ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

École doctorale n°432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité " Energétique et Procédés "

présentée et soutenue publiquement par

Aurélie MABROUK

19 octobre 2012

Caractérisation des résines échangeuses d'ions d'intérêt pour les Réacteurs à Eau sous Pression. Application et validation d'un modèle dédié.

Directeur de thèse : **Christophe COQUELET**
Co-encadrement de la thèse : **Vincent LAGNEAU**

Jury

M. Jacques AMOUROUX, Professeur émérite, ENSCP	Président
M. Michel SARDIN, Professeur des universités, ENSIC	Rapporteur
M. Olivier BILDSTEIN, Chargé de recherche HDR, CEA	Rapporteur
M. Vincent LAGNEAU, Maître de recherche, ENSMP	Examinateur
M. Christophe COQUELET, Maître assistant HDR, ENSMP	Examinateur
Mme Hélène SCHNEIDER, Docteur, EDF R&D	Examinatrice
M. Gary FOUTCH, Professeur, Oklahoma State University	Invité

T H È S E

MINES ParisTech
Centre Energétique et Procédés
35 rue Saint Honoré
77305 Fontainebleau

Avant-propos

Au sein d'EDF R&D, je tiens tout d'abord à remercier Hubert Catalette pour m'avoir accueillie dans le groupe chimie-corrosion, puis par la suite à son successeur Ellen-Mary Pavageau. Je remercie également Hélène Schneider et Martin Bachet pour m'avoir accompagnée tout au long de ce travail.

Au sein de l'Ecole des Mines de Paris, je remercie mon directeur de thèse Christophe Coquelet. Je tiens aussi à exprimer ma grande reconnaissance à mon maître de thèse Vincent Lagneau pour m'avoir guidée sur le chemin parfois ardu de la thèse de doctorat.

Je remercie également les membres du jury, Messieurs Jacques Amouroux, Michel Sardin, Olivier Bildstein, et Gary Foutch, pour avoir pris le temps de lire et de juger ce travail. J'ai beaucoup apprécié les discussions que nous avons eues au cours de la soutenance.

Je tiens à remercier Régis Michel pour avoir mis à ma disposition le laboratoire Chimie et Corrosion, ainsi que ses nombreux outils d'analyses. Je remercie aussi Patricia Vigne et Laurent Mercier pour leurs précieux conseils et leur soutien amical. Je remercie l'équipe HR et tout spécialement Raphaël Mathieu pour m'avoir « informatiquement » soutenue. Je remercie également l'équipe du CEP et Pascal Théveneau pour m'avoir aidée à monter l'expérience porosité. En parlant de porosité, j'adresse un merci tout particulier à Joël Billiotte.

Parmi tous les souvenirs que me laissent ces trois ans de thèse, je garderai précieusement les moments que j'ai partagés avec Majda Bouzid et Kouakou Yao. J'ajoute aussi les excellents souvenirs des pauses thé d'HR, du café du CEP et des chocolats d'EDF avec Nelly, Marco, Estelle, Stéphanie, Haifan, Elise, Snaïde, Marie-Claude, Blandine, Ghassan, Sarah, Kayad, Noëlia, Guillaume, Catherine, Bruna, Sharfine, Chaveli, Pauline, Alexandre… Bon courage à tous ceux qui n'ont pas encore terminés leurs thèses !

Je remercie très chaleureusement toute ma famille pour avoir été à mes côtés depuis toujours : mon père, ma mère, ma petite sœur et ma chère grand-mère. Je terminerai en remerciant Stéphane pour avoir cru en moi, m'avoir encouragée et être doté d'une bonne humeur à toute épreuve !

Sommaire

LISTE DES SYMBOLES ..... **V**

LISTE DES ACRONYMES ..... **IX**

INTRODUCTION GENERALE **1**

CHAPITRE I. ETUDE QUALITATIVE DU COMPORTEMENT D'UNE RESINE ECHANGEUSE D'IONS **3**

I.1. L'EAU 3
I.2. L'EAU ULTRA-PURE 3
I.3. L'EAU DANS LES CENTRALES NUCLEAIRES 4
I.3.1 Fonctionnement d'une centrale nucléaire *4*
I.3.2 Le circuit primaire *5*
I.3.3 Le circuit secondaire *8*
I.3.4 Traitement de l'eau du circuit primaire et secondaire *9*
I.4. ETAT DE L'ART SUR LES RESINES ECHANGEUSES D'IONS 12
I.4.1 Un peu d'histoire *12*
I.4.2 Principes élémentaires de l'échange d'ions *13*
I.4.3 Synthèse et propriétés générales des REI *15*
I.4.3.1 Synthèse des REI 15
I.4.3.2 Propriétés générales des REI 17
I.4.3.2.1 Taille de grain et granulométrie 18
I.4.3.2.2 Pourcentage de DVB et « taux de réticulation » 20
I.4.3.2.3 Porosité(s) 20
I.4.3.2.4 Rétention d'humidité et phénomènes afférents 21
I.4.3.2.5 Adsorption de solutés 22
I.4.3.2.6 Groupes fonctionnels et capacité d'échange 23
I.4.3.2.7 Stabilité et dégradation 24
I.5. PROPRIETES PARTICULIERES DES REI 25
I.5.1 L'équilibre réactionnel *26*
I.5.1.1 La sélectivité 27
I.5.1.2 Les modèles physiques de la réactivité chimique 28
I.5.1.3 Les modèles thermodynamiques de la réactivité chimique 31
I.5.2 La cinétique physique *34*
I.5.2.1 Le modèle de Nernst 35
I.5.2.2 L'étape limitante 36
I.5.2.3 La cinétique de film 38
I.5.2.3.1 Echange d'isotopes 38
I.5.2.3.1.i La première loi de Fick 38
I.5.2.3.1.ii Le coefficient de diffusion 39
I.5.2.3.2 Echange d'ions 40
I.5.2.3.2.i La première loi de Fick 41
I.5.2.3.2.ii L'équation de Nernst-Planck 41
I.5.2.3.2.iii Le coefficient de transfert de masse 44
I.5.3 La cinétique en colonne *45*
I.5.3.1 Représentation de la cinétique en colonne 46
I.5.3.2 Facteurs prépondérant pour la cinétique en colonne 47
I.1.1.1.1.i Influence de l'équilibre réactionnel 47
I.1.1.1.1.ii Influence de la cinétique physique 48
I.1.1.1.1.iii Influence des conditions opératoires 48
I.6. SYNTHESE 49

CHAPITRE II. PRESENTATION DE SOLUTIONS ANALYTIQUES ET NUMERIQUES DU TRANSPORT ET DE L'ECHANGE D'IONS **51**

II.1. GENERALITES SUR LE TRANSPORT 51
II.1.1 Transport convectif *51*
II.1.2 Transport diffusif *52*
II.1.3 Transport dispersif *52*
II.1.4 Equation générale du transport en milieu poreux *53*
II.1.4.1 Milieu poreux 53
II.1.4.2 Equation générale du transport en milieu poreux 54

II.1.4.3 Chemin préférentiel ... 56
II.1.5 Conclusion ... 56
II.2. TRANSPORT D'UN TRACEUR DANS UNE COLONNE REMPLIE DE RESINES ... 56
II.2.1 Transport convectif-dispersif entre les billes de résine ... 57
II.2.1.1 Régime non permanent ... 57
II.2.1.1.1 Résolution ... 57
II.2.1.1.2 Programmation ... 58
II.2.1.1.2.i Le temps de résidence ... 58
II.2.1.1.2.ii Influence sur le temps de résidence en conditions expérimentales ... 60
II.2.2 Transport diffusif dans le film de Nernst ... 62
II.2.2.1 Régime non permanent ... 63
II.2.2.1.1 Résolution ... 63
II.2.2.1.2 Programmation ... 64
II.2.2.2 Régime permanent ... 64
II.2.2.2.1 Résolution ... 64
II.2.2.2.2 Programmation ... 65
II.2.3 Conclusion ... 65
II.3. TRANSPORT D'UN REACTIF A L'EQUILIBRE DANS UNE COLONNE REMPLIE DE RESINES ... 66
II.3.1 Hypothèses de départ ... 66
II.3.1.1 Première hypothèse ... 66
II.3.1.2 Deuxième hypothèse ... 67
II.3.2 Transport convectif-dispersif entre les billes de résine ... 68
II.3.2.1 Régime non permanent ... 68
II.3.2.1.1 Résolution ... 68
II.3.2.1.2 Programmation ... 68
II.3.3 Transport diffusif dans le film de Nernst ... 70
II.3.3.1 Régime permanent ... 70
II.3.3.1.1 Résolution ... 70
II.3.3.1.2 Programmation ... 71
II.3.3.2 Régime quasi-stationnaire ... 71
II.3.3.2.1 Résolution ... 71
II.3.3.2.2 Programmation ... 73
II.3.4 Conclusion ... 73
II.4. TRANSPORT D'UN REACTIF A L'EQUILIBRE AVEC UNE LIMITATION PAR TRANSFERT DE MASSE DANS UNE COLONNE REMPLIE DE RESINES ... 73
II.4.1 Modèle de limitation par transfert de masse entre deux phases ... 73
II.4.2 Modèle physico-chimique avec un couplage transport convectif et diffusif dans la totalité de la colonne ... 75
II.4.2.1 Régime quasi-stationnaire ... 75
II.4.2.2 Cas particulier : Re-introduction du temps ... 78
II.4.3 Comparaison entre solutions du transport convectif-diffusif et du modèle de limitation par transfert de masse ... 79
II.4.4 Conclusion ... 80
II.5. TRANSPORT REACTIF DANS LE LOGICIEL OPTIPUR ... 80
II.5.1 Les modules de base d'OPTIPUR ... 80
II.5.1.1 Transport convectif-dispersif dans OPTIPUR ... 80
II.5.1.2 Chimie dans OPTIPUR ... 84
II.5.2 Les différentes options d'OPTIPUR ... 85
II.5.2.1 Option équilibre d'OPTIPUR : le couplage chimie-transport ... 85
II.5.2.2 Option MTC d'OPTIPUR : Ajout du terme diffusif ... 87
II.5.2.3 Option NP d'OPTIPUR : Ajout du terme électro-diffusif ... 88
II.5.3 Conclusion ... 90
II.6. SYNTHESE ... 90

CHAPITRE III. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE EN COLONNE ... 93

III.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL ... 93
III.1.1 Préparation des solutions ... 93
III.1.2 Montage expérimental ... 95
III.1.3 Outils d'analyse ... 96
III.1.3.1 Description de l'ICP-AES et de l'ICP-MS ... 96
III.1.3.1.1 Fonctionnement de l'ICP-AES ... 96
III.1.3.1.2 Fonctionnement de l'ICP-MS ... 97
III.1.3.2 Validation des outils de mesure ... 98
III.1.3.2.1 Validation de la méthode utilisée en ICP-AES ... 98

III.1.3.2.2 Inter-comparaison de méthode utilisée en ICP-AES et en ICP-MS ... 100
III.1.4 Etude complémentaire sur la porosité ... *101*
III.2. METHODE DE MESURE ... 103
III.2.1 Grandeurs mesurées ... *103*
III.2.2 Description du cas de référence ... *104*
III.2.3 Répétabilité et reproductibilité du cas de référence ... *105*
III.3. ETUDE PARAMETRIQUE ... 106
III.3.1 Echange binaire: Ni^{2+} vs H^{+} ... *106*
III.3.1.1 Influence de la vitesse de filtre ... 106
III.3.1.2 Influence de la concentration en entrée ... 108
III.3.1.3 Influence de la hauteur de colonne ... 112
III.3.1.4 Comparaison de l'influence des paramètres ... 114
III.3.1.5 Autre type de REI ... 115
III.3.1.6 Influence de la température ... 116
III.3.2 Echange ternaire : Ni^{2+} + Cs^{+} vs H^{+} ... *117*
III.4. ETUDE COMPLEMENTAIRE SUR LA POROSITE DES RESINES ... 118
III.5. DISCUSSION ... 121

CHAPITRE IV. MODELISATION DE LA CINETIQUE EN COLONNE ... 129

IV.1. POURQUOI OPTIPUR ? ... 129
IV.2. LES AUTRES LOGICIELS ? ... 130
IV.3. ZOOM SUR OPTIPUR ... 132
IV.3.1 Design du code OPTIPUR ... *132*
IV.3.2 Utilisation d'OPTIPUR ... *132*
IV.3.2.1 Construction du montage sur OPTIPUR ... 132
IV.3.2.1.1 Les objets physiques dans OPTIPUR ... 132
IV.3.2.1.2 Les unités chimiques dans OPTIPUR ... 133
IV.3.2.2 Les paramètres d'entrée ... 134
IV.3.2.3 Option de cinétique ... 135
IV.3.2.4 Les paramètres numériques ... 136
IV.3.3 Graphes de sortie d'OPTIPUR ... *136*
IV.4. METHODE DE MESURE ... 137
IV.4.1 Résultats obtenus avec les différentes options d'OPTIPUR ... *138*
IV.4.1.1 Option équilibre ... 138
IV.4.1.2 Option MTC ... 139
IV.4.1.2.1 Profil de concentration ... 139
IV.4.1.2.2 Saturation des sites ... 141
IV.4.1.2.3 En sortie de colonne ... 142
IV.4.1.3 Option NP ... 143
IV.4.2 Traitement des résultats ... *144*
IV.4.3 Interprétation des résultats ... *145*
IV.5. RESULTATS DE SIMULATION ... 147
IV.5.1 Préquelle : calibrage de la porosité ... *147*
IV.5.2 Comparaison des MTC ... *150*
IV.5.2.1 Echange binaire: Ni^{2+} vs H^{+} ... 150
IV.5.2.1.1 Influence de la vitesse de filtre ... 150
IV.5.2.1.2 Influence de la concentration en entrée ... 151
IV.5.2.1.3 Influence de la hauteur de colonne ... 153
IV.5.2.1.4 Conclusion ... 153
IV.5.2.2 Echange ternaire : Ni^{2+} + Cs^{+} vs H^{+} ... 154
IV.5.3 Comparaison des courbes de saturation ... *156*
IV.5.4 Pour aller plus loin ... *157*
IV.5.4.1 Echange binaire: Ni^{2+} vs H^{+} ... 157
IV.5.4.1.1 Influence de la vitesse de filtre ... 157
IV.5.4.1.2 Influence de la concentration en entrée ... 158
IV.5.4.1.3 Influence de la hauteur de colonne ... 159
IV.5.4.2 Echange ternaire : Ni^{2+} + Cs^{+} vs H^{+} ... 160
IV.6. SYNTHESE ... 167

CHAPITRE V. CONCLUSION GENERALE ... 169

V.1. DEMARCHE DE L'ETUDE ET PRINCIPAUX DEVELOPPEMENTS ... 169
V.2. PRINCIPAUX RESULTATS ... 170
V.3. PERSPECTIVES SCIENTIFIQUES ... 172

V.4. PERSPECTIVES OPERATIONNELLES 172
ANNEXES 175
LISTE DES PUBLICATIONS, POSTER ET PRESENTATIONS ORALES 207
BIBLIOGRAPHIE 209
LISTE DES FIGURES 215
LISTE DES TABLEAUX 223
LISTE DES ANNEXES 225

LISTE DES SYMBOLES

α : dispersivité en m

α_{ij} : coefficient stœchiométrique associé à l'espèce dérivée A_i et à l'espèce de base B_j

A : aire en m^2

a : activité

A, B, C, D : espèces chimiques

A_i : espèce dérivée (assimilable à des concentrations)

B_j : espèce de base (assimilable à des concentrations)

$\overline{B}$: concentration totale en $mol.m^{-3}$

$\widetilde{B}$: concentration totale aqueuse en $mol.m^{-3}$

$\hat{B}$: concentration totale fixée en $mol.m^{-3}$

$[B]$: concentration de l'espèce B entre les billes de résine en $mol.m^{-3}$

$[\beta]$: concentration de l'espèce B dans la couche d'eau immobile autour de la bille de résine en $mol.m^{-3}$

c : concentration en $mol.m^{-3}$

c_b^t : concentration totale dans la bâche en fonction du temps en $mol.m^{-3}$

$c_b^{t=0}$: concentration dans la bâche à t=0 en $mol.m^{-3}$

c_e^t : concentration qui entre dans la bâche en $mol.m^{-3}$

c_s^t : concentration en sortie de bâche en $mol.m^{-3}$

$c^i(\zeta,t)$: solution partielle pour une condition initiale

$c^q(\zeta,t)$: solution partielle pour un terme source

$c^o(\zeta,t)$: solution partielle pour une condition limite en haut

$c^\delta(\zeta,t)$: solution partielle pour une condition limite en bas

c_i : concentration de l'élément i (par opposition à la concentration totale) en $mol.m^{-3}$

C^t, C^{t+dt} : vecteur représentant la concentration en fonction du temps

CE : capacité d'échange en meq/litre de volume interstitiel

δ : épaisseur totale de la couche d'eau immobile autour de la bille de résine en m

$\overline{\delta}$: épaisseur totale moyenne de la couche d'eau immobile autour de la bille de résine en m

$\delta t = t_2 - t_1$: un temps en s

D_e : coefficient de diffusion en $m^2.s^{-1}$

D_a : coefficient de dispersion en $m^2.s^{-1}$

D : coefficient de diffusion-dispersion en $m^2.s^{-1}$

d_p : diamètre de particule en m

dV_e : volume qui entre dans la bâche en m^3

dV_s : volume qui sort de la bâche en m^3

ε : porosité (volume d'eau libre divisée par le volume totale de la colonne)

ε^* : porosité (volume d'eau libre et immobile divisée par le volume totale de la colonne)

I : vecteur identité

J_i : flux de l'élément i en $mol.m^{-2}.s^{-1}$

J_β : flux de concentration totale en $mol.m^{-2}.s^{-1}$

J_T : flux total ou somme des flux de chaque espèce associé à un coefficient multiplicateur correspondant à la charge de l'espèce en $mol.m^{-2}.s^{-1}$

$J_{convectif}$: flux de type convectif en $mol.m^{-2}.s^{-1}$

$J_{diffusif}$: flux diffusif en $mol.m^{-2}.s^{-1}$

$J_{dispersif}$: flux dispersif en $mol.m^{-2}.s^{-1}$

$K^0_{A/B}$: constante d'équilibre thermodynamique d'échange des ions A par les ions B

