,8914	2,5334	26,3363	1,1699	1,097	1,283	2,19E-05
5	11/02/11 09:29	1110	8,8942	2,2900	26,6619	1,1480	1,944	2,232	3,80E-05
6	11/02/11 10:24	1165	8,8786	2,2424	26,6405	1,1445	1,937	2,217	3,78E-05

I.14) Essai 26 / 100°C / pH 3 / 2,5 mL.min⁻¹
Rotation de la cage 275, 475, 150 rpm

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO ₃ (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	[Ni ²⁺] analysé (ppm)	[Ni ²⁺] réel (ppm)	[Ni ²⁺] réel (mol/L)
1	15/02/11 10:08	1088	8,8967	2,1293	27,1723	1,1319	1,889	2,138	3,64E-05
2	15/02/11 10:14	1094	8,8622	2,2764	26,0729	1,1524	1,825	2,103	3,58E-05
3	15/02/11 11:01	1141	8,9078	2,2098	27,8684	1,1319	1,898	2,148	3,66E-05
4	15/02/11 11:39	1179	8,8236	2,2879	27,8364	1,1368	1,865	2,120	3,61E-05
5	15/02/11 13:44	1304	8,8793	2,3446	29,2250	1,1302	1,907	2,155	3,67E-05
6	15/02/11 17:00	359	8,9124	2,3160	26,6932	1,1498	4,768	5,482	9,34E-05
7	16/02/11 09:27	1346	8,8618	2,0773	26,7376	1,1315	4,635	5,244	8,93E-05
8	16/02/11 10:16	1395	8,8938	2,2666	28,1816	1,1332	4,512	5,112	8,71E-05
9	16/02/11 11:15	1454	8,8966	2,2210	26,5179	1,1442	4,540	5,194	8,85E-05
10	16/02/11 11:53	1492	8,8552	2,2210	25,8282	1,1506	4,425	5,091	8,67E-05
11	16/02/11 14:21	1640	8,8747	2,2241	27,2718	1,1375	4,421	5,029	8,57E-05
12	16/02/11 14:47	1666	8,9058	2,1311	27,2528	1,1314	4,477	5,066	8,63E-05
13	16/02/11 15:53	66	8,8437	2,1285	23,9715	1,1637	3,281	3,818	6,50E-05
14	16/02/11 18:02	195	8,9096	2,1595	24,9398	1,1557	2,287	2,643	4,50E-05
15	17/02/11 10:01	1154	8,9047	2,1533	28,2636	1,1252	1,952	2,197	3,74E-05
16	17/02/11 10:49	1202	8,8893	2,3483	28,2636	1,1379	1,939	2,206	3,76E-05
17	17/02/11 11:43	1256	8,8535	2,0819	27,3256	1,1270	1,946	2,193	3,74E-05

I.15) Essai 27 / 100°C / pH 3 / 2,5 mL.min⁻¹
Rotation de la cage 275, 475, 150 rpm

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO3 (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	[Ni2+] analysé (ppm)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
1	10/02/11 14:59	0	8,8628	2,4141	27,2057	1,1516	0,312	0,360	6,13E-06
2	10/02/11 15:36	37	8,8579	2,3734	26,5846	1,1546	0,760	0,878	1,50E-05
3	10/02/11 16:05	66	8,9070	2,3485	26,6460	1,1526	0,961	1,107	1,89E-05
4	10/02/11 16:45	106	8,8914	2,5334	26,3363	1,1699	1,097	1,283	2,19E-05
5	11/02/11 09:29	1110	8,8942	2,2900	26,6619	1,1480	1,944	2,232	3,80E-05
6	11/02/11 10:24	1165	8,8786	2,2424	26,6405	1,1445	1,937	2,217	3,78E-05
1	11/02/11 16:02	138	8,8891	2,1683	26,6066	1,1394	1,928	2,197	3,74E-05
2	11/02/11 16:16	152	8,8568	2,3990	26,8888	1,1535	1,939	2,237	3,81E-05
3	11/02/11 16:25	161	8,8915	2,1605	26,4877	1,1400	1,976	2,252	3,84E-05
4	12/02/11 16:00	1576	8,9220	2,4052	26,6320	1,1572	2,367	2,739	4,67E-05
5	12/02/11 16:06	1582	8,8905	2,1847	26,1511	1,1449	2,385	2,731	4,65E-05
6	12/02/11 18:30	144	8,8705	2,0297	26,1771	1,1329	1,248	1,413	2,41E-05
7	13/02/11 14:52	1366	8,9031	2,2300	26,5866	1,1443	1,842	2,108	3,59E-05
8	13/02/11 17:02	1496	8,8720	2,2035	26,2060	1,1456	1,750	2,005	3,41E-05
9	13/02/11 17:46	1540	8,8927	2,2097	26,1398	1,1469	1,793	2,056	3,50E-05

I.16) Essai 28 / 100°C / pH 3 / 2,5 mL.min⁻¹
Rotation de la cage 275 rpm

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO3 (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	[Ni2+] analysé (ppm)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
1	14/02/11 09:49	963	8,9284	2,2217	26,2976	1,1467	1,592	1,826	3,11E-05
2	14/02/11 10:32	1006	8,8852	2,1201	26,2440	1,1391	1,633	1,860	3,17E-05
3	14/02/11 11:33	1067	8,9213	2,2669	46,0022	1,0651	1,735	1,848	3,15E-05
4	14/02/11 11:49	1083	8,8258	2,2377	27,2307	1,1384	1,610	1,833	3,12E-05

I.17) Essai 29 / 100°C / pH 3 / 2,5 mL.min⁻¹
Rotation de la cage 275, 475, 150 rpm

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO3 (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	[Ni2+] analysé (ppm)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
1	17/02/11 15:55	75	8,9214	2,0697	29,7846	1,1101	2,878	3,195	5,44E-05
2	17/02/11 16:39	119	8,8543	2,1312	27,4517	1,1294	3,736	4,220	7,19E-05
3	18/02/11 09:25	1125	8,8688	2,1036	27,1799	1,1298	4,908	5,545	9,44E-05
4	18/02/11 10:27	1187	8,8524	2,0418	26,4712	1,1311	4,949	5,598	9,53E-05
5	18/02/11 11:27	1247	8,8754	2,0926	26,6515	1,1334	4,919	5,575	9,50E-05
6	18/02/11 14:41	1441	8,8941	2,2387	29,6924	1,1206	5,016	5,622	9,58E-05
7	18/02/11 16:50	1570	8,8730	2,0511	26,4837	1,1318	4,813	5,447	9,28E-05

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO3 (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	[Ni2+] analysé (ppm)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
8	19/02/11 16:51	1441	8,8606	2,2345	28,3758	1,1293	5,517	6,230	1,06E-04
9	19/02/11 19:19	1589	8,8950	2,2061	24,1012	1,1697	5,097	5,962	1,02E-04
10	20/02/11 17:08	2898	8,9104	2,1892	28,8889	1,1231	3,800	4,267	7,27E-05
11	21/02/11 10:20	3930	8,8674	2,1741	26,9173	1,1369	3,313	3,776	6,43E-05
12	21/02/11 10:54	3964	8,8753	2,3489	30,9171	1,1193	3,321	3,708	6,32E-05
13	21/02/11 15:36	282	8,8674	2,1741	26,9173	1,1369	2,733	3,107	5,29E-05
14	21/02/11 16:20	326	8,8471	2,0445	36,232	1,0807	2,629	2,842	4,84E-05
15	21/02/11 17:04	370	8,861	2,1441	27,1634	1,1327	2,570	2,911	4,96E-05
16	22/02/11 09:50	1376	8,8997	2,196	26,8083	1,1398	2,426	2,765	4,71E-05
17	22/02/11 10:59	1445	8,9049	2,1798	26,5467	1,1410	2,431	2,773	4,72E-05
18	22/02/11 11:28	1474	8,9402	2,1285	28,5912	1,1215	2,391	2,682	4,57E-05

I.18) Essai 30-1 / 100°C / pH 5 / 0,5 ; 1 et 0,5 mL .min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO3 (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	Masse échantillon (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 2	[Ni2+] analysé Four (ppb)	[Ni2+] réel (ppm)	Masse échantillon (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 3	[Ni2+] réel (mol/L)
1	30/05/11 09:39	0	8,9039	2,2122	27,4373	1,1355	1,0017	10,0200	10,0030	27,399	0,311				5,30E-06
2	30/05/11 10:34	55	8,8829	2,3845	27,8665	1,1437	1,0010	10,0163	10,0063	29,099	0,333				5,67E-06
3	30/05/11 12:09	150	8,9100	2,2051	21,0949	1,2210	1,0058	10,0353	9,9774	27,055	0,330				5,61E-06
4	30/05/11 14:17	278	8,8837	2,1218	26,1108	1,1405	1,0076	10,0351	9,9594	27,320	0,310				5,29E-06
5	30/05/11 15:06	327	8,9490	2,3602	26,4055	1,1563	1,0056	9,9935	9,9378	26,297	0,302				5,15E-06
6	30/05/11 16:32	413	8,8689	2,0931	29,8049	1,1111	0,9994	10,0295	10,0355	27,407	0,306				5,21E-06
7	30/05/11 17:56	497	8,8751	2,1893	25,2787	1,1540	1,0064	10,0329	9,9691	29,393	0,338				5,76E-06
8	31/05/11 09:42	1443	8,8577	2,2849	28,2588	1,1335	0,9866	9,9797	10,1152	25,847	0,296				5,05E-06
9	31/05/11 10:36	1497	8,8848	2,5000	26,6956	1,1633	1,0047	10,0107	9,9639	26,374	0,306				5,21E-06
10	31/05/11 11:54	1575	8,8942	2,3684	27,8352	1,1429	1,0039	10,0227	9,9838	25,979	0,296				5,05E-06
11	31/05/11 14:28	1729	8,9134	2,1736	30,1948	1,1138	1,0091	10,0159	9,9256	27,725	0,306				5,22E-06
12	31/05/11 15:25	1786	8,8818	2,2100	26,1222	1,1470	1,0022	9,9919	9,9700	25,340	0,290				4,94E-06
13	31/05/11 16:48	1869	8,9439	2,1489	29,6707	1,1157	0,9987	10,0354	10,0485	25,354	0,284				4,84E-06
14	31/05/11 18:12	1953	8,8920	2,4599	28,5533	1,1430	1,0003	9,9736	9,9706	25,087	0,286				4,87E-06
15	01/06/11 10:11	2912	8,8744	2,0721	26,3204	1,1348	1,0091	10,0135	9,9232	30,473	0,343				5,84E-06
16	01/06/11 11:41	3002	8,8380	2,2711	26,4683	1,1479	1,0061	10,0419	9,9810	25,877	0,296				5,05E-06
17	01/06/11 14:01	3142	8,8487	2,3361	27,0184	1,1475	1,0055	9,9943	9,9396	29,023	0,331				5,64E-06
18	01/06/11 14:39	38	8,8732	2,2876	21,0536	1,2312	1,0095	10,0335	9,9391	23,504	0,288				4,90E-06
19	01/06/11 14:59	1331	8,9157	2,0961	24,1443	1,1596	1,0108	10,0254	9,9183	24,571	0,283				4,81E-06
20	01/06/11 15:26	1358	8,9289	2,1409	24,2628	1,1623	1,0034	10,0057	9,9718	28,386	0,329				5,60E-06
21	01/06/11 15:54	1386	8,9120	2,3628	24,5940	1,1774	1,0107	10,0292	9,9230	27,996	0,327				5,57E-06
22	01/06/11 16:21	1413	8,8681	2,2180	23,6895	1,1760	1,0065	10,0305	9,9657	30,080	0,353				6,00E-06
23	01/06/11 16:48	1440	8,8865	2,2953	20,9558	1,2348	1,0011	10,0229	10,0119	29,358	0,363				6,18E-06
24	03/06/11 11:33	4005	8,9181	2,1538	23,6063	1,1718	0,5066	10,0183	19,7756	21,555	0,500				8,51E-06
25	03/06/11 14:41	4193	8,8778	2,1017	25,2160	1,1476	0,5067	9,8399	19,4196	21,568	0,481				8,19E-06
26	04/06/11 14:27	5619	8,8792	2,1072	19,9679	1,2346	0,5065	10,0048	19,7528	20,705	0,505				8,60E-06