$K_{A/B}$: coefficient de sélectivité de l'échange des ions A par les ions B

$K^*_{A/B}$: coefficient de sélectivité d'échange d'ions solvatés A par B

$K'_{A/B}$: coefficient de sélectivité corrigé de l'échange de A par B

${}^{V}K'_{A/B}$: coefficient de sélectivité corrigé suivant le formalisme de Vanselow

K_d : coefficient de partage

k_i : coefficient de transfert de masse en $m.s^{-1}$

L : longueur de la colonne en m

M_x : nombre d'espèce dérivée en phase aqueuse

N_a : nombre d'espèce de base en phase aqueuse

n : nombre de billes de résine échangeuses d'ions

n_b^t : quantité de matière totale dans la bâche en fonction du temps t en mol

ρ : masse volumique en $kg.m^{-3}$

Q : débit en $m^3.s^{-1}$

R_0 : constante qui est considérée comme égale à la capacité d'échange en meq/litre de volume interstitiel

$[R - B]$: concentration de B fixé dans le cas particulier du transport réactif avec uniquement de la convection-dispersion entre les billes de résine en mol m^{-3}

$[R - \beta]$: concentration de B fixé sur la surface des billes de résine en $mol.m^{-2}$

Re : nombre de Reynolds

S : surface en m^2

Sc : nombre de Schmidt

$t_{residence}$: temps de résidence en s

t_s : temps au bout duquel se met en place le régime stationnaire en s

μ : viscosité dynamique en $kg.s^{-1}$

U : vitesse de Darcy en $m.s^{-1}$

u : vitesse de pore en $m.s^{-1}$ qui correspond à $u = \frac{U}{\varepsilon}$

ν : viscosité cinématique en $m^2.s^{-1}$

V_{bille} : volume de bille de résine dans la colonne en m^3

V_b^t : volume total dans la bâche en fonction du temps en m^3

$V_b^{t=0}$: volume de la bâche à t=0 en m^3

V_t : volume total dans la colonne en m^3

ζ : longueur de la couche d'eau immobile en m

z : longueur de la colonne en m

LISTE DES ACRONYMES

APG : circuit de Purge des Générateurs de vapeur

ASTM : American Society for Testing and Materials

ATG : Analyse ThermoGravimétrique

BR : Bâtiment Réacteur

BAN : Bâtiment des Annexes Nucléaires

CE : Capacité d'Echange

CEA : Commissariat à l'Energie Atomique

CETAMA : Commission d'ETAblissement des Méthodes d'Analyses

CEIDRE : Centre d'Expertise et d'Inspection dans les Domaines de la Réalisation et de l'Exploitation

CID : Dispositif à Injection de Charge

CIDEN : Centre d'Ingénierie de Déconstruction et ENvironnement

CNPE : Centre Nucléaire de Production d'Electricité

CU : Coefficient d'Uniformité

DTS : Détermination du Temps de Séjour

DVB : DiVinylBenzène

EDF : Electricité De France

EPRI : Electric Power Reseach Institute

GST : Circuit d'eau STator

GV : Générateur de Vapeur

ICP-AES : Spectromètre d'Emission Atomique dont la source Plasma est générée par un Couplage Inductif

ICP-MS : Spectromètre deMasse dont la source Plasma est générée par un Couplage Inductif

MAF : Mise à l'Arrêt à Froid

MTC : Mass Transfer Coefficient

NP : Nersnt-Planck

OPTIPUR : OPTImisation de la PUrification des Réseaux

PCS : Plant Chemistry Simulator

PTR : circuit de Traitement et Refroidissement de l'eau des piscines

RCP : Réservoir de Contrôle Volumétrique

RCV : contrôle Chimique et Volumétrique

REA : Circuit d'ajout d'Eau d'Appoint

REI : Résine Echangeuses d'Ions

REP : Réacteur à Eau Pressurisée

RMN : Résonnance Magnétique Nucléaire

RPAC : Réacteurs en série

S : Styrène

SME : Station Mobile d'Epuration

STE : Spécification Technique d'Exploitation

TEG : Traitement des Effluents Gazeux

TEP : Traitement des Effluents Primaires

TEU : Traitement des Effluents Usés

Introduction générale

L'énergie nucléaire représente 17 % de la production d'électricité mondiale, 35 % de la production électrique européenne et 85 % de la production électrique française.

Ce choix du nucléaire a été fait, il y a un peu plus de 40 ans, principalement pour des raisons d'indépendance énergétique. Aujourd'hui, la France reste le pays Européen où l'électricité est la moins chère.

EDF assure l'essentiel de la production électrique française grâce au nucléaire. Dans ce cadre, EDF mène une politique de maintien de son parc. Pour garantir le bon fonctionnement et la sûreté des centrales nucléaires, EDF investit chaque année 2 milliards d'euros. La R&D d'EDF contribue par son effort à la performance opérationnelle et à la préparation de l'avenir des centrales nucléaires. Cette activité stratégique de moyen et de long terme est réalisée en collaboration avec des partenaires comme l'Ecole des Mines de Paris.

L'énergie d'origine nucléaire est produite par des centrales nucléaires de type réacteur à eau sous pression dans lesquelles l'eau joue un rôle majeur. L'épuration de l'eau est primordiale afin de garantir la sécurité du personnel, de maintenir la tenue des matériaux, et d'éviter l'encrassement des circuits. L'eau est traitée à l'aide de filtres et de Résines Echangeuses d'Ions (REI). Ce traitement à base de REI permet de décontaminer le fluide tout en conservant ces propriétés physico-chimiques. Actuellement, les REI sont changées lorsqu'elles ne permettent plus de respecter les spécifications physico-chimiques du fluide qu'elles épurent, et ce même si la capacité d'échange de la REI (nombre de sites d'échange par gramme de REI) n'est pas atteinte. Augmenter les connaissances sur les REI permettrait d'identifier les facteurs limitant leur efficacité et de prévoir leur durée de vie. En augmentant l'efficacité de la gestion des REI, il serait possible d'allonger leur durée de vie et donc de réduire les déchets.

Cette thèse fait partie d'un projet de maîtrise de l'épuration et des effluents. Nous nous intéressons particulièrement aux REI. L'objectif de cette thèse est de caractériser le procédé à base de REI utilisé dans des conditions type centrale nucléaire afin d'identifier les facteurs limitant l'efficacité des REI. Dans ce cadre, nous voulons améliorer la compréhension et la prédiction du comportement d'une colonne remplie de REI. La mise au point d'un modèle capable de prédire le comportement du procédé d'épuration permettrait d'optimiser son utilisation et ainsi de réduire les coûts liés à leur utilisation.

Nous allons commencer par présenter une étude qualitative. Pour cela, nous allons expliciter le contexte d'utilisation des REI. Les principales propriétés des REI seront ensuite présentées ainsi que les modèles qui permettent de caractériser leur comportement. Cette étude doit nous permettre d'estimer *a priori* en terme qualitatif le comportement d'une colonne remplie de REI.

Par la suite, nous allons présenter des modèles analytiques et numériques afin d'obtenir une solution quantitative. Ces modèles seront utilisés dans des conditions différentes afin de mieux comprendre le transport et l'échange d'ions dans le cadre d'une colonne remplie de REI.

Une étude expérimentale va être présentée. Cette dernière vise à caractériser la résistance au transfert de masse en colonne et à mener une étude de sensibilité sur les paramètres influençant ce phénomène. Cette étude repose sur la détermination de la fuite ionique cinétique, correspondant à une certaine concentration de polluant présente en sortie de colonne en début d'expérience. L'influence de différents paramètres sur la fuite ionique cinétique sera présentée. Une étude sur l'évaluation de la porosité sera explicitée.

Pour terminer les résultats expérimentaux obtenus pour l'étude de la fuite ionique cinétique seront utilisés afin de valider les modèles présentés dans le cadre de cette thèse. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux résultats obtenus grâce à l'approche numérique.

Chapitre I. Etude qualitative du comportement d'une résine échangeuse d'ions

Dans cette première partie, nous allons décrire l'environnement dans lequel s'inscrit ce sujet de doctorat. Le fluide utilisé comme caloporteur et modérateur dans les centrales nucléaires de type réacteurs à eau sous pression (REP) est l'eau. Cette dernière présente certaines propriétés qui la rendent très utile aux industries, notamment à la filière nucléaire. L'eau présente différents niveaux de pureté. Le plus élevé est celui de l'« eau ultrapure » dont nous verrons précisément les spécificités.

Les REP utilisent de l'eau ultra-pure conditionnée par ajout d'additifs chimiques dont les concentrations varient en fonction des phases de fonctionnement (fonctionnement et arrêt). Dans ce cadre, le fonctionnement simplifié d'une centrale nucléaire va être explicité ainsi que la composition du fluide contenu dans ses circuits ainsi que les systèmes d'épuration. Ces derniers contiennent des cartouches filtrantes et des bidons remplis de Résines Echangeuses d'Ions (REI). Les REI[1] seront présentées de manière approfondie en détaillant leurs principes élémentaires, leurs synthèses et leurs propriétés générales. L'ensemble de ces informations nous permettra par la suite de caractériser le comportement des REI dans le cadre spécifique de leurs utilisations en centrale nucléaire.

I.1. L'eau

Afin de mieux comprendre pourquoi l'eau est au cœur de tant d'industries, nous allons décrire certaines de ses propriétés.

L'eau a des propriétés exceptionnelles. Ces propriétés sont surtout liées à la nature bipolaire de la molécule d'eau. En effet, l'eau est chargée négativement du côté de l'oxygène et positivement du côté de ses hydrogènes. Une conséquence importante de la bipolarité de la molécule d'eau est l'attraction de l'hydrogène d'une molécule d'eau par l'oxygène d'une autre molécule d'eau [Kemmer et McCallion, 1979]. Cette attraction est plus connue sous le nom de « liaison hydrogène ». Ce phénomène entraîne une forte cohésion intermoléculaire. L'énergie requise pour détruire les liaisons hydrogène et passer de l'état liquide à l'état gazeux, est donc très importante. Pour cette raison, l'eau représente un moyen efficace de transférer de l'énergie, propriété très utile pour de nombreuses installations industrielles.

L'eau en tant que bon solvant, a aussi la capacité unique de dissoudre pratiquement tous les composés chimiques, dans une certaine mesure, et d'accueillir quasiment toutes les formes de vie, ce qui a pour conséquence la solubilisation de nombreux contaminants. Les cinq principaux types de contaminants présents dans l'eau sont les particules en suspension, les composés inorganiques, les molécules organiques, les gaz dissous, ainsi que les microorganismes et leurs biomolécules.

Afin d'optimiser les propriétés de vecteur énergétique de l'eau, certaines industries ont décidées d'améliorer la qualité des eaux utilisées dans leurs installations. Pour cela, l'eau a été traitée afin d'être débarrassée de ses impuretés. Ce type d'eau est appelé « ultra-pure ». Dans la partie suivante, les spécifications de l'eau ultra-pure vont être définies.

I.2. L'eau ultra-pure

Une eau ultra-pure est composée pratiquement exclusivement de molécules d'eau en équilibre avec des ions hydroxyles et des protons (10^{-7} M à 25 °C). Ceci correspond à une résistivité électrique de l'ordre de 18,2 Mohms.cm. Les niveaux maximaux d'impuretés non gazeuses présentes dans l'eau ultra-pure sont inférieurs à 1,5 µg.l^{-1} pour les composés organiques et inférieurs à 1,0 µg.l^{-1} pour les autres éléments et les ions. Cela signifie que l'eau ultra-pure est au moins pure à 99,99999975 % [Whitehead, 2012].

[1] Les nombreux acronymes utilisés dans ce document sont détaillés lors de leur premier appel dans le texte et dans un glossaire en début de document

Ce niveau de pureté peut être obtenu par différentes techniques qui sont souvent combinées. Les principales techniques utilisées sont l'échange d'ions, l'électro-déionisation, l'osmose inverse, la distillation et différents types de filtration (ultra et nano-filtration) [Combescure et al., 2002].

L'eau ultra-pure est principalement utilisée dans le cadre de l'industrie pharmaceutique, électronique et nucléaire. Dans la partie suivante, nous allons décrire succinctement le fonctionnement d'une centrale nucléaire de type REP en nous intéressant particulièrement aux circuits alimentés par de l'eau ultra-pure et aux systèmes de traitement qui leur sont dédiés.

I.3. L'eau dans les centrales nucléaires

I.3.1 Fonctionnement d'une centrale nucléaire

Afin de pouvoir décrire la composition des circuits d'eau des centrales nucléaires, le fonctionnement simplifié d'une centrale nucléaire va être décrit. En France, les Centres Nucléaires de Production d'Electricité (que nous appellerons CNPE dans la suite du document) sont de type Réacteurs à Eau Pressurisée (REP). Le parc nucléaire Français compte 58 tranches, réparties sur 19 sites. Il y a 34 tranches de 900 MWe, 20 tranches de 1300 MWe et 4 tranches de 1450 MWe. Le fonctionnement des tranches peut différer en fonction du palier. Les différentes types de paliers sont : Cp0 et Cy (pour les CNPE 900 MWe); P4, P'4 et H4 (pour les CNPE 1300 MWe); et enfin N4 (pour les CNPE 1450 MWe). Un CNPE de type REP, représenté par la figure suivante (voir Figure 1), est constitué de trois principaux circuits d'eau qui permettent l'évacuation continue de la chaleur.

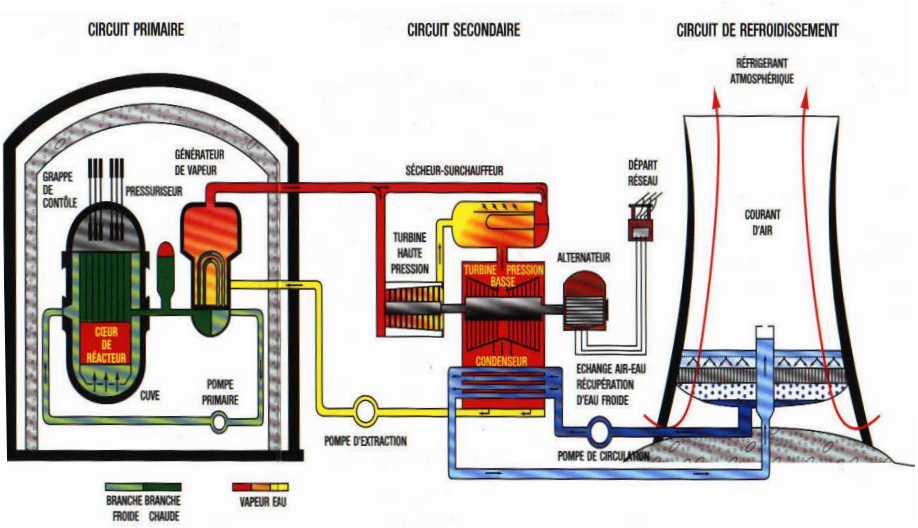


Figure 1 : Représentation schématique d'une centrale nucléaire de type réacteur à eau pressurisée [Centre National de Documentation Pédagogique, 2012]

Le premier est le circuit primaire. Il est en contact avec le cœur du réacteur à l'intérieur duquel est placé le combustible sous forme de pastilles de dioxyde d'uranium (UO_2). C'est là qu'a lieu la réaction de fission nucléaire, qui dégage énormément d'énergie. Le circuit primaire est un circuit fermé rempli d'eau qui assure le rôle de modérateur et de caloporteur. La présence d'un pressuriseur permet de maintenir le fluide à l'état liquide. L'échange de chaleur du circuit primaire vers le circuit secondaire se produit au niveau des générateurs de vapeur, sans contact avec les deux fluides. L'eau du circuit secondaire sous forme liquide se transforme immédiatement en vapeur. La vapeur ainsi générée entraîne une turbine qui transforme la chaleur en énergie mécanique. Cette turbine est couplée à un alternateur qui va transformer l'énergie mécanique en électricité. La vapeur est refroidie par l'eau du troisième circuit, appelé circuit de refroidissement, afin de recondenser la vapeur pour la réinjecter dans le bas des générateurs de vapeur. Pour une description plus exhaustive, il est possible de se référer à la thèse de Lannick Elain [Elain, 2004].

Il existe plusieurs phases de fonctionnement : le démarrage, le fonctionnement et la mise à l'arrêt. En phase d'exploitation se produit le démarrage de la CNPE et le fonctionnement en puissance. La mise à l'arrêt peut-être réalisée à froid. Dans ce cas, elle a lieu tous les 18 mois et a pour but de réaliser les opérations de

maintenance et de rechargement du combustible. Un autre type de mise à l'arrêt existe : la mise à l'arrêt à chaud nécessaire pour certaines opérations de maintenance. Un cycle consiste en un démarrage, un fonctionnement en puissance et une Mise à l'Arrêt à Froid (MAF).

Les trois principaux circuits sont composés majoritairement d'eau. Dans le cas du circuit primaire et secondaire, il s'agit d'eau ultra-pure à laquelle sont ajoutés des additifs selon les différentes phases d'exploitation et qui peut être contaminée par des impuretés. Dans la partie suivante, la description de la composition du circuit primaire en fonction des phases d'exploitation sera détaillée afin de préciser les conditions particulières d'utilisation des dispositifs de traitement en CNPE.

I.3.2 Le circuit primaire

Le Circuit Primaire principal (RCP) est composé d'eau ultra-pure. Cette dernière est portée à une température comprise entre 286 et 324 °C et maintenue à l'état liquide en exerçant une pression de 155 bar. Le débit est de l'ordre de 15900 $t.h^{-1}$ [Raffin, 2004]. Le conditionnement du fluide primaire est constitué d'additifs chimiques dont la concentration varie en fonction des différentes phases d'exploitation. Le bore est introduit sous forme d'acide borique (H_3BO_3) en tant que modérateur neutronique afin de limiter la réaction de fission nucléaire. La concentration de bore nécessaire au départ (≥1800 ppm) diminue tout au long de la phase d'exploitation en puissance mais reste fonction de la criticité. Une forte concentration de bore est ainsi introduite lors de la MAF. La conséquence de l'ajout d'acide borique est une acidification du pH. Celui-ci est donc tamponné à l'aide d'une base forte : la lithine (LiOH) afin de maintenir un pH de moindre corrosion. La variation des concentrations de bore et de lithium en solution selon la phase de fonctionnement de la CNPE est représentée sur la figure suivante (voir Figure 2).