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO3 (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	Masse échantillon (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 2	[Ni2+] analysé Four (ppb)	[Ni2+] réel (ppm)	Masse échantillon (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 3	[Ni2+] réel (mol/L)
27	15/06/11 11:25	1105	8,8846	2,4151	22,6806	1,2122	1,0121	10,0648	9,9445	0,5059	10,0517	19,8689	17,750	4,251	7,24E-05
28	15/06/11 11:48	1128	8,8793	2,3228	20,1740	1,2589	1,0118	10,0657	9,9483	0,5038	10,0333	19,9152	15,809	3,943	6,72E-05
29	15/06/11 13:35	1235	8,8755	2,2448	22,9116	1,1904	1,0145	10,0586	9,9148	0,5051	10,0300	19,8575	14,895	3,491	5,95E-05
30	15/06/11 15:15	1335	8,8840	2,1853	21,5994	1,2075	1,0143	10,0551	9,9133	0,5033	10,0216	19,9118	15,770	3,759	6,40E-05
31	15/06/11 16:35	1415	8,8796	2,1253	20,9279	1,2142	1,0137	10,0547	9,9188	0,5018	10,0246	19,9773	11,963	2,878	4,90E-05
32	16/06/11 09:22	2422	8,8805	2,3165	24,6420	1,1723	1,0005	10,0744	10,0694	0,5043	10,0661	19,9605	3,702	0,872	1,49E-05
33	16/06/11 14:31	2731	8,8346	2,5165	24,1480	1,1966	1,0098	10,0555	9,9579	0,5019	10,0506	20,0251	3,529	0,842	1,43E-05
34	16/06/11 16:28	2848	8,9219	2,0992	24,3101	1,1580	1,0219	10,1771	9,9590	3,0324	10,1225	3,3381	27,989	1,077	1,84E-05
35	17/06/11 10:20	3920	8,9437	2,0971	25,0843	1,1493	1,0140	10,1412	10,0012	3,0181	10,0996	3,3463	23,242	0,894	1,52E-05

I.19) Essai 30-2 / 80°C / pH 5 / 0,5 et 1 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO3 (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	Masse échantillon (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 2	[Ni2+] analysé Four (ppb)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
1	04/06/11 17:01	151	8,8855	2,1317	23,5185	1,1705	1,0112	10,0115	9,9006	38,061	0,441	7,51E-06
2	05/06/11 15:17	1336	8,8670	2,1676	26,5484	1,1397	1,0036	9,9790	9,9432	27,414	0,311	5,29E-06
3	05/06/11 15:47	1366	8,9313	2,1590	24,0481	1,1666	0,9961	10,0008	10,0400	24,312	0,285	4,85E-06
4	06/06/11 09:33	2432	8,8449	2,2539	29,2453	1,1242	1,0052	9,9987	9,9470	24,106	0,270	4,59E-06
5	06/06/11 10:48	2507	8,8951	2,1671	28,1626	1,1267	1,0036	9,9904	9,9546	24,187	0,271	4,62E-06
6	06/06/11 14:19	2718	8,8842	2,2677	23,6235	1,1818	1,0106	10,0258	9,9206	22,523	0,264	4,50E-06
7	06/06/11 16:29	2848	8,8875	2,2475	25,3588	1,1580	1,0108	9,9378	9,8316	22,114	0,252	4,29E-06
8	07/06/11 11:42	4001	8,9103	2,4373	25,8725	1,1678	1,0161	10,0995	9,9395	22,813	0,265	4,51E-06
9	07/06/11 14:08	4147	8,9315	2,3186	32,8736	1,1072	1,0152	10,0977	9,9465	23,934	0,264	4,49E-06
10	07/06/11 15:23	4222	8,9039	2,1776	32,0090	1,1041	1,0216	10,0589	9,8462	24,312	0,264	4,50E-06
11	07/06/11 16:19	4278	8,9307	2,0583	31,0604	1,1025	1,0158	10,0973	9,9402	23,952	0,262	4,47E-06
12	08/06/11 09:42	5321	8,8491	2,3503	24,8859	1,1717	1,0162	10,0997	9,9387	21,964	0,256	4,36E-06
13	08/06/11 11:07	5406	8,8395	2,1814	24,3297	1,1639	1,0130	10,0971	9,9675	21,809	0,253	4,31E-06
14	08/06/11 11:52	45	8,8645	2,2394	26,1727	1,1486	1,0112	10,0798	9,9682	23,050	0,264	4,50E-06
15	08/06/11 13:04	117	8,9040	2,1605	26,1059	1,1436	1,0096	10,0298	9,9344	19,409	0,221	3,76E-06
16	08/06/11 13:58	171	8,9278	2,2453	30,1543	1,1183	1,0090	10,0752	9,9853	18,847	0,210	3,58E-06
17	08/06/11 14:46	219	8,8856	2,1770	26,8352	1,1380	1,0090	10,0164	9,9271	17,696	0,200	3,41E-06
18	08/06/11 15:53	286	8,8804	2,0666	25,7038	1,1400	1,0075	10,1116	10,0363	16,603	0,190	3,24E-06
19	08/06/11 16:53	346	8,9321	2,3489	27,9217	1,1412	1,0137	10,0788	9,9426	15,933	0,181	3,08E-06
20	09/06/11 09:50	1363	8,9005	2,0832	26,2455	1,1365	1,0123	10,0770	9,9546	12,500	0,141	2,41E-06
21	09/06/11 10:34	1407	8,8901	2,2067	27,5705	1,1340	1,0099	10,0706	9,9719	13,644	0,154	2,63E-06
22	09/06/11 11:15	1448	8,9141	2,2184	26,6232	1,1432	1,0121	10,0168	9,8970	11,090	0,125	2,14E-06
23	09/06/11 14:39	1652	8,8718	2,2682	25,7495	1,1553	1,0147	10,0736	9,9277	12,305	0,141	2,40E-06
24	09/06/11 15:58	1731	8,8923	2,0262	25,8317	1,1359	1,0071	10,0585	9,9876	14,304	0,162	2,76E-06
25	09/06/11 16:52	1785	8,8651	2,1763	28,8061	1,1225	1,0121	10,0600	9,9397	12,554	0,140	2,39E-06
26	10/06/11 09:32	2785	8,8751	2,3019	28,9839	1,1293	1,0074	10,0544	9,9805	12,064	0,136	2,32E-06
18	10/06/11 10:13	2826	8,8441	2,1543	26,0813	1,1428	1,0038	10,0323	9,9943	12,041	0,138	2,34E-06
19	10/06/11 11:40	2913	8,8623	2,2080	27,6816	1,1329	1,0047	10,0338	9,9869	11,272	0,128	2,17E-06
20	10/06/11 14:01	3054	8,8632	2,434	32,2438	1,1162	1,0092	10,0334	9,9419	11,716	0,130	2,21E-06
21	10/06/11 15:57	3170	8,8650	2,2791	26,0866	1,1525	1,0082	10,0244	9,9429	11,396	0,131	2,22E-06
22	11/06/11 15:16	4569	8,8627	2,2217	26,1861	1,1471	1,0095	10,0939	9,9989	11,163	0,128	2,18E-06
23	11/06/11 16:07	4620	8,8581	2,2150	26,1612	1,1468	1,0115	10,0410	9,9268	11,345	0,129	2,20E-06
24	12/06/11 15:38	6031	8,8841	2,0265	24,7362	1,1466	1,0113	10,0653	9,9528	11,693	0,133	2,27E-06

I.20) Essai 31 / 50°C / pH 5 / 0,5 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO3 (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	Masse échantillon (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 2	[Ni2+] analysé Four (ppb)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
	17/06/11 10:20											
1	19/06/11 16:27	3247	8,8739	2,3440	20,2005	1,2609	1,0194	10,0889	9,8969	16,191	0,202	3,44E-06
2	20/06/11 10:40	4340	8,8940	2,2255	40,9480	1,0746	1,0149	10,0803	9,9323	17,288	0,185	3,14E-06
3	20/06/11 11:51	4411	8,9016	2,3511	19,2665	1,2934	1,0110	10,0409	9,9317	14,417	0,185	3,15E-06
4	20/06/11 14:03	4543	8,8630	2,4535	24,5405	1,1855	1,0250	10,0576	9,8123	16,398	0,191	3,25E-06
5	20/06/11 15:25	4625	8,8666	2,1474	23,5081	1,1719	1,0115	10,0422	9,9280	15,725	0,183	3,12E-06
6	20/06/11 16:45	4705	8,8603	2,2971	24,0416	1,1783	1,0149	10,0538	9,9062	16,324	0,191	3,25E-06
7	21/06/11 10:42	5782	8,9024	2,3546	25,6085	1,1641	1,0088	10,0422	9,9546	15,169	0,176	2,99E-06
8	23/06/11 11:33	8713	8,9185	2,2643	21,3060	1,2237	1,0192	10,1169	9,9263	15,094	0,183	3,12E-06

I.21) Essai 32-1 / 100°C / pH 3 / 2,5 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO3 (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	Masse échantillon (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 2	[Ni2+] analysé (ppm)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
	19/10/11 16:00											
1	19/10/11 19:26	206	9,0022	2,4656	29,7771	1,1347	1,0131	10,0401	9,9103	0,489	5,498	9,36E-05
2	20/10/11 09:57	1077	8,8399	2,5078	27,9816	1,1508	1,0224	10,0749	9,8542	0,538	6,105	1,04E-04
3	20/10/11 11:04	1144	9,0202	2,4841	27,5554	1,1548	1,0311	10,0923	9,7879	0,541	6,120	1,04E-04
4	20/10/11 13:22	1282	9,0051	2,4929	26,5678	1,1654	1,0209	10,0564	9,8505	0,540	6,203	1,06E-04
5	20/10/11 14:35	1355	8,9591	2,5827	29,1238	1,1469	1,0682	10,1266	9,4801	0,558	6,064	1,03E-04
6	20/10/11 15:45	1425	8,9216	2,5546	26,5834	1,1691	1,0169	10,0328	9,8661	0,549	6,333	1,08E-04
7	20/10/11 17:00	1500	8,9016	2,5928	31,1531	1,1319	1,0328	10,0455	9,7265	0,584	6,434	1,10E-04
8	20/10/11 20:28	1708	8,8788	2,5560	26,4240	1,1705	1,0114	10,0164	9,9035	0,557	6,452	1,10E-04
9	20/10/11 21:35	1775	8,9042	2,5240	27,4781	1,1573	1,0258	10,0180	9,7660	0,580	6,554	1,12E-04
10	21/10/11 09:43	2503	8,8161	2,5725	26,1393	1,1744	1,0260	10,0122	9,7585	0,562	6,442	1,10E-04
11	21/10/11 10:53	2573	8,8223	2,5332	26,0646	1,1722	1,0118	10,0156	9,8988	0,560	6,497	1,11E-04
12	21/10/11 12:47	2687	8,8306	2,6038	26,5871	1,1718	1,0125	10,0315	9,9077	0,560	6,507	1,11E-04
13	21/10/11 15:02	2822	8,8760	2,5380	26,5055	1,1682	1,0165	10,0397	9,8767	0,558	6,437	1,10E-04
14	21/10/11 16:31	2911	8,8691	2,6260	29,8094	1,1434	1,0256	10,0650	9,8138	0,596	6,683	1,14E-04
15	21/10/11 17:26	2966	8,8675	2,4968	26,3107	1,1671	1,0215	10,0501	9,8386	0,570	6,546	1,11E-04
16	22/10/11 16:46	4366	8,8369	2,5437	26,3429	1,1700	1,0128	10,0423	9,9154	0,546	6,333	1,08E-04
17	22/10/11 17:40	4420	8,8685	2,5435	27,9480	1,1538	1,0002	10,0224	10,0204	0,553	6,392	1,09E-04
18	22/10/11 18:48	4488	8,8517	2,6293	28,8389	1,1515	1,0001	10,0015	10,0005	0,538	6,200	1,06E-04
19	23/10/11 13:07	5587	8,8679	2,5368	26,3879	1,1693	1,0096	10,0201	9,9248	0,582	6,754	1,15E-04
20	23/10/11 14:08	5648	8,9064	2,5175	27,4202	1,1574	1,0146	9,9882	9,8445	0,592	6,740	1,15E-04