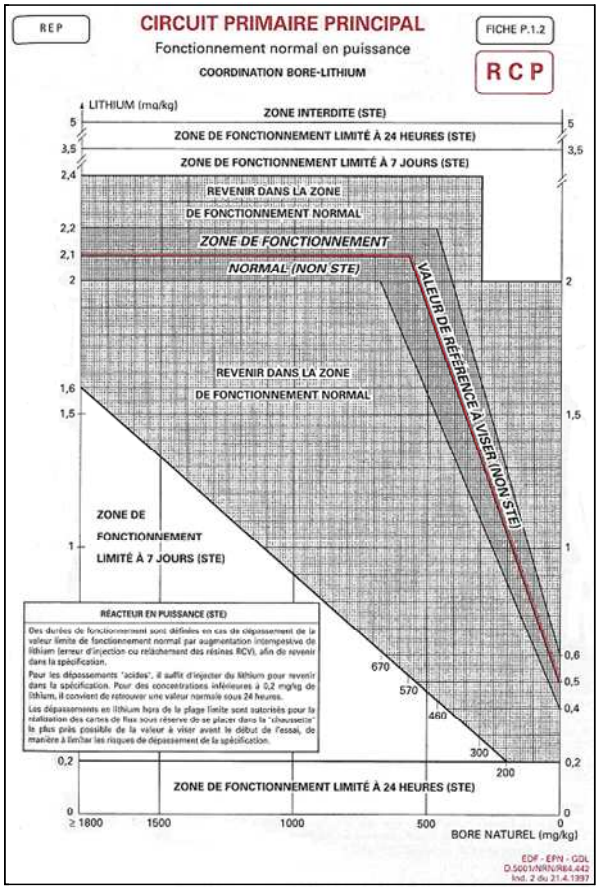


Figure 2 : Spécification chimique du fluide primaire en bore et en lithium en fonction du domaine de fonctionnement du réacteur dans le cadre des STE (Spécifications Techniques d'Exploitation) [Stutzmann, 1997]

De l'hydrogène est introduit afin de recombiner les radicaux oxygénés issus de la radiolyse de l'eau. Certains polluants sont introduits par accident. L'eau d'appoint peut entraîner la présence de calcium, de

magnésium et d'aluminium ainsi que de chlorure et de fluorure. De l'ammoniaque et des ions ammoniums peuvent également être injectés au démarrage lors de la décomposition de l'hydrazine (N_2H_2) injectée afin d'éliminer l'oxygène dissous. Du sodium peut être introduit par le circuit d'ajout d'Eau d'Appoint (REA) et/ou par le circuit de Refroidissement Intermédiaire (RRI). Le RRI est conditionné au phosphate trisodique dodécahydraté (Na_3PO_4, $12H_2O$), pour maintenir un pH de moindre corrosion, pouvant aussi entraîner l'apparition de phosphate (PO_4^{3-}). Les procédés de traitement (filtres et REI) peuvent relarguer de la silice (SiO_2) et des sulfates (SO_4^{2-}).

L'eau du circuit primaire est en contact avec différentes pièces métalliques constitutives de la tuyauterie (voir Tableau 1).

Tableau 1: Liste des matériaux en contact avec le fluide primaire selon leurs surfaces pour une tranche 1300 MWe [Megard et al., 2006]

Système	Composants	Surface en m^2	Matériaux
Circuit primaire	Gaines combustibles	7180	Zircaloy, Zirlo ou M5
	Grilles assemblages	815	Inconel et/ou Zircaloy, Zirlo ou M5
	Tubes guides	890	Zircaloy, Zirlo ou M5
	Partie inférieure cuve/cœur	275	Acier Inoxydable
	Partie supérieure cuve/cœur	940	Acier Inoxydable
	Acier sous flux	100	Acier Inoxydable
	Autres composants hors flux	195	Acier Inoxydable
	Tubes de GV	26500	Inconel
	Autres tuyauteries RCP	650	Acier Inoxydable

La lecture du Tableau 1 permet de voir que l'eau est en contact avec des aciers inoxydables (base fer avec quelques % de nickel, de chrome et divers additifs) et des inconels (alliage 600, 690 à base de nickel avec quelques % de fer et de chrome et des traces de cobalt). L'eau est aussi en contact avec les crayons constitués de zircalloy (un alliage de zirconium), de zirlo ou de M5 (composés de zirconium avec 1% de niobium) qui contiennent de l'hélium à une pression initiale de 30 bar et des pastilles d'UO_2 [Thomas et Cauquelin, 2002].

Ces matériaux peuvent changer la composition de l'eau du circuit primaire en y relarguant des produits de corrosion. Ces derniers peuvent s'activer en passant à proximité du cœur du réacteur. Un exemple issu de la littérature présente une liste des contaminants présents dans le circuit primaire. Il s'agit d'une analyse par chromatographie ionique couplée à une double détection par spectrométrie gamma et par absorptiométrie réalisée dans une centrale en phase de fonctionnement en puissance à Penly en 1995 (voir Tableau 2) [Elain, 2004].

Tableau 2 : Résultats d'analyse en milieu de cycle dans la centrale de Penly en 1995 [a] [Elain, 2004]

Eléments	Concentrations moyennes en solution			Concentrations moyennes particulaires		Rapport soluble/particulaire
	Mesurées en ppt	Converties en $mol.kg^{-1}$	Incertitude sur les mesures	Mesurées en ppt	Incertitude sur les mesures	
Cu	<2,2	$3,46.10^{-11}$		2,19	0,47	<1,0
Ni	137,9	$2,35.10^{-9}$	16,4	56,29	5,74	2,45
Zn	288	$4,40.10^{-9}$	162,4	6,63	9,61	43,44
Co	6,4	$1,08.10^{-10}$	1,4	0,49	0,22	13,06
Mn	166,8	$3,04.10^{-9}$	11,1	2,55	0,99	65,41
Fe	2319,7	$4,15.10^{-8}$	101,7	101,25	26,13	22,91
Isotopes	$Bq.m^{-3}$	$Mol.kg^{-1}$ [b]		$Bq.m^{-3}$		
^{51}Cr	$<1,82.10^{5}$	$1,04.10^{-15}$		$6,5.10^{5}$	$4,29.10^{4}$	<0,28
^{54}Mn	$3,96.10^{6}$	$2,54.10^{-13}$	$3,49.10^{6}$	$1,69.10^{4}$	$9,01.10^{2}$	232,5
^{57}Co	$2,77.10^{4}$	$1,55.10^{-13}$	$2,80.10^{4}$	$1,11.10^{3}$	$1,29.10^{2}$	24,95
^{58}Co	$5,46.10^{6}$	$8,00.10^{-14}$	$4,67.10^{6}$	$7,07.10^{5}$	$1,01.10^{5}$	7,72
^{59}Fe	$2,76.10^{5}$	$2,54.10^{-15}$	$2,34.10^{5}$	$1,27.10^{4}$	$3,88.10^{2}$	21,73
^{60}Co	$9,69.10^{5}$	$3,86.10^{-13}$	$9,46.10^{5}$	$3,85.10^{4}$	$2,58.10^{3}$	25,17
^{65}Zn	$1,94.10^{5}$	$9,79.10^{-16}$	$1,87.10^{5}$	$3,12.10^{3}$	$4,20.10^{2}$	62,18
^{95}Nb	$<1,71.10^{4}$	$1,24.10^{-16}$		$1,13.10^{5}$	$1,59.10^{4}$	<0,15
^{95}Zr	$<2,91.10^{4}$	$3,85.10^{-16}$		$5,02.10^{4}$	$6,78.10^{3}$	<0,58
^{110}Ag	$1,67.10^{5}$	$8,65.10^{-15}$	$2,27.10^{5}$	$5,37.10^{3}$	$6,85.10^{2}$	31,1
^{113}Sn				$1,71.10^{3}$	$1,52.10^{2}$	
^{124}Sb	$<2,18.10^{4}$	$2,71.10^{-16}$		$1,74.10^{3}$	$1,04.10^{4}$	<1,25
^{134}Cs	$1,17.10^{7}$	$1,82.10^{-12}$	$1,12.10^{7}$	$<7,38.10^{2}$		>15854
^{137}Cs	$1,23.10^{7}$	$2,67.10^{-11}$	$1,19.10^{7}$	$2,81.10^{3}$	$2,81.10^{2}$	4377
^{140}Ba	$1,73.10^{5}$	$4,57.10^{-16}$	$1,38.10^{5}$	$<2,61.10^{4}$		>6,63
^{140}La	$1,43.10^{5}$	$4,97.10^{-17}$	$1,15.10^{5}$			

(a) concentrations moyennes : 395 ppm de bore, 1 ppm de lithium et 37 $cm^3.kg^{-1}$ d'hydrogène
(b) concentrations calculées à partir des activités mesurées

Au cours de la MAF, les caractéristiques de fonctionnement évoluent considérablement. Le but est de pouvoir ouvrir la cuve afin de remplacer le combustible le plus rapidement possible. Pour cela, la température est abaissée ainsi que la concentration d'hydrogène. À l'inverse, la concentration de bore en solution augmente et une oxygénation préalable est réalisée à base d'eau oxygénée (H_2O_2). Au cours de cette phase, l'activité du fluide primaire augmente très rapidement. En effet, la diminution de la température et le passage en milieu oxydant provoquent une modification des conditions thermodynamiques ayant pour conséquence une solubilisation des produits de corrosion et d'activation. À titre d'illustration de cette évolution rapide, le tableau suivant (voir Tableau 3) donne les résultats issus d'une campagne de mesures menée sur le réacteur de Fessenheim en 2002 [Elain, 2004].

Tableau 3 : Concentrations mesurées dans le fluide primaire avant et après oxygénation lors de la mise à l'arrêt à froid de la centrale de Fessenheim [Elain, 2004]

Eléments	Concentrations mesurées (mol.kg^{-1})		
	Avant oxygénation 150 minutes avant	Après oxygénation	
		20 minutes après	930 minutes après
B	0,2064	0,2064	0,2045
Li	5.10^{-5}	$4,86.10^{-5}$	$1,14.10^{-5}$
Ni	$1,49.10^{-5}$	$1,09.10^{-4}$	$4,16.10^{-5}$
Fe	$7,36.10^{-6}$	$1,63.10^{-6}$	$7,16.10^{-8}$
Cr	$1,92.10^{-8}$	$1,92.10^{-8}$	$2,88.10^{-7}$
Mn [(a)]	$1,59.10^{-7}$	$1,54.10^{-7}$	$6,13.10^{-8}$
Sb [(a)]	$2,55.10^{-8}$	$9,53.10^{-8}$	$1,97.10^{-8}$
Ag [(a)]	$1,85.10^{-9}$	$9,67.10^{-9}$	$1,36.10^{-7}$
Co [(b)]	$8,65.10^{-11}$	$1,76.10^{-9}$	$6,11.10^{-10}$

(a) Eléments dont les teneurs ont été mesurées sur des échantillons filtrés (diamètre des pores 0,45 µm)
(b) Concentration de cobalt déduite des activités mesurées en ^{58}Co et ^{60}Co

La lecture du tableau précédent (voir Tableau 3) permet de voir qu'il y a une solubilisation massive du nickel lors de la mise à l'arrêt à froid. Cependant, l'élément majoritaire en quantité n'est pas le plus nocif en débit équivalent de dose (ded) : issu de la corrosion généralisée des matériaux et de leurs activations, le cobalt contribue à plus de 80% de la ded [Guinard et Moleiro, 2005]. Les produits de corrosion et d'activation présents dans le circuit primaire peuvent être sous forme soluble ou particulaire.

Pour une description exhaustive de l'ensemble des composés présents dans le circuit primaire en fonction des différentes phases de fonctionnement, il est possible de se référer aux documents suivants : le conditionnement du circuit primaire en fonction des phases d'exploitation [Audiard, 2002], la composition des matériaux au contact du fluide primaire [Thiry et Alain, 1996], les produits de corrosion présents dans le circuit primaire [Gabriel, 1999], dont une partie se dépose sur les parois [Martin-Cabañas, 2011] et une autre partie s'active [Guinard et Moleiro, 2005].

Dans la partie suivante, nous allons décrire la composition du circuit secondaire.

I.3.3 Le circuit secondaire

Une description exhaustive de la composition du milieu secondaire et notamment des produits de corrosion présents dans ce dernier, a été réalisée par Sophie Delaunay dans le cadre de sa thèse [Delaunay, 2010]. Nous en reprenons présentement certaines conclusions nécessaires à notre étude.

Le circuit secondaire est diphasique. En effet, au niveau des générateurs de vapeur (GV), l'eau passe de l'état liquide à l'état gazeux. Les températures de l'eau dans ce circuit sont comprises entre 30 et 275 °C. La pression est variable dans le circuit secondaire, entre 0,05 et 55 bar. Le débit est de l'ordre de 1800 t.h^{-1} [Raffin, 2004]. L'eau du circuit secondaire est une eau de qualité ultra-pure conditionnée par un ajout d'ammoniaque (NH_3), de morpholine (C_4H_9NO) ou d'éthanolamine (C_2H_7NO) afin d'obtenir un pH légèrement alcalin. Les concentrations en produits de conditionnement et le pH varient en fonction de la présence ou de l'absence de matériaux en alliage cuivreux dans le circuit. Le pH visé correspond au pH de moindre corrosion du circuit eau-vapeur [Nordmann, 2002]. De l'hydrazine est aussi injectée dans le circuit secondaire afin de limiter la corrosion sous contrainte des matériaux par élimination de l'oxygène résiduel encore présent dans le milieu.

Le milieu secondaire peut être contaminé par des produits de corrosion issus des matériaux constitutifs de la tuyauterie du poste d'eau du circuit secondaire. Cette dernière est composée en acier au carbone. Des contaminants peuvent être introduits lors des ajouts d'eau de refroidissement au niveau du condenseur (sulfates, sodium, fer…). A l'état de traces dans le circuit secondaire, ces espèces sont susceptibles de se concentrer, dans les zones confinées des GV (entre les tubes et plaques entretoises). Ce phénomène est appelé séquestration. L'encrassement des interstices va entrainer une surchauffe locale qui va provoquer plusieurs types de réactions (précipitation, évaporation, complexations) ayant pour conséquence la formation

de dépôt. Lors des arrêts de tranche, les espèces accumulées lors du fonctionnement en puissance sont relâchées en solution. C'est la desséquestration. Le tableau suivant (voir Tableau 4) présente les concentrations moyennes des espèces analysées lors des desséquestrations réalisées sur le parc français entre 1980 et 2006 [Delaunay, 2007].

Tableau 4 : Concentrations moyennes, entre 1980 et 2006, des espèces desséquestrées [Delaunay, 2007]

Espèces détectées	Concentrations ($\mu g.L^{-1}$)
Silice	1256
Calcium	356
Sulfates	351
Acétates	93
Manganèse	64
Glycolates	51
Phosphates	47
Formiates	36
Sodium	26
Chlorure	23
Potassium	12
Fluorure	8
Lithium	7

Plusieurs circuits de traitement existent afin de maintenir les qualités physico-chimiques des fluides du circuit primaire et du circuit secondaire d'un CNPE. Le troisième circuit est la source froide qui permet à la vapeur d'eau de se condenser via un échangeur de chaleur maintenu sous vide. L'eau du circuit tertiaire est alimentée par de l'eau prélevée dans l'environnement (fleuve ou mer). Cette eau n'est pas ultra-pure et nous ne la considérerons pas dans le cadre de notre étude. Les circuits de traitement du fluide primaire et secondaire seront présentés dans la partie suivante.

I.3.4 Traitement de l'eau du circuit primaire et secondaire

L'eau du circuit primaire est épurée par le circuit de contrôle chimique et volumétrique, le circuit de traitement des effluents primaires, le circuit de traitement et de refroidissement de l'eau des piscines et le circuit de traitement des effluents usés. L'eau du circuit secondaire est traitée par le circuit de purge des générateurs de vapeur. Ces circuits d'épuration sont présentés sur la figure suivante (voir Figure 3).

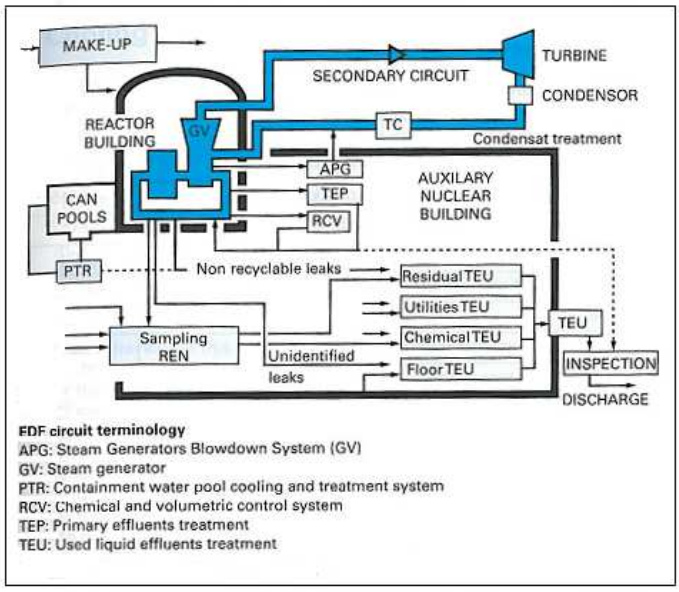


Figure 3 : Circuits d'épuration des fluides primaire et secondaire d'une centrale REP [Andriamirado et al., 2007]

A noter qu'il existe, deux autres circuits de traitement, le circuit d'eau Stator est dédié au stator et la station mobile d'épuration n'est pas dédié à un circuit en particulier et n'est pas présente dans toutes les CNPE.