I.22) Essai 32-2 / 130°C / pH 3 / 2,5 et 1,25 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO ₃ (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	Masse échantillon (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 2	[Ni2+] analysé (ppm)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
1	24/10/11 10:23	1215	8,9960	2,5619	26,3923	1,1727	3,0506	10,0979	3,3101	3,342	12,975	2,21E-04
2	24/10/11 11:57	1309	9,0280	2,4917	25,6311	1,1766	3,0179	10,0658	3,3354	3,291	12,915	2,20E-04
3	24/10/11 13:42	1414	8,9821	2,4739	26,6432	1,1629	3,0232	10,0795	3,3341	3,227	12,511	2,13E-04
4	24/10/11 15:40	1532	8,9795	2,5626	30,6277	1,1343	3,0195	10,0227	3,3193	3,306	12,447	2,12E-04
5	24/10/11 16:27	1579	8,9788	2,5890	27,0441	1,1673	3,0170	10,0968	3,3466	3,194	12,477	2,13E-04
6	25/10/11 09:43	2615	9,0480	2,5659	27,0196	1,1666	2,9182	9,9767	3,4188	2,909	11,603	1,98E-04
7	25/10/11 10:31	2663	8,9463	2,5734	26,5893	1,1708	3,0053	10,0850	3,3557	2,942	11,560	1,97E-04
8	25/10/11 16:51	3043	8,9227	2,5272	30,1878	1,1349	2,0063	10,0765	5,0224	1,893	10,788	1,84E-04
9	25/10/11 17:32	3084	8,9806	2,6098	26,5688	1,1742	2,0082	10,0531	5,0060	1,871	11,001	1,87E-04
10	26/10/11 10:27	4099	8,9728	2,6129	26,7443	1,1724	2,0179	10,0769	4,9938	1,795	10,507	1,79E-04
11	26/10/11 11:51	4183	8,9578	2,5942	31,0232	1,1332	2,0032	10,0461	5,0150	1,872	10,640	1,81E-04
12	26/10/11 14:49	4361	8,9891	2,7003	28,0132	1,1654	1,9995	10,0181	5,0103	1,784	10,418	1,77E-04
13	26/10/11 16:56	4488	8,9502	2,7576	27,9961	1,1693	2,0237	10,0539	4,9681	1,757	10,204	1,74E-04
14	26/10/11 19:51	4663	8,9761	2,4819	29,7056	1,1360	1,9974	9,9914	5,0022	1,719	9,768	1,66E-04
15	26/10/11 21:15	4747	8,9928	2,4601	27,1734	1,1565	1,9944	10,0083	5,0182	1,673	9,712	1,65E-04
16	27/10/11 11:31	5603	9,0224	2,5756	30,2854	1,1378	1,9718	9,9989	5,0710	1,650	9,522	1,62E-04
17	27/10/11 15:17	5829	9,0187	2,5788	26,6315	1,1715	1,9924	10,0528	5,0456	1,592	9,412	1,60E-04
18	27/10/11 17:15	118	9,0219	2,5595	27,0367	1,1656	1,2206	10,1794	8,3397	2,216	21,540	3,67E-04
19	27/10/11 22:23	426	8,9727	2,7634	28,4550	1,1653	1,2237	10,2143	8,3471	2,377	23,124	3,94E-04
20	27/10/11 23:19	482	8,9774	2,6037	30,7641	1,1357	1,1887	10,0982	8,4952	2,348	22,652	3,86E-04
21	28/10/11 10:18	1141	8,9927	2,5644	31,2046	1,1305	1,1290	10,0692	8,9187	1,987	20,038	3,41E-04
22	28/10/11 11:45	1228	8,9657	2,5443	28,2064	1,1524	1,1513	10,1152	8,7859	1,916	19,401	3,30E-04
23	28/10/11 16:04	1487	8,9947	2,6702	27,3803	1,1699	1,1830	10,0596	8,5035	1,865	18,555	3,16E-04
24	29/10/11 16:43	2966	8,9807	2,5597	26,0396	1,1765	1,1240	10,1252	9,0082	1,714	18,161	3,09E-04
25	29/10/11 21:51	3274	8,9879	2,5521	26,7954	1,1673	1,1126	10,0370	9,0212	1,747	18,400	3,13E-04
26	30/10/11 13:38	4221	8,9417	2,5465	24,5385	1,1951	1,1100	10,0813	9,0823	1,706	18,514	3,15E-04

I.23) Essai 33-1 / 130°C / pH 3 / 1,25 mL.min⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO ₃ (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	Masse échantillon (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 2	[Ni2+] analysé (ppm)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
1	31/10/11 11:04	1136	8,9756	2,6198	26,5916	1,1747	1,8157	10,0924	5,5584	2,715	17,725	3,02E-04
2	31/10/11 12:34	1226	8,9820	2,7674	28,0571	1,1697	1,8186	10,0870	5,5466	2,716	17,618	3,00E-04
3	01/11/11 16:40	2912	8,9902	2,6976	26,7904	1,1786	1,8265	9,9089	5,4251	2,688	17,189	2,93E-04
4	02/11/11 10:03	3955	8,9717	2,4328	26,7820	1,1582	1,8035	9,8561	5,4650	2,657	16,819	2,86E-04

I.24) Essai 33-2 / 130°C / pH 5 / 1,25 et 0,75 mL.m in⁻¹

Numéro échantillon	Date	Temps (min)	Masse pilulier (g)	Masse HNO3 (g)	Masse tot (g)	Facteur de dilution 1	[Ni2+] analysé Four (ppm)	[Ni2+] réel (ppm)	[Ni2+] réel (mol/L)
	03/11/11 16:15								
1	03/11/11 16:37	22	8,9980	2,5216	24,3831	1,1960	0,489	0,585	9,96E-06
2	03/11/11 19:22	187	8,9748	2,5107	26,3168	1,1693	0,538	0,630	1,07E-05
3	03/11/11 20:00	225	9,0378	2,5516	27,6596	1,1588	0,541	0,627	1,07E-05
4	04/11/11 10:20	1085	9,0190	2,5508	26,7579	1,1679	0,540	0,631	1,07E-05
5	04/11/11 12:04	1189	8,9446	2,5714	27,6893	1,1590	0,558	0,646	1,10E-05
6	04/11/11 14:29	1334	8,9576	2,4377	26,6304	1,1600	0,549	0,637	1,08E-05
7	04/11/11 16:09	1434	8,9874	2,6521	27,4745	1,1675	0,584	0,682	1,16E-05
8	04/11/11 17:15	1500	8,9573	2,5015	26,4845	1,1665	0,557	0,649	1,11E-05
9	05/11/11 16:08	2873	8,9121	2,5337	26,5134	1,1682	0,580	0,677	1,15E-05
10	05/11/11 17:26	2951	8,9700	2,6690	26,7775	1,1763	0,562	0,661	1,13E-05
11	06/11/11 11:47	4052	9,0126	2,6424	26,5871	1,1770	0,560	0,659	1,12E-05
12	07/11/11 10:06	5391	9,0049	2,6084	27,6914	1,1622	0,560	0,651	1,11E-05
13	07/11/11 11:30	5475	8,9928	2,5287	26,2877	1,1712	0,558	0,653	1,11E-05
14	07/11/11 14:02	152	8,9928	2,5949	28,1958	1,1562	3,342	3,865	6,58E-05
15	07/11/11 16:17	287	8,9878	2,6220	30,3106	1,1402	3,291	3,752	6,39E-05
16	07/11/11 20:30	540	8,9086	2,6135	43,9542	1,0806	3,227	3,487	5,94E-05
17	07/11/11 21:30	600	8,9819	2,4196	29,7596	1,1318	3,306	3,742	6,37E-05
18	08/11/11 10:55	1405	8,9411	2,5936	28,8396	1,1499	3,194	3,673	6,26E-05
19	08/11/11 14:18	1608	8,9217	2,4909	27,3248	1,1565	2,310	2,672	4,55E-05
20	08/11/11 16:53	1763	9,0084	2,5054	31,6940	1,1242	2,942	3,308	5,63E-05
21	08/11/11 17:36	1806	9,0036	2,5038	26,6956	1,1649	1,893	2,205	3,76E-05
22	09/11/11 11:52	2902	8,9998	2,5149	30,9737	1,1292	1,259	1,422	2,42E-05
23	09/11/11 15:12	3102	8,9960	2,6098	26,5646	1,1745	1,108	1,301	2,22E-05
24	09/11/11 16:48	3198	8,9543	2,6263	28,6938	1,1535	1,254	1,446	2,46E-05
25	09/11/11 19:30	3360	9,0242	2,5761	28,0807	1,1563	0,946	1,094	1,86E-05
26	09/11/11 21:52	3502	8,9672	2,5737	28,3764	1,1529	0,756	0,872	1,48E-05
27	10/11/11 10:32	4262	9,0048	2,4258		0,7878	0,879	0,692	1,18E-05

Annexe 2 : Exemple de fichier d'entrée CHESS

Le paragraphe suivant présente un fichier d'entrée du logiciel CHESS qui permet de calculer la concentration en sites de surface protonés et déprotonés de l'oxyde de nickel de 25 à 130 °C à pH 5 pour une densité de site de 1 site.nm⁻² et des constantes à 25 °C pour les réactions de surface tirées des travaux de Mahmood et al (2011).

```
# Input script of JCHESS version 2.0 (CHESS version 3.0)
# Saved on Tue Jan 24 09:00:22 CET 2012

# Définition des conditions expérimentales (pH, température, composition de la solution)

mineral Bunsenite = 1.665 g/l, surface = 0.9005 m2/g
pH = 5
total NaCl(aq) = 0.1 molal
total Cl[-] = 1e-3 molal
balance on Cl[-]
#electrostatics = double_layer_model
bring temperature to 130 C
temperature = 25
samples = 21
select temperature in C
select bunsenite-OH2[+] in molal
precipitation = disabled
dissolution = disabled

# Définition du minéral et de la densité de sites de surface

define minerals Bunsenite {
  composition = -2 H[+], 1 H2O, 1 Ni[2+]
  logK = -14.0694(0), -12.4719(25), -10.6269(60), -8.9384(100)\
        -7.2623(150), -5.9063(200), -4.7519(250), -3.7162(300)
  site bunsenite-OH, exch.cap. = 1.66e-06 mol/m2
  molew. = 74.6895 g/mol
  vol.weight = 6806.0 kg/m3
}

# Réaction et constante de formation des sites protonés

define surface-sites bunsenite-OH2[+] {
  composition = 1 bunsenite-OH, 1 H[+]
  logK = 6,400000000000(25), 6,005903849934(50), 5,606640872246(80), 5,376131548489(100),
5,073250359038(130)
}

# Réaction et constante de formation des sites déprotonés

define surface-sites bunsenite-O[-] {
  composition = 1 bunsenite-OH, -1 H[+]
  logK = -10,300000000000(25), -9,402126476539(50), -8,492481313794(80), -7,967309426990(100),
-7,277251935393(130)
}

database = ctdpv2_light.tdb
verbose = disabled
```

Annexe 3 : Exemple de fichier de résultats MULTEQ

Les tableaux suivants présentent les résultats d'un calcul d'équilibre thermodynamique effectué avec le logiciel Chemworks Tools version 3.3 utilisant la base de données MULTEQ version 6. Le calcul est effectué à 204,17 °C pour une solution composée des concentrations mesurées en Fe(II), Fe(III) et Ni(II) et les concentrations expérimentales initiales en Na⁺ et Cl⁻.