L'ensemble de ces circuits d'épuration est constitué de cartouches filtrantes en amont et en aval des déminéraliseurs. Les contaminants particulaires sont retenus sur les filtres. Les filtres placés en amont retiennent toutes les particules ayant un diamètre supérieur à 1 µm. Les filtres placés en aval retiennent les particules ayant un diamètre supérieur à 25 µm. Entre les filtres, il y a des déminéraliseurs constitués de bidons remplis de REI. Les REI utilisées dans les CNPE sont des REI de grade nucléaire satisfaisant aux conditions rencontrées dans ce type d'installation. Les REI retiennent les contaminants ioniques. Les résines sont désignées selon qu'elles échangent des cations par le nom de résines cationiques. Pour des anions, elles sont dites anioniques. Les déminéraliseurs de type lit simple ne contiennent qu'un seul type de résine : cationique par exemple. Les déminéraliseurs de type lits mélangés contiennent un mélange de résines anioniques et cationiques. Les déminéraliseurs de type lits superposés contiennent en alternance des couches de résines anioniques et cationiques. Les ions contenus initialement par les REI sont désignés par la suite sous le terme de formes. Par exemple, pour une résine cationique contenant des protons initialement, la REI est considérée sous forme protonée (H). Il s'agit d'une donnée importante puisqu'elle déterminera l'ion qui va être relargué à la place du contaminant retenu. Par la suite, les déminéraliseurs présents sur les circuits de traitement vont être décrits suivant leurs types (lit simple, lits mélangés…) et leurs formes (protonique, lithiée…). Les conditions d'utilisation sont aussi explicitées : composition du fluide en entrée et débit. Ces informations seront explicitées pour trois circuits de traitement.

Le circuit de contrôle Chimique et Volumétrique (RCV) traite le fluide primaire (voir I.3.2) qui est prélevé en continu à hauteur de 3,5 %. Le RCV assure trois fonctions essentielles. Tout d'abord, il maintient les concentrations des composés de conditionnement du fluide dans les limites prévues. Ensuite, il retient les impuretés présentes dans le circuit primaire quelles soient aqueuses (en utilisant des REI), solides (par les filtres) ou gazeuses (par dégazage). Et enfin, il assure le contrôle volumétrique du fluide en absorbant les variations de volume d'eau primaire inhérentes aux fluctuations de la masse volumique de l'eau du fait des variations de température et des fuites. Le schéma simplifié du RCV est présenté sur la figure suivante (voir Figure 4).

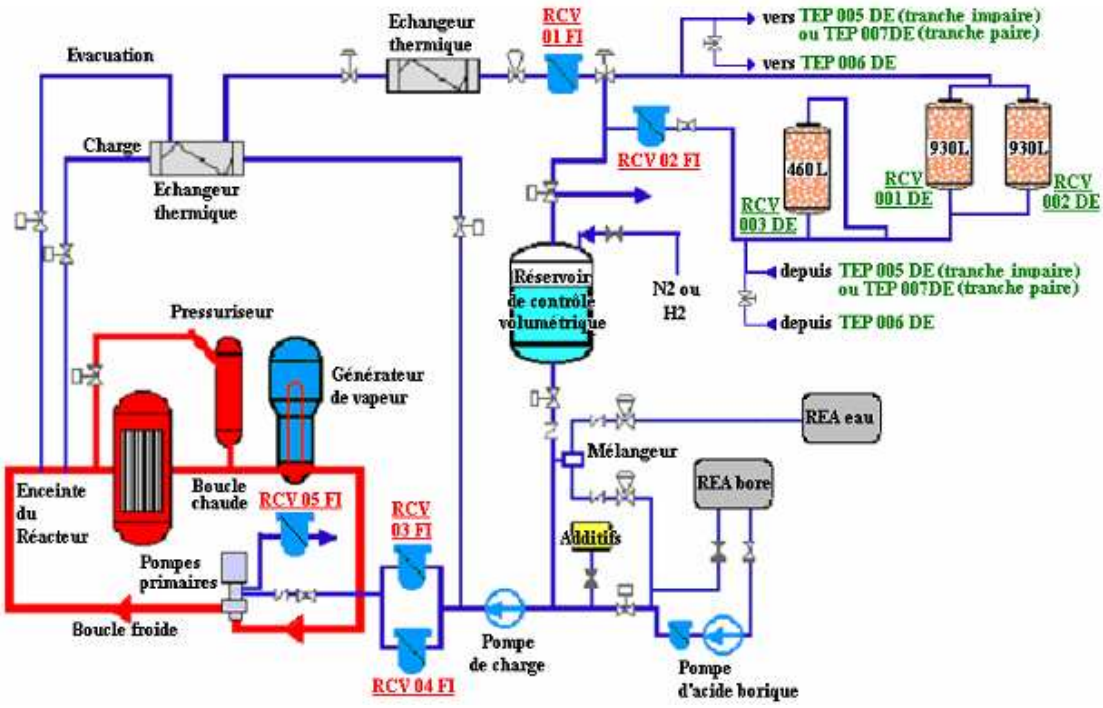


Figure 4 : Schéma de principe du circuit RCV dédié au RCP sur le palier 900 MWe
[Gressier, 2008] d'après [Bellue et Pajault, 1999]

Plus précisément, le fluide subit un refroidissement jusqu'à atteindre une température comprise entre 25 et 45°C grâce à des échangeurs de chaleur, puis le fluide est détendu jusqu'à atteindre une pression de 3 bar grâce à des vannes de détente. Dans le cas d'une centrale 900 MWe, pour les paliers Cp0 et Cpy, le fluide est dirigé vers un premier filtre « RCV 01 FI » qui retient toutes les particules ayant un diamètre supérieur à 1 µm. Environ 99,8 % des particules en suspension sont retenues à ce niveau. Le fluide circule ensuite vers deux déminéraliseurs « RCV 01 DE » et « RCV 02 DE » garnis de lits mélangés montés en parallèle dont

l'un ne sert uniquement qu'en cas de défaillance. Les déminéraliseurs cationiques sont sous forme lithiée (Li) alors que les déminéraliseurs anioniques sont équilibrés en bore (B) peu avant leur mise en service. L'intérêt est de récupérer les impuretés de type cationique et anionique tout en jouant sur la concentration de lithium et de bore en solution. Un second déminéraliseur « RCV 03 DE » contient des déminéraliseurs cationiques sous forme protonée (H). Il permet de réguler la concentration de lithium en solution et peut être court-circuité lorsqu'il n'est pas nécessaire. Pour les réacteurs 1300 MWe et 1450 MWe (correspondant au palier P4, P'4, PH4 et N4), deux déminéraliseurs de déboratation sous forme hydroxylée (OH) sont montés en parallèle afin d'abaisser la concentration de bore en fin de cycle. Un autre filtre « RCV 02 FI » est placé après les déminéraliseurs afin de retenir les particules ayant un diamètre supérieur à 25 µm qui correspondent principalement aux fines de REI [Moleiro, 2003]. Le « réservoir de contrôle volumétrique » permet de réguler le volume, de dissoudre de l'hydrogène ou de l'oxygène en fonction de la phase de fonctionnement et de dégazer le fluide primaire en produits de fission volatils qui sont alors dirigés vers le circuit de traitement des effluents gazeux (TEG). Le circuit d'appoint « REA eau » permet d'ajouter de l'eau et le « REA bore » d'ajouter du bore. Et enfin, le fluide, une fois réchauffé et repressurisé, est rechargé dans le circuit primaire [Megard et al., 2006] [Elain, 2004]. Le fluide issu du primaire est peu concentré en phase d'exploitation mais lors de la MAF, la concentration augmente particulièrement. La vitesse de percolation maximum pour RCV est de 48 $m.h^{-1}$ [Millet, 1999]. Le RCV est connecté au système de Traitement des Effluents Primaire (TEP) afin de pouvoir basculer sur ce circuit en cas de besoin.

Le circuit de Traitement des Effluents Usés (TEU) draine la totalité des effluents liquides générés dans le Bâtiment Réacteur (BR) et le Bâtiment des Annexes Nucléaires (BAN). Il s'agit du circuit final avant rejet. Son fonctionnement n'est pas continu puisqu'il traite des effluents stockés dans des bâches de rétention. Les effluents dans ces bâches proviennent des drains du circuit primaire, des analyses effectuées sur le primaire et des drains de servitude. Le fluide est filtré et déminéralisé. La déminéralisation est réalisée par passage successif sur deux déminéraliseurs. Le premier « TEU 001 DE » est de type lits superposés sous forme protonée/hydroxylée (H/OH). Le deuxième « TEU 002 DE » est un déminéraliseur de type lits mélangés sous forme protonée/hydroxylée (H/OH). Pour le N4, les déminéraliseurs sont au nombre de trois, le premier est cationique sous forme protonée (H), le second est anionique sous forme hydroxylée (OH) et enfin pour terminer, il y a un déminéraliseur de type lits mélangés sous forme protonée/hydroxylée (H/OH). La vitesse de percolation maximum pour le TEU est de 44 $m.h^{-1}$ [Bellue et Pajault, 1999].Le schéma simplifié du TEU est présenté sur la figure suivante (voir Figure 5).

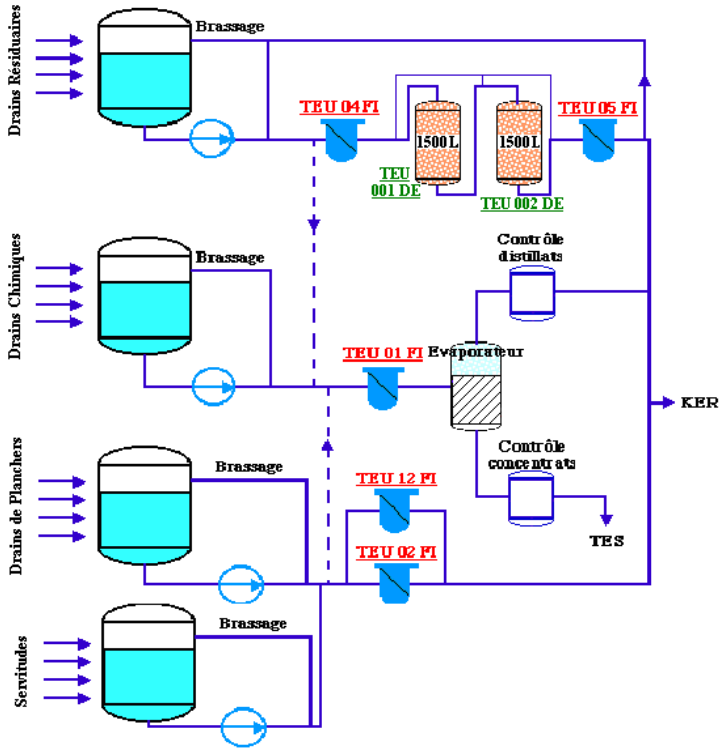


Figure 5 : Schéma de principe du circuit TEU sur le palier 900 MWe
[Gressier, 2008] d'après [Bellue et Pajault, 1999]

Le fluide du circuit secondaire est prélevé en permanence à hauteur de 1 % pour être traité par le circuit de Purges des Générateurs de vapeur (APG). La purification est assurée par deux files qui traitent chacune 50 % du débit. Chaque file est constituée d'un déminéraliseur cationique sous forme protonée (H) suivi d'un déminéraliseur anionique sous forme hydroxylée (OH). Le déminéraliseur cationique va se saturer en produit de conditionnement passant très rapidement sous forme morpholinium. Ce premier déminéraliseur permet de maintenir le conditionnement du secondaire tout en assurant la purification du circuit. Sur les sites où le circuit secondaire est conditionné à l'ammoniac, les déminéraliseurs cationiques vont se saturer en ammoniac. La concentration du fluide issu du secondaire peut augmenter énormément lors de la MAF à cause des phénomènes de desséquestration (voir I.3.3). La vitesse de percolation maximum pour APG est de 64 $m.h^{-1}$ [Bellue et Pajault, 1999]. Le schéma simplifié du circuit APG est présenté sur la figure suivante (voir Figure 6).

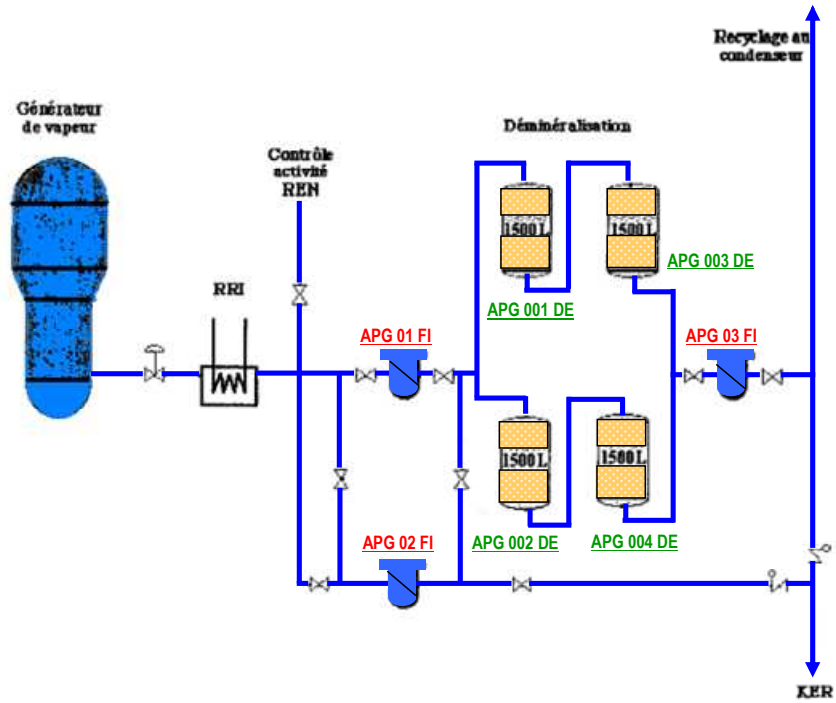


Figure 6 : Schéma de principe du circuit APG sur le palier 900 MWe [Bellue et Pajault, 1999]

Les circuits de traitement sont nombreux, complexes et ont plusieurs rôles. Néanmoins, ils sont toujours composés de déminéraliseurs et de filtres afin de retenir les particules et les impuretés. Les déminéraliseurs sont de différents types et peuvent être chargés initialement par des ions spécifiques selon le conditionnement chimique voulu. Les déminéraliseurs ne servent pas seulement à l'épuration mais servent à la conservation des qualités physico-chimiques du fluide. Les REI permettent de jouer sur la concentration d'un anion et d'un cation spécifique et de faire varier leurs concentrations. C'est pourquoi, ce procédé de traitement est particulièrement adapté à la conservation de la chimie du fluide. Nous allons maintenant nous intéresser plus particulièrement aux REI en décrivant les principes élémentaires qui gouvernent ce processus d'échange d'ions, ainsi que la synthèse des REI et leurs caractéristiques générales et particulières.

I.4. Etat de l'art sur les résines échangeuses d'ions

Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui est capable d'échanger les ions qu'il contient avec ceux présents en solution. Les échangeurs d'ions peuvent être d'origines naturelles ou synthétiques. Dans la partie suivante, nous allons reprendre chronologiquement les découvertes de matériaux échangeurs d'ions.

I.4.1 Un peu d'histoire

Le premier procédé à base d'échange d'ions est référencé dans la bible : « Et ils vinrent à Mara ; mais ils ne pouvaient boire des eaux de Mara, car elles étaient amères … Et l'Éternel enseigna à Moïse un bois, et il

le jeta dans les eaux, et les eaux devinrent douces »[2]. Un peu plus de 100 ans plus tard, Aristote relate que l'eau de mer perd une partie de sa salinité lorsqu'elle percole sur certaines variétés de sable.

Il n'est alors plus fait référence à l'échange d'ions jusqu'en 1850, date à laquelle la science s'empare du sujet : deux chimistes anglais Thompson and Way redécouvrent l'échange d'ions par certains sols cultivables. En 1858, Henneberg et Stohmann interprètent ce phénomène comme un processus chimique en démontrant qu'il est réversible et équilibré [Dörfner, 1972]. Les sols capables de faire de l'échange d'ions sont identifiés beaucoup plus tard en 1912 par Lemberg et Wiegner comme des argiles, des glauconites, des zéolithes et des acides humiques [Helfferich, 1962].

En 1903, le premier échangeur d'ions industriel d'origine synthétique est fabriqué par Harms et Rümpler, deux chimistes allemands [Höll, 2000].

En 1905, la première application pratique de l'échange d'ions est découverte par Gans qui prouva qu'il était possible d'adoucir les eaux naturelles en substituant les ions calcium et magnésium par des ions sodium [Mégard, 2006].

En 1935, Adams et Holmes, deux chimistes anglais, marquent un tournant en fabricant le premier échangeur d'ions synthétique organique. Les deux dernières grandes étapes de l'échange d'ions datent de 1942 et 1945. En 1942, la première résine échangeuse de cations à squelette polystyrénique fût synthétisée par D'Alerio et en 1945, la première résine échangeuse d'anions à squelette polystyrénique fût synthétisée par Mc Burney [Dörfner, 1972].

Des échangeurs d'ions peuvent être fabriqués à partir de substances porteuses de groupes ionogénes en les réticulant et à partir de substances insolubles auxquelles il est possible de fixer des groupes ioniques. Pour aller plus loin, il est possible de synthétiser un échangeur de cations à partir de n'importe quelles substances pourvu qu'elles réagissent avec de l'acide sulfurique sans être dissoutes (noyaux d'olives, papier, coton…) [Helfferich, 1962].

L'échange d'ions a débuté comme une recherche fondamentale isolée et a pris son essor de part la nécessité industrielle de la purification de l'eau. De 1900 à 1960, les principales références de l'échange d'ions publiées concernaient la synthèse, les résultats empiriques et les principaux modèles. C'est sur ces publications que s'est basé Friederich Helfferich pour écrire « ION EXCHANGE » : livre de référence sur l'échange d'ions, publié en 1962. Si les années 60 ont commencé « avec le sentiment que l'échange d'ions était à l'apogée de sa puissance et que rien n'était impossible », elles se sont terminées dans la « désillusion » [Millar, 1983]. L'échange d'ions qui devait au départ servir pour l'adoucissement et l'épuration de l'eau, s'est révélé trop onéreux. A partir de là, les travaux de recherches se sont tournés vers d'autres techniques et les publications sur ce domaine se sont fait rares.

A l'heure actuelle, l'industrie utilise l'échange d'ions pour récupérer certains composés ioniques dans des milieux complexes (dans les solutions d'attaques de minerais : l'uranium), pour traiter les solutions pour plaquage électrolytique en électronique, en chimie analytique (chromatographie), pour adoucir l'eau des centrales thermiques et surtout dans les CNPE. En effet, dans le cadre de l'utilisation en CNPE avec notamment un débit élevé, l'échange d'ions est le seul procédé efficace et résistant pour traiter l'eau. De plus, il s'agit d'un procédé dont la maintenance et la filière déchet sont maitrisées.