Project:	(MULTEQ Project)				
Project Type:	MULTEQ				
Calculation Model:	Steam Density Correction				
Run Date:	08/06/2012 16:20				
System Temp. (°C):	204				
Redox State:	Redox Calculate Species				
Max. Conc. Factor:	1,00E+00				
Conc. Steps:	0				
Conc. Units:	Molal				
Dilution Factor:	1,00E+00				
Model Type:	Model Static				
Remove Steam:	No				
Remove Precipitates:	No				
Constant Pressure:	Yes				
Stop on BPE:	Yes				
Cutoff Temp. (°C):	320				
Project Species:	Cl,1,00000E-01	Fe+2,7,76247E-04	Na,9,75000E-02	Fe+3,2,29087E-05	Ni,2,34423E-04

SUMMARY										
Run#	Conc. Factor	pH	Neutral pH	Thermodynamic pH	Thermodynamic Neutral pH	Ionic Strength	Iterations	BP Elev.(°C)	System Temp. (°C)	Steam Fraction
SC	1,00E+00	3,32	7	3,32	7	1,01E-01	41			0,00E+00
CC	1,00E+00	1	7	1	7	1,00E-01	18			0,00E+00
0	1,00E+00	3,34	5,64	3,15	5,45	9,98E-02	12	0,17	204,17	0,00E+00

Run#	Mass Liquid Water (kg)	Steam Pres. (bar)	Volatile Pres. (bar)	Steam Density (sg)
SC	1,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
CC	1,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
0	1,00E+00	1,69E+01	4,89E-06	8,52E-03

Liquid Phase Totals:									
Run Number:	Total moles	Neutral 0 moles :	Neutral 1 moles :	Neutral 2 moles :	Gamma :	Gamma0:	Gamma1:	Gamma2:	Activity of Water
SC	1,99E-01	2,35E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	9,96E-01	1,00E+00	9,96E-01
CC	2,00E-01	1,15E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	9,96E-01	1,00E+00	9,96E-01
0	1,98E-01	7,64E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,46E-01	1,02E+00	9,97E-01	1,08E+00	9,97E-01

Run Number:	Oxidation Potential (v):
SC	5,82E-01
CC	1,76E+00
0	-2,45E-02

Specific Cond. at 25°C:					
	Cation	Charge	Conc. (moles/kg)	Cond. (μS/cm)	Part. Cond.(μS/cm)
1	FeCl+	1	3,15E-05	26,8	8,45E-01
2	H	1	4,79E-04	349,8	1,67E+02
3	FeCl2+	1	1,34E-10	23	3,08E-06
4	NiOH	1	6,02E-11	27	1,63E-06
5	Fe+2	2	7,31E-04	53,5	7,82E+01
6	FeCl+2	2	3,00E-10	45	2,70E-05
7	FeOH+	1	1,13E-09	26,8	3,02E-05
8	Fe(OH)2+	1	2,95E-11	23	6,78E-07
9	Na	1	9,75E-02	50,1	4,88E+03
10	Ni	2	2,30E-04	54	2,49E+01
11	NiCl	1	3,99E-06	27	1,08E-01
12	FeOH+2	2	1,89E-10	45	1,70E-05
13	Fe+3	3	9,94E-11	68	2,03E-05
14	Fe3(OH)4+5	5	3,92E-23	35	6,86E-18
15	Fe2(OH)2+4	4	4,72E-17	30	5,67E-12

	Anion	Charge	Conc. (moles/kg)	Cond. (μS/cm)	Part. Cond. (μS/cm)
1	Cl	-1	9,99E-02	76,4	7,63E+03
2	OH	-1	2,08E-11	198,3	4,13E-06
3	FeCl3-	-1	1,11E-05	26,8	2,98E-01
4	FeCl4-	-1	1,61E-15	23	3,70E-11
5	Fe(OH)3-	-1	6,41E-29	26,8	1,72E-24
6	Fe(OH)4-	-1	1,95E-18	0	0,00E+00
7	Ni(OH)3	-1	2,08E-24	27	5,61E-20

Total Specific Cond. (μS/cm):	1,28E+04
-------------------------------------	----------

Cation Cond. at 25°C:					
	Cation	Charge	Conc. (moles/kg)	Cond. (μS/cm)	Part. Cond. (μS/cm)
1	H	1	1,00E-01	349,8	3,50E+04

	Anion	Charge	Conc. (moles/kg)	Cond. (μS/cm)	Part. Cond. (μS/cm)
1	Cl	-1	1,00E-01	76,4	7,64E+03
2	OH	-1	9,98E-14	198,3	1,98E-08

Total Cation Cond. (μS/cm):	4,19E+04
-----------------------------------	----------

Normalized
Species
Disposition:

[Cl]												
Run Number	HCl	FeCl+	Cl	FeCl2+	FeCl3-	FeCl4-	FeCl3	FeCl+2	FeCl2	HCl	NiCl	Na
	(g)	(l)	(l)	(l)	(l)	(l)	(l)	(l)	(l)	(l)	(l)	(s)
SC	0	0,03	99,93	0	0,03	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0,28	99,22	0	0,28	0	0	0	0,15	0	0,07	0

[Fe+2]												
Run Number	FeCl+	FeCl2+	FeCl3-	FeCl4-	FeCl3	Fe+2	FeCl+2	FeCl2	FeOH+	Fe(OH)2	Fe(OH)2+	Fe
	(l)	(l)	(l)	(l)	(l)	(l)	(l)	(l)	(l)	(l)	(l)	(l)
SC	4,06	0	1,43	0	0	94,2	0	0,3	0	0	0	0
0	35,53	0	11,56	0	0	40,5	0	9,53	0,01	0	2,87	0

Run Number	Fe(OH)4-	FeOH+2	Fe(OH)3	Fe+3	Fe3(OH)4+5	Fe2(OH)2+4	Fe2O3(s)	Fe3O4(s)	NiFe2O4(s)
	(l)	(l)	(l)	(l)	(l)	(l)	(s)	(s)	(s)
SC	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[Na]				
Run Number	NaOH	NaOH	Na	NaCl(s)
	(g)	(l)	(l)	(s)
SC	0	0	100	0
0	0	0	100	0

[Ni]						
Run Number	Ni(OH) ₂	NiOH	Ni	NiCl	Ni(OH) ₃	NiFe ₂ O ₄ (s)
	(l)	(l)	(l)	(l)	(l)	(s)
SC	0	0	98,3	1,7	0	0
0	0	0,02	71,03	28,96	0	0

Normalized
Solution
Composition:

[Cl]										
Run Number	FeCl ⁺	Cl	FeCl ₂ ⁺	FeCl ₃ ⁻	FeCl ₄ ⁻	FeCl ₃	FeCl ₂	HCl	NiCl	
SC	0,03	99,93	0	0,03	0	0	0	0	0	0
0	0,28	99,22	0	0,28	0	0	0	0,15	0	0,07

[Fe+2]												
Run Number	FeCl ⁺	FeCl ₂ ⁺	FeCl ₃ ⁻	FeCl ₄ ⁻	FeCl ₃	Fe ²⁺	FeCl ₂	FeCl ₂	FeOH ⁺	Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₂ ⁺	Fe
SC	4,06	0	1,43	0	0	94,2	0	0,3	0	0	0	0
0	35,53	0	11,56	0	0	40,5	0	9,53	0,01	0	2,87	0

Run Number	Fe(OH) ₄ ⁻	FeOH ₂	Fe(OH) ₃	Fe ³⁺	Fe ₃ (OH) ₄₊₅	Fe ₂ (OH) ₂₊₄
SC	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0

[Na]		
Run Number	NaOH	Na
SC	0	100
0	0	100

[Ni]					
Run Number	Ni(OH)2	NiOH	Ni	NiCl	Ni(OH)3
SC	0	0	98,3	1,7	0
0	0	0,02	71,03	28,96	0

Equilibrium (moles):						
Run Number	Conc. Factor	Cl	Fe+2	Na	Ni	H2
0	1,00E+00	1,00E-01	7,99E-04	9,75E-02	2,34E-04	-1,15E-05

Vapor Phase (moles):						
Run Number	Conc. Factor	Cl	Fe+2	Na	Ni	H2

Liquid Phase (moles):						
Run Number	Conc. Factor	Cl	Fe+2	Na	Ni	H2
0	1,00E+00	1,00E-01	7,99E-04	9,75E-02	2,34E-04	-1,15E-05

Solid Phase (moles):						
Run Number	Conc. Factor	Cl	Fe+2	Na	Ni	H2
0	1,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Species Conc. (moles/kg):												
Run Number	Conc. Factor	NaOH	FeCl+	H	Cl	FeCl2+	OH	FeCl3-	FeCl4-	FeCl3	Ni(OH)2	Ni(OH)3
SC	1,00E+00	1,20E-36	3,15E-05	4,79E-04	9,99E-02	1,34E-10	2,08E-11	1,11E-05	1,61E-15	1,34E-12	8,99E-16	6,00E-17
0	1,00E+00	3,28E-11	2,84E-04	4,56E-04	9,92E-02	3,59E-12	2,81E-08	9,24E-05	1,81E-15	9,96E-14	1,81E-11	3,80E-12

Run Number	Fe+2	FeCl+2	FeCl2	FeOH+	Fe(OH)2	Fe(OH)2+	Na	HCl	Fe(OH)3-	Fe(OH)4-	Ni	O2
SC	7,31E-04	3,00E-10	2,35E-06	1,13E-09	4,15E-18	2,95E-11	9,75E-02	3,47E-11	6,41E-29	1,95E-18	2,30E-04	0,00E+00
0	3,24E-04	4,01E-11	7,62E-05	4,41E-08	4,99E-11	2,29E-05	9,75E-02	2,78E-07	2,00E-17	6,35E-13	1,67E-04	2,20E-05

Run Number	NiCl	Ni(OH)3	FeOH+2	Fe(OH)3
SC	3,99E-06	2,08E-24	1,89E-10	7,81E-13
0	6,79E-05	2,67E-18	7,93E-12	2,47E-13

Precipitated (moles):					
Run Number	Conc. Factor	Fe2O3(s)	Fe3O4(s)	NaCl(s)	NiFe2O4(s)
0	1,00E+00				

Vapor Composition (moles/kg steam):					
Run Number	Conc. Factor	NaOH	HCl	O2	H2

Distribution Coefficients:						
Run Number	Conc. Factor	Temp. (°C)	NaOH	HCl	O2	H2
0	1,00E+00	204,17	-6,25E+00	1,68E+00	3,35E+00	3,32E+00

Equilibrium Coefficients:												
Run Number	Conc. Factor	Temp. (°C)	Kw	NaOH	FeCl+	FeCl2+	FeCl3-	FeCl4-	FeCl3	Ni(OH)2	NiOH	Fe
0	1,00E+00	204,17	-1,09E+01	-8,25E+00	1,70E+00	-5,94E+00	3,60E+00	-5,03E+00	-5,77E+00	-1,33E+01	-6,59E+00	-5,

Run Number	FeCl2	FeOH+	Fe(OH)2	Fe(OH)2+	HCl	Fe(OH)3-	Fe(OH)4-	O2	NiCl	Ni(OH)3	FeOH+2	Fe
0	2,52E+00	-6,83E+00	-1,31E+01	3,30E+00	-6,13E-01	-1,20E+01	-4,56E-02	-4,59E+01	1,37E+00	-2,38E+01	-2,00E-01	-8,

Run Number	Fe+3	Fe3(OH)4+5	Fe2(OH)2+4
0	2,14E+01	-3,61E+00	-1,25E+00

Solubility Products:						
Run Number	Conc. Factor	Temp. (°C)	Fe2O3(s)	Fe3O4(s)	NaCl(s)	NiFe2O4(s)
SC	1,00E+00	25	2,59E+01	3,63E+01	1,60E+00	3,67E+01
0	1,00E+00	204,17	1,24E+01	1,57E+01	1,19E+00	1,54E+01

** END **

Legend:						
SC: Run for Specific Cond. at 25°C	CC: Run for Cationic Cond. at 25°C	O..N: Run for Each Conc. Factor	+: Ionic Strength Limit Exceeded	T: Max. Temp. Exceeded	C: Convergence Failure	S: Singular Matrix Failure