Pour mieux comprendre ce qu'est l'échange d'ions, ces principes élémentaires vont être énoncés dans la partie suivante.

I.4.2 Principes élémentaires de l'échange d'ions

L'échange d'ions fait partie des phénomènes de sorption. Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui a la propriété essentielle de pouvoir échanger stœchiométriquement les ions qu'il contient avec d'autres ions provenant de la solution dans laquelle il est plongé. Il s'agit d'un procédé réversible. Il n'y a pas de différence que la réaction soit approchée dans le sens d'un échange de A par B ou de B par A. C'est pourquoi, il peut être symbolisé comme une réaction (voir réaction 1) où R représente la résine.

[2] L'exode 15 : 23-25

$$RA + B \rightleftharpoons RB + A$$ réaction 1

L'échangeur d'ions est une sorte de macromolécule qui présente un squelette porteur de nombreuses charges de même signe compensées par des ions libres appelés contre-ions. Les contre-ions correspondent à tous les ions de signe inverse à ceux portés par le squelette. Dans le cas d'un échangeur de cations, il s'agirait d'une macromolécule poly-anionique qui porterait comme contre-ions des cations. Pour un échangeur d'anions, il s'agirait d'une macromolécule poly-cationique qui porterait comme contre-ions des anions. Un échangeur d'ions peut être représenté schématiquement comme une éponge à l'intérieur de laquelle flotte des contre-ions. Lorsque l'éponge est immergée dans une solution, la solution entre faisant gonfler l'éponge. De plus, les contre-ions présents dans l'éponge peuvent être échangés avec les solutés présents dans la solution à condition de respecter l'électro-neutralité. Le modèle de l'éponge permet d'avoir une vision simplifiée du phénomène en ne prenant en compte que la diffusion (voir Figure 7).

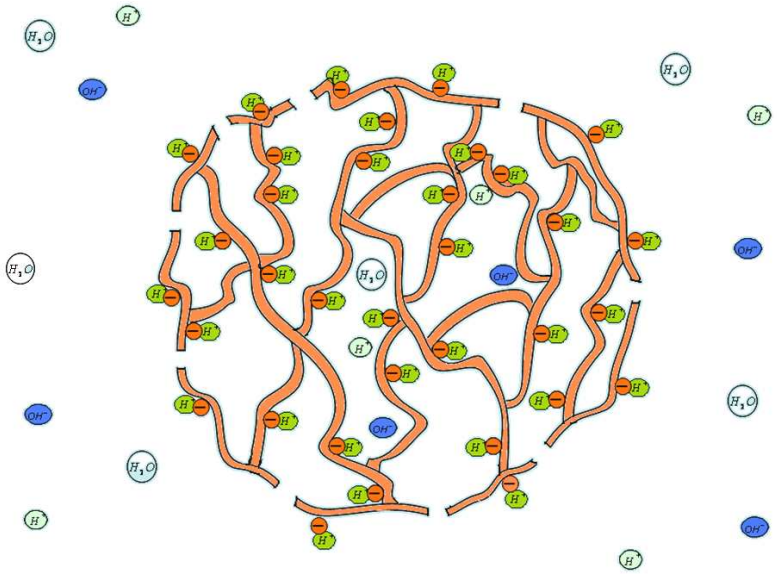


Figure 7 : Représentation schématique d'un échangeur de cations selon le modèle de l'éponge

Dans le cadre du modèle de l'éponge, la réaction de l'échange d'ions peut-être considérée comme fonction du gonflement. Cette réaction est thermodynamiquement caractérisée par une variation d'énergie libre de Gibbs :

$$\Delta G = -2{,}3RT \log\left(K^0_{A/B}\right) \quad (1)$$

ΔG : variation d'énergie libre de Gibbs en J.mol^{-1}

R : constante universelle des gaz parfaits en J.mol^{-1}.K^{-1}

T : température en K

$K^0_{A/B}$: constante d'équilibre thermodynamique d'échange des ions A par les ions B

Suivant le modèle de l'éponge, la variation d'énergie libre peut être exprimée en fonction de la variation d'énergie libre de gonflement :

$$\Delta G_{gonfl.} = -P_G (v_A - v_B) \quad (2)$$

$\Delta G_{gonfl.}$: variation d'énergie libre de gonflement en J.mol^{-1}

P_G : pression de gonflement en Pa

v_A : volume molaire partiel sous la forme A en m^3

v_B : volume molaire partiel sous la forme B en m^3

Le modèle de l'éponge ne prend pas en compte un autre facteur important : les forces d'interactions électrostatiques qui gouvernent la formation de paires d'ions et de complexes avec la résine. Ces dernières affectent la variation d'énergie libre en y ajoutant un terme de variation d'énergie libre dite chimique :

$$\Delta G = \Delta G_{gonfl.} + \Delta G_{chim.} \quad (3)$$

$\Delta G_{chim.}$: variation d'énergie libre dite chimique en $J.mol^{-1}$

La constante d'échange se décompose en deux termes suivant les phénomènes que nous avons vus précédemment :

$$\log\left(K^{0}_{A/B}\right) = \underbrace{-\frac{\Delta G_{chim.}}{2{,}3RT}}_{\text{Variation de gonflement}} \quad \underbrace{-\frac{\Delta G_{gonfl.}}{2{,}3RT}}_{\text{Intéractions avec les groupements fonctionnels}} \quad (4)$$

Il ne s'agit donc pas d'une réaction chimique usuelle même si nous avons utilisé le symbolisme de la réaction chimique pour représenter l'échange d'ions. Le type d'interaction est plus proche d'une physisorption que d'une réaction chimique. Cependant, l'échange d'ions diffère de la physisorption, en cela qu'il s'agit d'un processus sélectif. Cette propriété particulière sera étudiée plus en détail par la suite (voir I.5.1.1).

Nous allons maintenant nous intéresser plus particulièrement à un type d'échangeur d'ions synthétique organique. Il s'agit des résines échangeuses d'ions (REI). Dans notre cas, nous n'étudierons que les résines cationiques et anioniques dites fortes.

I.4.3 Synthèse et propriétés générales des REI

I.4.3.1 Synthèse des REI

Dans un premier temps, les REI étaient synthétisées par polycondensation. Les REI fabriquées de cette manière sont appelées résines de première génération. Pour rappel, la polycondensation est une réaction chimique par étape dans laquelle la croissance des chaînes résulte de réactions de condensation entre molécules de tous degrés de polymérisation, avec élimination d'une molécule d'eau à chaque étape. Dans ce cadre, le squelette hydrocarboné est formé à partir de la condensation de phénol et de formaldéhyde. La condensation présente des désavantages : moins bonne stabilité (chimique et thermique), degré de réticulation et taille de particules difficiles à ajuster. En effet, dans le cadre de la polycondensation, la structure du produit est affectée par des facteurs supplémentaires liés aux conditions expérimentales de la réaction comme le temps de réaction, la température… La synthèse par polycondensation a donc été abandonnée au profit de la polyaddition.

Les REI de grade nucléaire sont fabriquées par polyaddition. Pour rappel, la polyaddition correspond à une réaction en chaîne avec réunion de molécules simples appelées monomères. Elle débute par une phase d'amorçage puis de propagation et enfin elle se termine avec la rupture. Les REI fabriquées de cette manière sont appelées résines de deuxième génération. Les REI de grade nucléaire correspondent à un polystyrène réticulé porteur de groupes fonctionnels. Pour les synthétiser, les précurseurs utilisés sont le vinylbenzène, aussi appelé styrène (S), et le divinylbenzène (DVB). Un mélange de DVB pur n'existe pas, il y a toujours présence d'éthylstyrène. Le DVB est présent sous deux formes : méta et para, pour une présence 2 pour 1. Le DVB est utilisé en tant qu'agent réticulant pour créer des ramifications, c'est-à-dire des « ponts » entre les chaines (voir Figure 8). Le copolymère tridimensionnel est d'autant plus ramifié (mailles serrées) que le pourcentage de DVB est élevé.

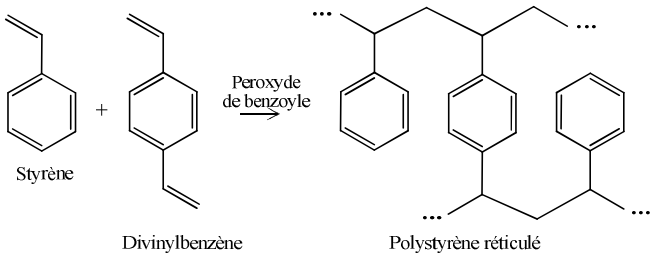


Figure 8 : Réticulation du styrène par le divinylbenzène

Les REI sont préparées sous forme de billes afin de présenter la surface de contact maximum avec la solution. La technique utilisée pour obtenir des billes de résine de forme sphérique est connue sous le nom de « pearl polymerization ». Pour cela, les monomères (styrène, divinylbenzène et éthylstyrène) sont introduits en présence d'un catalyseur (le peroxyde de benzoyle) dans une solution aqueuse fortement agitée ayant une température comprise entre 60 et 85 °C [Millar, 1983]. Il y a formation de gouttelettes en suspension de taille uniforme. Afin de les maintenir dans cet état, un stabilisateur de suspension est ajouté pour empêcher la coalescence. La taille des billes de REI dépend de la tension interfaciale entre les gouttelettes de monomères et le stabilisateur de suspension (fonction de la nature du stabilisateur et de la viscosité de la solution) ainsi que du taux de cisaillement imposé par la vitesse d'agitation (voir Figure 9). Le diamètre obtenu est compris entre 0,1 et 0,5 mm [Helfferich, 1962].

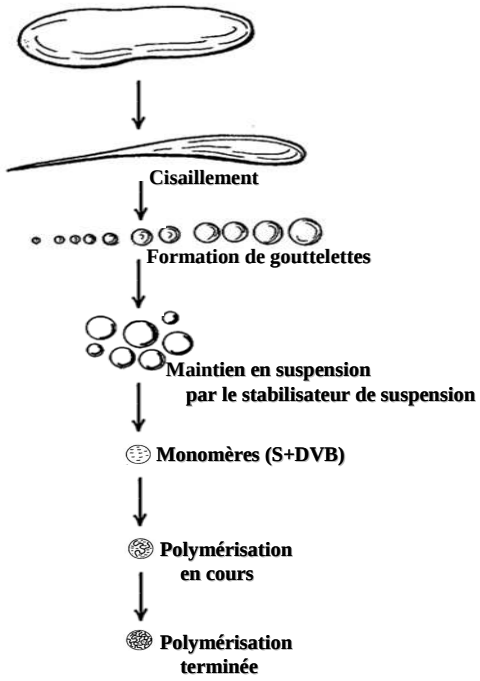


Figure 9 : Représentation schématique de la « pearl polymerization »

L'étape de fonctionnalisation peut alors débuter, c'est-à-dire l'ajout des groupes fonctionnels. Pour synthétiser une résine cationique forte, les billes de REI sont tout d'abord placées dans un solvant afin d'éviter leur détérioration lors du gonflement dû à la sulfonation. Par la suite, la REI est sulfonée en introduisant de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide chlorosulfonique (voir Figure 10). La sulfonation commence à l'extérieur et se termine au centre de la bille de résine. Cette opération s'accompagne d'un gonflement de la bille (limité par le solvant dans lequel les billes de REI sont préalablement placées) ainsi que d'un dégagement de chaleur. Suite à cette opération, l'ensemble des cycles benzéniques sont monosulfonés préférablement en position para lorsque la position para est disponible. Dans ce cadre, les résines cationiques présentent des sites d'échanges sous forme d'acides forts constitués d'une part d'un sulfonate (SO_3^-) et d'autre part d'un contre-ion hydronium (H^+) (voir Figure 10). Les résines cationiques peuvent aussi être fournies sous forme de sel, avec le même squelette mais avec un contre-ion lithium (Li^+).

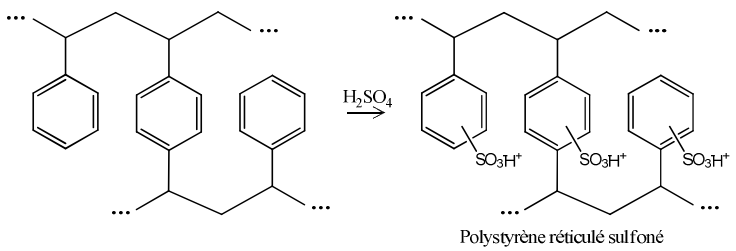


Figure 10 : Sulfonation du polystyrène réticulé

Les billes de résine anionique forte sont préparées de la même façon à l'exception de l'étape de fonctionnalisation. Tout d'abord, les billes de REI sont placées dans une solution de chloromethylether où elles vont gonfler doucement afin d'éviter une polysubstitution et une réticulation supplémentaire. Un catalyseur est alors ajouté afin de démarrer la réaction de chlorométhylation. Cette dernière est une alkylation de Friedel-Crafts, en présence d'un catalyseur métallique. Les billes de résines chlorométhylées vont alors être traitées par amination avec l'ajout de triméthylamine (voir Figure 11). Ces résines anioniques sont appelées résines anioniques de type 1. Dans ce cadre, les résines anioniques présentent initialement des sites d'échanges avec un contre-ion chlorure (Cl-). Les résines anioniques fortes peuvent aussi être fournies sous forme de bases fortes avec un contre-ion hydroxyde (OH^-).

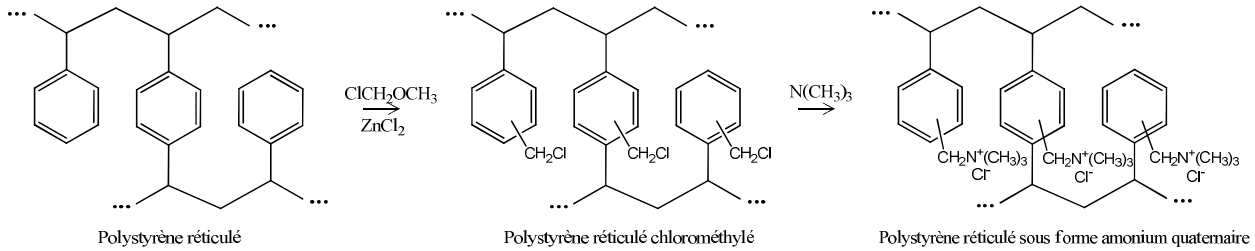


Figure 11 : Alkylation de Friedel-Craft puis amination des billes de polystyréne réticulées

Une troisième génération de REI existe : les REI de type macroporeux. Ces dernières sont fabriquées de la même manière que les résines de type gel à une différence près : l'ajout d'une substance « porogène ». La substance « porogène », soluble dans le monomère mais ne polymérisant pas, provoque la formation de canaux (entrainant un gonflement) qui aura pour conséquence la création de pores artificiels dans les billes de résine. Cette substance est détruite à la fin de la réticulation. Les REI de type macroporeux sont plus fortement réticulées afin de compenser par une solidité accrue du squelette les vides laissés par l'agent porogène. La porosité et la réticulation de cette REI sont ajustées en jouant sur le pourcentage de DVB et la quantité d'agent porogène. La synthèse de REI de type macroporeux ne nécessite pas de placer les billes de REI dans un solvant spécifique avant l'étape de fonctionnalisation. En effet, ce type de résine est plus résistant et sa manipulation est donc facilitée (moins de risque de fragmentation). L'étape de fonctionnalisation est plus rapide et plus homogène [de Dardel, 1998].

Dans la partie suivante, nous allons présenter les propriétés générales des REI.

I.4.3.2 Propriétés générales des REI

Les propriétés générales d'une résine sont fonction de sa structure. Cette structure est déterminée lors de la synthèse. Pendant la synthèse, trois caractéristiques fondamentales et déterminantes pour le comportement de la REI vont être imposées : la taille des grains, le pourcentage de DVB, et la fonctionnalisation de la REI. Ces trois caractéristiques sont la source des propriétés générales des REI. Ces propriétés sont souvent interdépendantes. Par exemple, le pourcentage de DVB, directement lié à la réticulation, va influencer la porosité du grain qui va avoir des conséquences sur la rétention d'humidité. La rétention d'humidité est aussi fonction des groupes fonctionnels présents en phase résine. Les propriétés générales des résines vont être explicitées par la suite ainsi que la façon dont ses propriétés sont affectées lors de mises en situation d'instabilité (thermique, mécanique ou chimique).

I.4.3.2.1 Taille de grain et granulométrie

La taille ainsi que la forme des particules sont déterminées par les conditions de fabrication (voir Figure 9). Ces paramètres dépendent de la nature du milieu, de la force de l'agitation et de la concentration des monomères présents en solution. La nature du milieu et la force de l'agitation vont déterminer la taille des gouttelettes. Cette taille est par la suite affectée une seconde fois lors de la polymérisation par la concentration des monomères présents en solution. La taille de grain nominale est ainsi obtenue. Cette taille n'est pas forcément uniforme pour l'ensemble des billes. La taille des billes peut varier en fonction de leurs conditions d'utilisation.

Les billes de résine de grade nucléaire ont une forme sphérique. La taille des résines est choisie en fonction de deux paramètres antagonistes. Une petite bille permet de favoriser l'échange en diminuant le chemin parcouru (250 µm pour les résines de type gel et 1 µm pour les résines de type macroporeux) par les solutés dans la REI et en augmentant la surface en contact avec la solution (surface spécifique = $6/d_p$). Cette dernière va de pair avec l'augmentation de la surface d'échanges par unité de volume [Fisher, 1993]. Cependant, les petites billes augmentent les forces de friction, entraînant une limitation de l'écoulement. Au contraire, une bille de taille importante permet d'éviter les pertes de charge (liées à l'augmentation de la résistance frictionnelle) et de maintenir le débit constant. La perte de charge correspond à la perte d'énergie en mètre d'eau par mètre de résine par passage au travers du lit :

$$\Delta P = \frac{150.v_0.h.\eta.\left(1-\varepsilon^*\right)^2}{{d_p}^2.g.\left(\varepsilon^*\right)^3} \qquad (5)$$

ΔP : perte de charge $Pa.m^{-1}$

v_0 : vitesse superficielle en $m.s^{-1}$

h : hauteur de lit de REI en m

η : viscosité cinématique en $m^2.s^{-1}$

ε^* : porosité

d_p : diamètre de particule en m

g : constante gravitationnelle en $m.s^{-2}$

Ainsi, lors d'une opération descendante, le volume perdu de liquide injecté en haut de la colonne (pour assurer un différentiel de pression) augmente lorsque la taille de la particule diminue [Dörfner, 1972] (voir Figure 12).

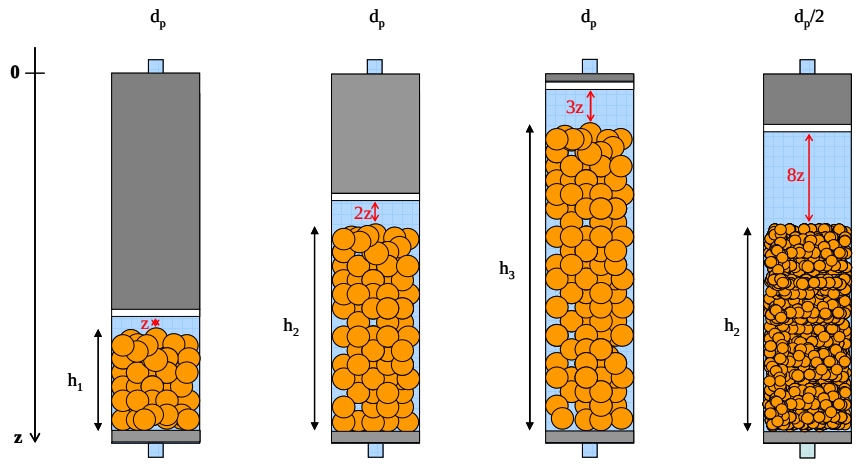


Figure 12 : Représentation des conséquences de la perte de charge sur une colonne remplie de REI en fonction de la hauteur de colonne et du diamètre de particule

Il faut donc faire un compromis entre vitesse de réaction et débit pour choisir le diamètre de bille optimum. Dans ce cadre, la taille des billes de REI choisies pour être de grade nucléaire doit être comprise entre 0,3 et 1,2 mm [Megard et al., 2006]. La taille des billes est parfois exprimée en mesh. Selon une norme AFNOR, l'unité mesh peut être transformée en mm :

$$d_p \cong \frac{16}{mesh} \qquad (6)$$

d_p : diamètre de particule en mm

$mesh$: diamètre de particule en mesh

La granulométrie correspond à la distribution en tailles des grains de REI. La distribution granulométrique répond approximativement à une distribution gaussienne. Dans ce cas, le diamètre moyen correspond au tamis laissant passer 50 % des billes. Le coefficient d'uniformité (CU) est égal au rapport de l'ouverture du tamis laissant passer 60 % des billes à celle du tamis laissant passer 10 % des billes :

$$CU = \frac{x_{60\%}}{x_{10\%}} \qquad (7)$$

CU : coefficient d'uniformité

$x_{60\%}$: ouverture du tamis laissant passer 60 % des billes

$x_{10\%}$: ouverture du tamis laissant passer 10 % des billes

Plus le CU tend vers 1, plus la courbe de Gauss est étroite et donc par conséquent la répartition granulométrique est resserrée. En polymérisation classique, le CU est de l'ordre de 1,7. Lorsque le polymère subit un tamissage avant sa fonctionnalisation, le CU diminue pour atteindre des valeurs pouvant aller de 1,1 à 1,3. La distribution uniforme correspond à une régularité de la taille des grains. La porosité correspondante est plus importante dans ce cas, ayant pour conséquence une perte de charge plus limitée. Le débit est ainsi maintenu et le volume perdu en haut de la colonne limité [Megard et al., 2006]. L'emploi d'un procédé d'extrusion lors de la polymérisation permet d'obtenir une granulométrie uniforme, avec des CU de 1,1 voir même 1 pour la résine Monosphère de chez Dow Chemical.

La technique utilisée pour mesurer la granulométrie était le tamissage décrit par l'American Society for Testing and Materials [ASTM, 1982]. Cette dernière a été abandonnée au profit d'instruments de mesure optique mais les facteurs tels que le diamètre moyen ou le CU restent utilisés [Fisher, 1993]. La figure suivante (voir Figure 13) correspond à une mesure de granulométrie réalisée à l'aide d'un granulomètre laser Malvern en voie liquide sur une résine anionique type gel (Amberlite IRN78) sous forme hydroxyde.

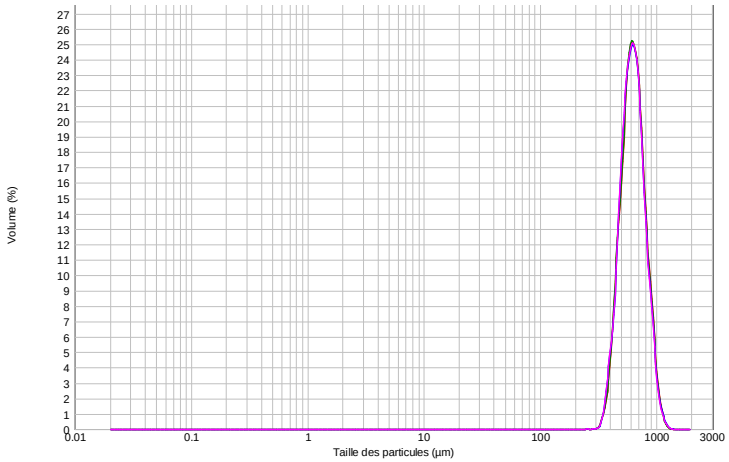


Figure 13 : Distribution granulométrique des particules de résines anioniques fortes sous forme hydroxylée (OH) de garde nucléaire (Amberlite IRN78)

La taille des grains et leur répartition en taille sont une exigence fonctionnelle primordiale dans le choix d'une REI de grade nucléaire. La taille des grains influence la cinétique (moins pour une résine de type macroporeux) et le débit que l'on peut imposer. La taille et la distribution en taille affectent la porosité du lit de résine (propriété que nous verrons par la suite). Nous allons d'abord nous intéresser au pourcentage de DVB.

I.4.3.2.2 Pourcentage de DVB et « taux de réticulation »

L'introduction de DVB permet de réticuler le polymère et le rend ainsi insoluble. Pour rappel, les chaines de polystyrène linéaires sont solubles dans l'eau. Le pourcentage de DVB est aussi appelé « taux de réticulation» (ou « taux de pontage ») et s'écrit X10 pour 10 % de DVB. Le pourcentage de DVB correspond au pourcentage molaire de pur DVB introduit dans le mélange initial pour polymériser et pas au produit commercial (qui n'est pas pur en DVB, mélange de plusieurs isomères et d'éthylstyrène). Il est impossible de mesurer la proportion exacte de DVB du fait de l'hétérogénéité de la matrice. Il ne s'agit pas d'une donnée contractuelle formelle donc X ± 0,5 % [Korkisch, 1989]. Le % de DVB peut varier entre 0,25 et 25 % mais en général il est compris entre 8 et 12 %. Pour les résines de grade nucléaire type gel, il est en général de 8 %. Les billes de résine macroporeuse sont plus réticulées avec un taux de 15 %.

Le pourcentage de DVB permet d'ajuster le degré de réticulation de manière simple et reproductible. Lorsqu'il y a interpénétration lors de la réticulation, il est possible qu'il y ait création d'enchevêtrements. La répartition des enchevêtrements n'est pas homogène d'où la création d'interstices de tailles différentes [Millar, 1983]. L'augmentation du taux de réticulation rigidifie la structure des REI. Lorsque la réticulation est importante, la résine devient de plus en plus dure, de moins en moins élastique.

Le pourcentage de DVB est une caractéristique importante et il devrait être normé car il peut varier selon le fabricant et même selon le lot. Il va affecter la porosité intra-granulaire en déterminant la taille des interstices et la variation de cette taille tout au long de l'utilisation de la résine en déterminant le gonflement. En effet, le pourcentage de DVB va affecter l'élasticité et donc le gonflement de la bille.

I.4.3.2.3 Porosité(s)

La porosité totale est définie comme égale au rapport du volume non solide (principalement de l'eau) sur le volume total de la colonne.

$$\varepsilon^* = \frac{V_{\text{int erstitiel}}}{V_{total}} \qquad (8)$$

ε^* : porosité totale

$V_{\text{int erstitiel}}$: volume interstitiel en m^3

V_{total} : volume total en m^3

Pour être plus précis, il est possible de définir d'autres porosités. La porosité inter-granulaire, entre les grains, correspond aux vides entre les billes de résine. Elle est fonction de la taille des grains et de leur granulométrie ainsi que dans une moindre mesure de leur capacité de gonflement (fonction du taux de réticulation).

La porosité intra-granulaire est la proportion de vide à l'intérieur des grains ; elle est directement proportionnelle au taux de réticulation, tout comme sa variation en fonction de conditions d'études (directement imputable au gonflement fonction de la réticulation). La porosité intra-granulaire varie en fonction du type de résine et de sa fabrication. Elle n'est pas uniforme. Il y a donc hétéro-porosité à cause des mailles de tailles variables. Les pores sont ouverts et interconnectés. Les résines de type gel présentent des pores de taille globalement inférieurs à 10 nm. Les REI de type macroporeux possèdent des pores de tailles plus importantes, qui varient de 10 à 100 nm.

La porosité agit directement sur la rétention d'humidité.

I.4.3.2.4 Rétention d'humidité et phénomènes afférents

Comme nous l'avons vu précédemment, les REI se présentent sous la forme de sphères possédant un squelette réticulé à l'intérieur duquel se trouvent des interstices vides. Ces sphères de REI sont insolubles, mais présentent des propriétés hygroscopiques, caractérisées par une adsorption d'eau. Le squelette rigide présente des propriétés élastiques. Il peut donc s'expanser (gonfler) lorsque de l'eau entre jusqu'à atteindre un équilibre de gonflement. Ce dernier correspond à la mise en exergue de deux forces opposées : la résistance de la matrice et la tendance à la dilution.

La tendance à la dilution est caractérisée par la pression osmotique (Π) qui va diriger l'eau de la solution externe (moins concentrée) vers l'intérieur de la bille (plus concentrée). La bille va ainsi gonfler jusqu'à ce que la pression interne appelée pression de gonflement (P_G) soit égale à la pression osmotique (sans celle-ci, la dilution serait infinie et donc la bille de REI serait détruite). La pression de gonflement correspond à la résistance de la matrice, elle est fonction de l'élasticité du squelette. Lorsque le squelette est fortement réticulé, il devient rigide et donc la pression de gonflement est élevée. Dans ce cas, la pénétration d'eau à l'intérieur de la bille est limitée et donc la résine va moins gonfler. La P_G varie linéairement avec le volume de résine gonflée :

$$P_G = a.V_e - b \qquad (9)$$

V_e : volume de résine gonflée en m^3

a et b : facteurs dépendant de la nature de la résine et de son taux de pontage

Le volume d'eau retenue dans les REI peut être considérée comme de l'eau liée ou libre.

L'eau liée est associée par des liaisons faibles aux groupements fonctionnels de la résine car c'est un solvant polaire (voir I.1.). Il s'agit de la sphère de solvatation autour du squelette et des contre-ions. Pour rappel, les résines de grade nucléaire sont des résines fortes qui possèdent des groupes fonctionnels acide ou base forte. L'eau pénètre dans les pores et ionise les groupements fonctionnels en provoquant leurs dissociations (analogues à celles des acides ou des bases fortes en milieu aqueux). Les électrolytes fixes et mobiles vont alors s'entourer de molécules d'eau. Le diamètre de la sphère de solvatation (qui entoure l'ion) est appelé diamètre solvaté. La sphère de solvatation est fonction du degré d'hydratation. Ce dernier correspond à l'habileté d'un ion à s'hydrater en fonction des conditions. Il augmente lorsque la charge augmente (z) et la taille du rayon cristallographique diminue (r). En effet, le degré d'hydratation dépend de l'intensité de la charge à la surface de l'ion. Il existe des tables donnant le diamètre solvaté de certains ions :

Tableau 4 : Présentation des rayons ioniques hydratés de cations [Kunin, 1982]

Rayons hydratés en angströms				
Ions	Rayons nus	Rayons ioniques hydratés (Pallman)	(Jenny)	Moles, $H_2O.mol^{-1}$
Li	0,68	7,3	10,0	12,6
Na	0,98	5,6	7,9	8,4
K	1,33	3,8	5,3	4,0
NH_4	1,43	…	5,37	4,4
Rb	1,49	3,6	5,09	…
Cs	1,65	3,6	5,05	…
Mg	0,89	…	10,8	13,3
Ca	1,17	…	9,6	10,0
Sr	1,34	…	9,6	8,2
Ba	1,49	…	8,8	4,1

La différence entre l'eau liée et l'eau libre est difficile à mesurer. En pratique, l'eau liée associée à la REI occupe un volume moins important que la somme de leurs volumes séparés. Pour déterminer le volume total d'eau liée, il faudrait comparer des mesures de masse et de volume pour des billes saturées avec différents contre-ions. Le volume total d'eau liée dépend principalement du nombre, mais aussi de la nature (rayon cristallographique), et de la force (correspondant à la charge) des contre-ions présents dans la résine. Le

volume total d'eau liée aux ions mobiles qui pourraient pénétrer dans la résine peut être négligé vis-à-vis du volume d'eau libre.

L'eau libre présente dans la résine correspond à l'entrée d'eau due à la pression osmotique. Cette entrée d'eau est fonction de l'élasticité du squelette (proportionnelle au taux de réticulation de la REI) et de la concentration de la solution externe. Lorsque la solution externe est diluée, le volume d'eau liée entrant est important puisque la force osmotique est une force de dilution. Cette dernière est limitée par la pression de gonflement imposée par le squelette de la REI. L'eau libre peut aussi être affectée par l'échange en cela que la sphère de solvatation autour de l'ion échangé peut varier et donc le diamètre solvaté de l'ion. La pression de gonflement imposée va ainsi être modifiée affectant le volume total d'eau libre. Ce dernier est aussi influencé par un autre phénomène : les forces électrostatiques. Les charges du squelette se repoussent entrainant une expansion favorisant l'entrée d'eau libre.

Le volume total correspondant à l'eau liée et libre, est caractérisé par une grandeur : la rétention d'humidité. Le volume d'eau superficielle présent autour des billes à cause de la tension de surface n'est pas considéré dans la rétention d'humidité. Pour obtenir la rétention d'humidité, il faut mesurer les volumes d'eau libre et liée, c'est à dire le volume d'eau à l'intérieur de la résine. Pour cela, le volume d'eau superficielle est éliminé par centrifugation. La masse de résine humide est pesée. Puis, la résine est séchée par un passage à l'étuve à 110°C pendant au moins une heure. Et enfin, la masse de résine sèche est mesurée. La rétention d'humidité peut alors être calculée :

$$h = \frac{m_{\text{résine hydratée}} - m_{\text{résine séche}}}{m_{\text{résin e hydratée}}} 100 \qquad (10)$$

h : rétention d'humidité

$m_{\text{résine hydratée}}$: masse de résine humide en g

$m_{\text{résine séche}}$: masse de résine sèche en g

Le gonflement total est de l'ordre de cinq à dix fois le volume sec pour une résine faiblement réticulée (X0,5 à X2) et d'une fois et demie le volume sec pour une résine fortement réticulée (X15 à X20) [Trémillon, 1965]. Pour une résine type gel de qualité nucléaire (X8), l'augmentation de volume est donc comprise entre 40 et 60 % [Höll, 2000].

Le « gonflement spécifique » est fonction du type de contre-ions présents dans la résine [Dörfner, 1972] et peut donc varier lorsque les contre-ions présents dans la résine sont échangés avec des contre-ions issus de la solution. Le « gonflement spécifique » est fonction du degré de solvatation des contre-ions échangés, la bille de résine va ainsi gonfler ou se rétracter.

Le gonflement total et le « gonflement spécifique » vont jouer sur la masse volumique car le volume occupé par l'eau liée est beaucoup moins important que celui occupé par l'eau libre. La masse volumique va donc augmenter avec le taux de réticulation. L'ordre de grandeur de la masse volumique pour une résine anionique est compris entre 1,03 et 1,12 g.cm^{-3}. Pour une résine cationique, la valeur est plus importante : la masse volumique est comprise entre 1,18 et 1,38 g.cm^{-3} [Mégard, 2006].

L'eau n'est pas la seule espèce à être adsorbée en phase résine.

I.4.3.2.5 Adsorption de solutés

Au contact d'une solution, il y a un phénomène de partage des solutés. Ces solutés peuvent être de deux types : non électrolytiques ou électrolytiques. Ce transfert est caractérisé par un équilibre car il est réversible. L'adsorption de solutés peut être caractérisée par une isotherme de sorption. Un point particulier de l'isotherme correspond au coefficient de partage (égal au rapport de la quantité de matière en phase résine divisée par celle en solution) pour les conditions expérimentales dans lesquelles le point a été mesuré.

Dans le cas où les solutés sont non électrolytiques, il s'agit simplement d'un partage de solutés entre la solution externe et les billes de REI. La pénétration des solutés non électrolytiques dans la résine est régie par l'exclusion stérique. La taille de la sphère de solvatation va donc jouer un rôle. Lorsqu'elle est importante, le

diamètre de l'ion augmente et il peut être exclu. De même, le degré de réticulation va intervenir en augmentant la pression de gonflement qui tend à faire sortir les solutés et aussi par l'effet de tamis qui va empêcher certains solutés de pénétrer dans la REI. Si les solutés non électrolytes ne sont pas affectés par l'exclusion stérique alors ils entreront. Cette entrée est proportionnelle à leur concentration dans la solution. De même les interactions spécifiques faciliteront l'entrée des solutés non électrolytiques. Parmi ces interactions spécifiques, il y a des interactions possibles avec les contre-ions, avec les groupes ioniques fixes et avec la matrice. Les mécanismes de ces interactions peuvent être de type complexation, interaction de London, interaction dipôle-dipôle [Helfferich, 1962]. La sorption de solutés non électrolytiques dépend de l'échange d'ions car le volume d'eau libre affecte la sorption des solutés non électrolytiques.

Dans le cas de solutés électrolytiques, il est possible de distinguer les électrolytes faibles qui se comportent comme les non électrolytes, des électrolytes forts qui ont un comportement bien distinct. Les électrolytes forts sont constitués d'anions et de cations correspondant à des éléments neutres, ceci afin de conserver l'électro-neutralité. Dans ces éléments, le contre-ion est généralement identique à celui porté par la résine. C'est-à-dire que pour une résine sous forme protonée (H), il peut s'agir d'acide chlorhydrique (HCl). Dans ce cas, le contre-ion correspond aux protons et le co-ion correspond au chlorure. La présence de groupes ioniques fixes va empêcher l'entrée de co-ions car ils ont des charges de même signe. Leur adsorption entrainerait donc un déséquilibre au niveau des charges et empêcherait la conservation de l'électroneutralité. Ce phénomène est appelé « exclusion de Donnan ». Ce phénomène va aussi empêcher la sorption de solutés électrolytiques. En effet, si les co-ions ne peuvent pas entrer, pour conserver l'éléctroneutralité, les contre-ions ne pourront pas entrer non plus (par le phénomène de partage de solutés). Lorsque la solution est diluée et que la résine est fortement réticulée et présente de nombreux groupes fonctionnels, alors l'exclusion de Donnan s'amplifie, empêchant l'entrée de tous les co-ions. La seule possibilité de non application de l'exclusion de Donnan se produit lorsqu'il y a association d'ions : par interaction ou par complexation. L'exclusion de Donnan n'a aucun effet sur les non électrolytes.

La REI est fonctionnalisée comme nous l'avons vu lors de la présentation sur la synthèse des REI. Dans la partie suivante, nous allons présenter plus précisément ces groupes fonctionnels.

I.4.3.2.6 Groupes fonctionnels et capacité d'échange

Lors de la présentation des principes élémentaires de l'échange d'ions, ce dernier a été défini comme un réservoir de contre-ions à échanger. Parmi les contre-ions présents en phase résine, il y a deux grandes classes qui peuvent être définies. La première concerne les ions qui contrebalancent la charge du squelette de la résine. La seconde concerne les contre-ions qui entrent dans la résine par le partage des solutés. Ces derniers sont libres au sein de la résine. S'ils forment des groupes avec des co-ions, il ne faut pas les confondre avec les groupes fonctionnels.

La capacité d'échange (CE) permet de comptabiliser le nombre de contre-ions échangeables des groupes fonctionnels présents en phase résine pour une certaine quantité de résine. La CE est indépendante de la taille, de la forme et de la nature des contre-ions. Les contre-ions issus du partage de soluté sont comptabilisés par la capacité de sorption et sont considérés comme négligeables par rapport à la quantité de contre-ions des groupes fonctionnels.

La quantité de résine peut être définie théoriquement. Dans ce cas, la CE est dite théorique. La CE théorique peut être massique. Elle est calculée lorsque le polymère est monofonctionnel grâce à la masse molaire du monomère porteur du groupe fonctionnel. Cette dernière est plus facile à calculer pour une résine cationique forte de type sulfonique car elle est monofonctionnelle. La CE théorique peut aussi être volumique. Les CE théoriques des résines anioniques sont plus difficiles à calculer : en effet, dans ce cas les styrènes ne sont pas tous porteurs de groupes fonctionnels, seul un certain pourcentage le sont [Helfferich, 1962].

La CE théorique ne correspond pas forcément à la CE rencontrée en pratique. Cette dernière est appelée CE apparente. Elle correspond à la concentration non pas des groupes fonctionnels comme la CE théorique, mais de groupes fonctionnels sous formes ionisées. Dans le cas d'une résine cationique forte, les groupes fonctionnels peuvent être comparés à des acides forts. Pour rappel les acides forts sont des ionogènes, qui sont totalement ionisés dans l'eau. La différence avec les acides forts est que les contre-ions sous forme ionisée restent dans la résine afin de respecter l'électro-neutralité. La CE apparente est donc similaire à la CE théorique pour une résine forte. Les groupes non ionisés ne sont pas pris en compte dans la CE apparente. La

différence fondamentale dans le cas d'une résine forte vient de la mesure de la quantité de résine qui n'est pas définie théoriquement mais expérimentalement. La CE apparente correspond soit à une masse de résine (sèche ou humide) ou à un volume. La CE apparente (appelée CE) d'une résine cationique sous forme protonée (H) est exprimée à partir de l'équation (10). Comme nous l'avons vu précédemment, la masse humide et le volume dépendent du gonflement de la résine lié à son taux de réticulation et aux contre-ions présents dans la REI.

$$CE = \frac{z.n_{\overline{H^+}}}{m_{\text{résine}}} \qquad (11)$$

$n_{\overline{H^+}}$: nombre de moles de contre-ions (mol)

z : charge électrique de l'élément A

$m_{\text{résine}}$: masse de résine humide (g)

La mesure de la CE apparente d'une résine cationique sous forme protonée (H) dépend aussi des contre-ions présents en solution (qui doivent être en excès pour être sûr que la totalité de la résine va passer sous cette forme), du pH (car s'il est trop bas, il va y avoir compétition entre les contre-ions et les protons en solution), de la température, et de l'exclusion stérique (qui peut jouer si le contre-ion en solution ne peut pas pénétrer en phase résine). Le pH d'utilisation pour une résine cationique forte est compris entre 4 et 14 ; et pour une résine anionique forte entre 1 et 12 [Dörfner, 1972].

Pour mesurer la CE, il faut préalablement conditionner la résine par un processus de rinçage (voir Annexe 1). Le contact prolongé de la résine avec de l'eau déminéralisée permet de se débarrasser de certaines impuretés présentes initialement en phase résine anioniques (sulfates, chlorures) ou cationiques (sodium, fer, aluminium, mercure, cuivre, calcium et magnésium) [Fisher, 1993]. En effet, les résines présentent un certains nombres d'électrolytes sorbés, des résidus de polymérisation ainsi que des produits de dégradation formés au cours du stockage et du transport des résines [Gressier, 2008]. De plus, il faut peser la résine humide avant de démarrer la mesure avec un protocole de pesée (voir Annexe 2) qui garantisse un état standard [Carrer, 2008].

Puis la mesure de la CE peut débuter. Cette mesure peut être réalisée selon deux protocoles. Il y a le protocole de Rohm et Haas (nom du fabricant de résine) (voir Annexe 3) et le protocole de dosage en retour (voir Annexe 4) [Elain, 2004]. Avec une incertitude totale de l'ordre de 1,6 %, le protocole de Rohm et Haas présente une incertitude moins importante que celui du dosage en retour qui présente une incertitude de l'ordre de 6 % [Gressier, 2008]. C'est donc ce dernier que nous utiliserons pour notre étude.

La capacité utile d'une REI correspond à la capacité d'échange de la REI à laquelle est retranchée la capacité restante en fin d'utilisation. Il s'agit de la fraction de la capacité totale réellement utilisée au cours de l'échange d'ions. La capacité utile dépend des conditions d'utilisation.

La CE est une caractéristique fondamentale intrinsèque à la résine échangeuse d'ions étudiée. La CE peut diminuer si la résine est détériorée. Nous allons développer par la suite les différents types de dégradation et leurs conséquences sur la stabilité de la résine.

I.4.3.2.7 Stabilité et dégradation

Les REI sont utilisées dans des conditions sévères, leur stabilité doit donc être très grande afin d'avoir une durée de vie importante. Leur stabilité peut être affectée thermiquement, mécaniquement et chimiquement. La durée de vie des REI est déterminée par leur capacité utile qui correspond à la fuite ionique acceptable pour les spécifications d'utilisation des REI en CNPE [Millet, 1999]. Cela correspond en général à une concentration seuil de bore ou de lithium.

La stabilité représente la propension du squelette à rester stable durablement tout en gardant sa capacité d'échange. La qualité de fabrication de la résine conditionnera sa stabilité et donc sa longévité [Korkish, 1989]. Son degré de réticulation et sa capacité d'échange vont être notamment des facteurs de tenue importants. Les différents modes de dégradation et leurs effets sur la REI sont présentés ci-dessous.

La dégradation peut être **mécanique**. Il y a plusieurs modes : l'attrition (due aux forces de friction), l'écrasement (compression due à un débit important par exemple) et les chocs osmotiques (alternance de contraction et de gonflement dus à la variation importante de la concentration des solutions au contact de la REI lors de la MAF par exemple). La REI idéale serait résistante aux chocs physiques mais souple et poreuse pour se déformer sous l'effet des chocs osmotiques. Les exploitants de CNPE préconisent d'utiliser des résines de type gel à fort taux de réticulation ou des résines macroporeuses car leurs squelettes sont très résistants. Les billes de résine recommandées (qui sont très réticulées) résistent mais en cas de contrainte mécanique trop importante, elles peuvent se désagréger en miettes. Les résines anioniques sont moins résistantes mécaniquement que les résines cationiques.

La dégradation peut être **thermique** à partir de 50°C pour les résines anioniques. En effet, les groupes ioniques présents sur les résines anioniques sont moins stables. La dégradation d'Hoffman transforme les groupes fonctionnels bases fortes en bases faibles. Cette réaction a lieu en permanence à température ambiante mais est très lente. C'est pourquoi les résines anioniques ont une date de péremption. Les résines cationiques sont affectées par la dégradation thermique à des températures très élevées, non rencontrées en CNPE. Dans ce cas, elles subiraient une désulfonation. Les résines anioniques sont moins résistantes thermiquement que les résines cationiques.

La dégradation chimique peut être de deux types : chimique et radiochimique.

La dégradation **chimique** est provoquée par une oxydation due au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Cette oxydation provoque une dé-réticulation du polymère. Les billes de résine vont alors s'amollir et gonfler provoquant une augmentation du volume total pouvant entrainer des pertes de charges. De plus, le relarguage de polystyrène réticulé va empoisonner la résine anionique (par laquelle il est retenu). Les résines anioniques et cationiques sont affectées par ce type de phénomène mais les résines anioniques sont aussi affectées par les conséquences de la dégradation chimique des résines cationiques. Au final, les résines anioniques sont donc moins stables à la dégradation chimique.

La dégradation chimique de type **radiochimique** peut provoquer des dégradations du squelette mais elle peut aussi affecter les groupes fonctionnels. Il n'y a pas de différence entre la forme gel et la forme macroporeuse. Les résines cationiques sous forme protonée (H) sont les plus sensibles à la dégradation radiochimique. A noter que la radiolyse de l'eau peut provoquer une dégradation chimique due à la mise en place de conditions oxydantes.

Les mécanismes de dégradation sont connus mais pas leur quantification. Les effets conjugués des mécanismes de dégradation ont rarement été étudiés. Il n'y a pas de résultats d'expériences de dégradation réalisés sur les résines actuellement utilisées en CNPE.

Dans cette partie, les propriétés générales des REI ont été présentées. Ces propriétés ont pour origine principale les propriétés structurales particulières du squelette des REI. Les REI se présentent sous forme de billes plus ou moins réticulées suivant l'ajout de DVB. La réticulation joue sur les propriétés élastiques du squelette en jouant sur le gonflement de la REI. Le squelette porte aussi des groupes ioniques fixes. Ces derniers forment des groupements fonctionnels en s'associant à des contre-ions, généralement par des liaisons faibles. Outre les propriétés générales, la REI va avoir un comportement particulier envers les solutés présents en solution. La REI va les échanger avec les contre-ions qu'elles portent dans le cadre de l'échange d'ions. Cette propriété particulière sera étudiée dans la partie suivante.

I.5. Propriétés particulières des REI

Dans cette partie dédiée aux propriétés particulières des REI, nous allons nous intéresser au processus de l'échange d'ions dans une REI. L'échange d'ions dans le cadre d'une REI n'est pas un mécanisme simple. En effet, il est régit par de nombreux phénomènes qui sont influencés par les propriétés structurales des REI. L'échange d'ions peut se diviser en plusieurs étapes. Par la suite, nous allons étudier deux étapes primordiales.

Nous allons présenter la réaction d'échange d'ions « proprement dite » qui se produit lorsque les solutés sont localisés au niveau des sites d'échange. S'il s'agissait d'une réaction chimique classique alors il serait

possible de désigner cette partie comme la « chimie de l'échange d'ions ». Ce sujet sera développé dans la partie sur l'équilibre de l'échange d'ions.

D'autre part, le transport des constituants jusqu'aux sites d'échanges va être présenté. Pour simplifier, le terme de physique de l'échange d'ions est employé pour désigner cette partie. Ce sujet est au cœur de notre problématique et sera développé dans la partie sur la cinétique de l'échange d'ions.

Dans cette partie, nous allons donc présenter l'équilibre de l'échange d'ions et la cinétique de l'échange d'ions. Le but est de bien comprendre les mécanismes à l'origine de ces phénomènes ainsi que les facteurs qui peuvent influencer ces phénomènes et les modèles qui permettent de les prédire. L'ensemble des informations présentées dans cette partie s'appliquent aux REI fortes cationiques (type polystyrène sulfoné) ou anionique (type polystyrène avec triméthylamine) principalement de type gel.

I.5.1 L'équilibre réactionnel

Dans cette partie, l'équilibre réactionnel de l'échange d'ions va être explicité ainsi qu'un certain nombre de constantes et de variables qui le caractérise. La réaction est dite à l'état d'équilibre lorsque les concentrations des réactifs et des produits ne varient plus. L'état d'équilibre correspond à un certain pourcentage de produit par rapport aux réactifs introduits, équivalant à un certain achèvement de la réaction. Deux paramètres fondamentaux contrôlent l'état d'équilibre. Le premier, la cinétique chimique définit la vitesse d'atteinte de l'état d'achèvement d'une réaction. Le second est un paramètre thermodynamique qui contrôle le degré d'achèvement de la réaction [Vollhardt et Shore, 2003]. La cinétique chimique ne doit pas être confondue avec la cinétique physique. Par la suite, les définitions suivantes seront adoptées. La cinétique physique (détaillée dans la partie précédente), aussi appelée cinétique de transport correspond à la vitesse pour atteindre les sites d'échange. La cinétique chimique, aussi appelée cinétique réactionnelle correspond quant à elle à la vitesse pour atteindre l'équilibre lorsque les contre-ions sont proches du site avec lequel l'échange doit avoir lieu (conditions analogues à celles rencontrées en solution aqueuse). La cinétique physique n'est pas négligeable comme nous l'avons vu précédemment (voir I.5.2). Dans cette partie, les phénomènes liés à la cinétique physique ne seront pas pris en compte. Seuls les phénomènes liés à l'équilibre réactionnel seront traités. Pour rappel, cette étude sur l'équilibre réactionnel se place dans le cadre d'une hypothèse couramment faite en chimie qui consiste à dire que la solution est « parfaitement agitée » et qu'il est donc possible de s'affranchir des phénomènes physiques liés au transport. Dans le cadre de l'étude de l'équilibre réactionnel pour une REI, la cinétique chimique est supposée négligeable au vu du facteur thermodynamique. En effet, les REI montrent des affinités marquées envers certains ions analogues à une réaction sous contrôle thermodynamique fournissant prioritairement les produits les plus stables. Le facteur thermodynamique peut être défini à partir d'un certain nombre de constantes et de variables que nous présentons ci-après.

La réaction d'échange d'ions est à différencier du partage de solutés (non électrolytiques et électrolytiques) ainsi que de l'adsorption d'eau libre (voir I.4.3.2). La réaction d'échange d'ions a lieu lorsqu'une solution d'électrolytes contenant des électrolytes de même signe mais différents de ceux de la REI sont placés en contact avec cette dernière. L'échange d'ions doit être équivalent au niveau des charges afin de respecter l'électroneutralité. L'échange d'un ion A par un ion B est présenté à l'aide de la réaction suivante dans laquelle un élément présent dans la phase résine est symbolisée par une barre au dessus de l'élément concerné :

$$z_A B^{z_B} + z_B \overline{A^{z_A}} \rightleftharpoons z_A \overline{B^{z_B}} + z_B A^{z_A} \qquad (12)$$

z_i : valence du composé i

A partir de cette réaction et de la loi d'action de masse, il est possible de donner la constante d'équilibre suivante :

$$K^0_{A/B} = \frac{\overline{a_B}^{z_A} a_A^{z_B}}{\overline{a_A}^{z_B} a_B^{z_A}} \qquad (13)$$

a_i : activité du composé i

Dans le cadre de l'échange d'ions, la constante d'équilibre apparente est appelée coefficient de sélectivité car elle dépend de la composition dans la REI. L'équation suivante permet d'exprimer le coefficient de sélectivité :

$$K_{A/B} = \frac{\left[\overline{B^{z_B}}\right]^{z_A} \left[A^{z_A}\right]^{z_B}}{\left[\overline{A^{z_A}}\right]^{z_B} \left[B^{z_B}\right]^{z_A}} \qquad (14)$$

$K_{A/B}$: coefficient de sélectivité de l'échange des ions A par les ions B

$[i]$: concentration du composé i en mol.L^{-1}

Pour caractériser une réaction d'échange d'ions, il est possible d'utiliser le coefficient de distribution (ou de partage) d'un élément donné :

$$K_d = \frac{\left[\overline{B^{z_B}}\right]}{\left[B^{z_B}\right]} \qquad (15)$$

K_d : coefficient de distribution (ou de partage)

La réaction d'échange d'ions est un procédé sélectif. Par la suite, les facteurs physiques à l'origine de la sélectivité seront présentés. Puis, un certain nombre de modèles physiques (établis à partir des phénomènes physiques ayant une influence sur la sélectivité) seront explicités. Enfin, une approche plus générale sera présentée en décrivant les modèles thermodynamiques.

I.5.1.1 La sélectivité

Lorsqu'une REI sous forme A est mise en contact avec une solution contenant des contre-ions avec des charges de même signe B, des échanges de A et de B ont lieu entre la phase aqueuse externe et la phase résine. Une fois l'équilibre établi, il est possible de constater que les deux contre-ions ne se sont pas partagés de façon identique entre la phase résine et la phase aqueuse externe. L'un deux, l'ion B par exemple est présent en plus grande quantité en phase résine. La REI a *sélectionné* de préférence l'ion B. Les préférences de la REI sont regroupées sous le terme de sélectivité. Cette dernière a pour origine des affinités plus ou moins marquées envers certains contre-ions qui ont pour origine des facteurs physiques. L'influence de ces facteurs physiques peut être caractérisée par des théories qui ont pour but d'une part de comprendre les phénomènes impliqués dans le cadre de la sélectivité et d'autre part de prédire les affinités des REI. Aucune de ces théories n'est parfaitement adéquate mais en les utilisant collectivement, il est possible de classer les différents contre-ions par ordre d'affinités. Pour déterminer la sélectivité d'un contre-ion vis à vis d'un autre, des règles empiriques (issues directement des théories) peuvent être utilisées. Ces dernières sont présentées par ordre décroissant. C'est-à-dire que les règles les plus influentes pour la sélectivité seront présentées en premier. La discussion restera à un niveau qualitatif.

En tout premier lieu, les préférences de la résine s'oriente vers **l'ion portant la charge la plus élevée**. Le terme pour désigner ce phénomène est l'électro-sélectivité. Il s'agit d'un phénomène purement électrostatique qui ne prend pas en compte les autres types d'interactions (phénomène de gonflement, interactions spécifiques...). La résine préfère les contre-ions de plus fortes valences car ils permettent de réduire le potentiel de Donnan (voir équation (22)). L'électro-sélectivité augmente lorsque la solution externe est diluée. Ce phénomène peut s'atténuer voire s'inverser pour de fortes concentrations en phase aqueuse externe.

A valence égale, la REI marque une préférence pour le contre-ion ayant **le diamètre solvaté le plus faible**. Il s'agit d'un phénomène de stéréo-sélectivité. Le diamètre solvaté dépend de la taille de la sphère de solvatation qui est estimée grâce au degré d'hydratation d'un contre-ion (voir I.4.3.2.4). Cette préférence a pour origine un abaissement de la contrainte élastique liée à la matrice de la résine. En effet, le contre-ion ayant le diamètre solvaté le moins important est préféré car il provoque le moins de gonflement. La sélectivité pour l'ion ayant le diamètre solvaté le plus faible augmente lorsque la REI gonfle. Ce phénomène,

relativement moins important que l'influence de la valence, s'applique aux résines cationiques. Au contraire, les résines anioniques sont plus influencées par ce phénomène de solvatation car il induit aussi une augmentation de la polarisabilité. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la résine est réticulée.

La porosité intra-granulaire de la REI entraine parfois **une exclusion stérique** à partir d'un certain diamètre. Il s'agit d'un phénomène de tamis moléculaire. Les larges contre-ions sont ainsi mécaniquement exclus de la résine. Il est important de faire le distinguo avec la pression de gonflement car cette dernière n'empêche pas des contre-ions de tailles importantes de remplacer totalement des contre-ions de petites tailles.

La sélectivité de la REI est plus importante pour les contre-ions capables de réaliser **des interactions spécifiques**. Ces dernières peuvent être de trois types. Le premier type correspond aux formations de paires d'ions entre les contre-ions et les groupes ioniques fixes (exemple : complexation, précipitation). Le deuxième type correspond à des interactions électrostatiques dont la forces est proportionnelle à la charge et inversement proportionnelle au paramètre de Debye Hückel (a^0), soit à la distance entre les deux charges (exemple : contre-ions de haute valence et de petites tailles). Le troisième type correspond aux interactions de London (exemple : particules organiques présentant une forme analogue à celle du squelette de la résine notamment avec la présence de cycles aromatiques).

La sélectivité de la REI diminue lorsque les contre-ions « à échanger » forment **des complexes avec des co-ions en solution aqueuse externe**. La résine préfère les contre-ions qui ne s'associent pas avec les co-ions de la solution en raison de l'exclusion de Donnan. Par contre, la formation de complexes avec les contre-ions « produit de l'échange » par précipitation notamment provoque l'effet inverse.

L'augmentation de la température a un effet très mineur sur la sélectivité, la diminuant légèrement. La pression n'a pas d'effet notable sur l'équilibre réactionnel.

Pour conclure, la préférence de la REI va aux contre-ions de plus grande valence, avec le plus petit volume solvaté. La densité de charge fonction de ces deux paramètres entraine une affinité de la résine pour les contre-ions ayant la charge la plus localisée. Les contre-ions préférés sont ceux qui interagissent le plus fortement avec les groupes ioniques présents en phase résine et qui participent le moins à la formation de complexes avec les co-ions. La sélectivité augmente lorsque le degré de réticulation augmente (sauf supérieur à 15%) et que la concentration de la phase aqueuse externe diminue. A partir des règles empiriques présentées, il est possible de déterminer approximativement les préférences d'une résine pour un contre-ion vis-à-vis d'un autre à quelques exceptions près. En comparant le comportement de différents ions vis-à-vis d'une REI sous une certaine forme, il est possible d'établir un classement par ordre d'affinité pour une REI donnée.

Pour pouvoir prédire l'échange d'ions, des modèles ont été développés. Au départ, il s'agissait principalement de corréler des équations avec des résultats expérimentaux (en utilisant des isothermes : Langmuir ou Freundlich). Puis, des modèles physiques issus de la prise en compte de certaines propriétés physiques des REI ont été développés. Certains de ces modèles physiques seront explicités dans la partie suivante.

I.5.1.2 Les modèles physiques de la réactivité chimique

Les modèles physiques permettent de visualiser l'effet des propriétés physiques des REI en les transposant en équations mathématiques. Ces modèles sont restrictifs en cela qu'ils ne prennent pas en compte la totalité des forces physiques ayant une influence sur l'échange d'ions. Le choix du modèle implique une connaissance du comportement de la résine ***a priori*** afin de pouvoir choisir le modèle le plus adapté. Nous avons décidé de présenter certains de ces modèles car outre le fait qu'ils permettent une meilleure compréhension de l'action des forces physiques, ils donnent aussi une bonne base pour prédire l'équilibre réactionnel.

Bauman [Helfferich, 1962] introduit la théorie d'une phase résine sous forme de solution aqueuse concentrée dans laquelle une espèce ionique est immobile. Ce concept permet d'aller au delà du traitement formel en introduisant par analogie les activités en phase résine. Ces dernières sont calculées comme si la phase résine était une simple solution concentrée.

Par la suite, **le modèle de Gregor** [Helfferich, 1962] a été développé. Il s'agit d'un modèle macroscopique. Les phénomènes physiques représentés dans le cadre de ce modèle sont purement mécaniques. Il ne prend pas en compte l'électro-sélectivité et les interactions spécifiques. Le modèle de Gregor, comme le modèle de Bauman, traite la phase résine comme une solution aqueuse concentrée dans laquelle certains électrolytes sont immobiles. Le modèle de Gregor utilise trois composants : la phase résine avec les groupes ioniques fixes solvatés, le solvant libre et les ions mobiles solvatés. La spécificité du modèle de Gregor repose sur la prise en compte de l'élasticité de la phase résine en représentant la capacité du réseau à s'étirer par des ressorts. Ces derniers représentent la contrainte liée à la pression de gonflement. La figure suivante (voir Figure 14) illustre le modèle pour le cas d'une résine cationique.

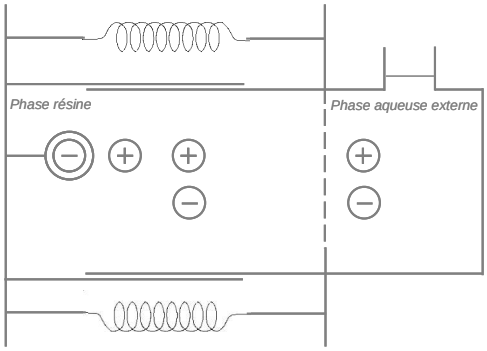


Figure 14 : Schéma représentatif du modèle de Gregor pour une résine cationique

Le modèle de Gregor repose sur la différence de pression entre la phase résine et la phase aqueuse externe. Cette différence correspond à la pression de gonflement et s'exprime :

$$P_G \equiv \overline{P} - P \qquad (16)$$

$\overline{P}$: pression en phase résine en atm

P : pression en phase aqueuse externe en atm

Le traitement s'applique sur l'équilibre d'échange d'ions donc il s'agit d'espèces chargées. Dans ce cas, lorsque l'équilibre est atteint, le potentiel électrochimique de chaque composant devient égal dans les deux phases :

$$(\eta_i) = (\overline{\eta_i}) \qquad (17)$$

η_i : potentiel électrochimique de l'espèce i en J.mol^{-1}

Le potentiel électrochimique s'exprime :

$$\eta_i = \mu_i + z_i F \varphi \qquad (18)$$

z_i : valence de l'espèce i

F : constante de faraday en C.mol^{-1}

φ : potentiel électrique en V

Le potentiel chimique s'exprime :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) + Pv_i \qquad (19)$$

μ_i^0 : potentiel chimique de l'espèce i à l'état standard en J.mol^{-1}

v_i : volume molaire partiel de l'espèce i en m^3

La différence de potentiel électrique entre les deux phases est égale au potentiel de Donnan. L'expression suivante a été obtenue en combinant les trois équations précédentes :

$$E_{donnan} \equiv \overline{\varphi} - \varphi = \frac{1}{z_i F}\left(RT \ln\left(\frac{a_i}{\overline{a_i}} \right) - P_G \nu_i \right) \quad (20)$$

L'équation (20) est valable pour n'importe quelle espèce mobile, nonobstant le nombre d'espèces présentes dans le système. La combinaison de l'équation précédente pour une espèce A et une espèce B dans le cadre d'un échange de A par B s'exprime :

$$RT \ln\left(\left(\frac{a_A}{\overline{a_A}} \right)^{|z_B|} \left(\frac{\overline{a_B}}{a_B} \right)^{|z_A|} \right) = P_G\left(|z_B| v_A - |z_A| v_B \right) \quad (21)$$

En substituant les activités par les molalités suivant l'équation :

$$a_i = m_i \gamma_i \quad (22)$$

m_i : molalité de l'espèce i en mol.kg^{-1}

γ_i : coefficient d'activité molaire de l'espèce i

l'équation suivante est obtenue :

$$\ln\left(K_{A/B}\right) = \ln\left(\frac{\overline{\gamma_A}^{|z_B|}}{\overline{\gamma_B}^{|z_A|}} \right) + \ln\left(\frac{\gamma_B^{|z_B|}}{\gamma_A^{|z_A|}} \right) + \frac{P_G}{RT}\left(|z_B| v_A - |z_A| v_B \right) \quad (23)$$

Les termes de cette équation représentent directement les forces physiques qui gouvernent l'échange d'ions. Le premier terme de l'équation représente les interactions spécifiques. Le second terme correspond aux interactions avec les co-ions en phase aqueuse externe. Pour terminer, l'effet du gonflement sur la sélectivité est pris en compte dans le troisième terme de l'équation.

L'équation précédente peut être simplifiée car le modèle de Gregor considère les ions sous leur forme solvatée. Dans ce cas, les coefficients de sélectivité sont directement pris en compte dans les molalités. L'expression finale donne le coefficient de sélectivité d'échange d'ions solvatés suivant :

$$\ln\left(K^*_{A/B}\right) \equiv \ln\left(\frac{m^*_A}{\overline{m^*_A}} \right)^{|z_B|} \left(\frac{\overline{m^*_B}}{m^*_B} \right)^{|z_A|} = \frac{P_G}{RT}\left(|z_B| v^*_A - |z_A| v^*_B \right) \quad (24)$$

$K^*_{A/B}$: coefficient de sélectivité d'échange d'ions solvatés A par B

m^*_i : molalité de l'espèce i par rapport au solvant libre en mol.kg^{-1}

v^*_i : volume molaire partiel de l'espèce i sous forme solvaté en m^3 (considérablement supérieur à v_i)

La comparaison de l'équation (23) et (24) montre à quel point le choix des composants détermine la prise en compte d'un facteur physique. Cette équation décrit l'équilibre réactionnel à partir de données facilement accessible. Pour résoudre l'équation (24), Glueckauf mesure la capacité de sorption de vapeur d'eau des résines uniquement sous forme A et uniquement sous forme B.

L'autre modèle physique que nous représenterons est **le modèle de Harris et de Rice** [Helfferich, 1962]. Ce dernier se situe à une échelle moléculaire. Il ne prend pas en compte la sorption d'électrolytes et fonctionne uniquement pour l'échange d'ions univalent. L'équilibre est atteint lorsque l'énergie libre (ΔG) est au minimum :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (25)$$

ΔH : variation d'enthalpie en J.mol^{-1}

T : température en K

ΔS : variation d'entropie en J.mol^{-1}.K^{-1}

La valeur de l'énergie libre totale est divisée en trois termes. Le premier correspond à la contribution chimique (les interactions entre groupement ioniques fixes et contre-ions). Le second terme correspond à la contribution configurationnelle (les propriétés élastiques de la matrice considérée comme non chargée). Le troisième terme correspond à la contribution liée aux interactions électrostatiques (la répulsion entre les groupes ioniques fixes portés par la même chaine et des chaines adjacentes). La figure suivante (voir Figure 15) représente le modèle de Harris et Rice.

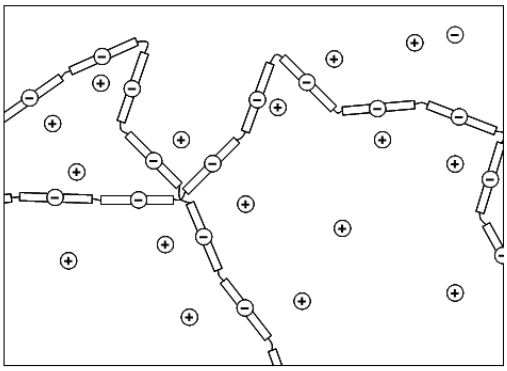


Figure 15 : Schéma représentatif du modèle de Harris et Rice pour une résine cationique

Afin de minimiser l'énergie libre, la matrice élastique (sous forme de bobine) va avoir tendance à s'enrouler afin de diminuer la valeur de l'entropie configurationnelle. En effet, un réseau contracté peut adopter de nombreuses positions spatiales. Cet abaissement de l'énergie libre lorsque la chaine est contractée, est contrebalancé par la répulsion des groupes ioniques fixes. A cela, s'ajoute la prise en compte de formation de paires d'ions (entre contre-ions et groupe ioniques fixes) qui stabilise les système en faisant diminuer la valeur de l'énergie libre. L'ion préféré est celui qui forme la plus forte paire d'ions car la résine a tendance à moins gonfler dans ce cas.

Pour conclure, le modèle de Harris et Rice montre que la sélectivité augmente lorsque le degré de réticulation et la CE augmentent ; et lorsque la fraction équivalente de l'ion préféré et la concentration de la solution externe diminuent. Ces règles sont en accord avec les expériences sauf pour la CE. Ce modèle assume un gonflement moins important lorsque les interactions entre groupes ioniques fixes et contre-ions sont fortes. Le modèle de Gregor attribue l'origine du gonflement à un autre facteur physique : le degré d'hydratation qui contrôle la largeur de l'ion solvaté. Ces deux modèles attribuent une augmentation de la sélectivité à cause du gonflement mais l'un à cause d'interactions fortes entre contre-ions et groupes ioniques fixes ; et l'autre à cause des diamètres importants des particules solvatées.

Ces théories entrainent l'attribution à un phénomène d'une origine liée à un ou plusieurs facteurs physiques. Cette attribution peut être juste ou erronée selon que le modèle adapté a été choisi. Les modèles physiques sont intéressants d'un point de vue pratique lorsque le but est de mieux comprendre les origines de la sélectivité. Cependant ces modèles sont spécifiques, dès lors que la REI change, il est possible que le traitement grâce à un modèle physique ne soit plus adapté. Dans la partie suivante, nous allons expliciter les modèles thermodynamiques qui sont généralistes.

I.5.1.3 Les modèles thermodynamiques de la réactivité chimique

Les modèles thermodynamiques présentent l'avantage d'être rigoureux, universels et l'inconvénient d'être abstraits. Au contraire des modèles physiques, ces modèles ne reflètent pas les propriétés particulières des REI. Les modèles thermodynamiques ne s'appuient pas sur des mécanismes mais sont fonction de composantes déterminées initialement ainsi que d'états standard et de référence choisis. Le but de ces modèles thermodynamiques est d'obtenir la constante d'équilibre ($K^0_{A/B}$). Il s'agit d'une constante intrinsèque dont la valeur dépend seulement de la température.

La réaction d'échange d'ions A par des ions B est thermodynamiquement caractérisée par une variation d'énergie libre. Cette dernière représente l'énergie dégagée par l'échange d'ions ainsi que la sorption et la désorption d'eau et de solutés. Cette énergie libre est fonction de la constante thermodynamique (13). Les coefficients d'activité en phase résine ne sont pas directement disponibles. Par la suite, le coefficient de

sélectivité corrigé est utilisé. Ce dernier prend en compte les coefficients d'activités en phase aqueuse qui sont facilement accessibles (contrairement aux coefficients d'activités en phase résine). Le coefficient de sélectivité corrigé correspond à :

$$K'_{A/B} = \frac{\left[\overline{B^{z_B}}\right]^{z_A} \quad a_A^{z_B}}{\left[\overline{A^{z_A}}\right]^{z_B} \quad a_B^{z_A}} = \frac{\left[\overline{B^{z_B}}\right]^{z_A} \quad \left(\gamma_A \left[A^{z_A}\right]\right)^{z_B}}{\left[\overline{A^{z_A}}\right]^{z_B} \quad \left(\gamma_B \left[B^{z_B}\right]\right)^{z_A}} \qquad (26)$$

$K'_{A/B}$: coefficient de sélectivité corrigé de l'échange de A par B

Le coefficient de sélectivité corrigé fait référence à une plage d'expérience donnée et donc à un point spécifique de l'isotherme de surface. Au contraire, la constante d'équilibre est caractéristique de la totalité de l'isotherme de surface. La constante d'équilibre est obtenue par intégration de la variation du coefficient de sélectivité corrigé en fonction de la composition ionique de la résine. La constante ainsi obtenue est une valeur moyenne du coefficient de sélectivité corrigé.

La constante thermodynamique est caractéristique de l'équilibre d'échange entre deux ions donnés. Les constantes d'équilibre permettent d'établir des échelles d'affinité entre les ions. De plus, les constantes d'équilibre ont des propriétés multiplicatives. C'est-à-dire que lorsque deux constantes d'équilibre ont en commun l'un des contre-ions échangés, la « règle du triangle » permet de déterminer une troisième constante d'équilibre :

$$K^0_{A/B} \times K^0_{B/C} = K^0_{A/C} \qquad (27)$$

$K^0_{B/C}$: constante d'équilibre réactionnel de l'échange de B par C

$K^0_{A/C}$: constante d'équilibre réactionnel de l'échange de A par C

Les deux modèles thermodynamiques principaux diffèrent par leurs définitions mais aussi par leurs significations physiques. Il est donc important de les distinguer clairement. Dans les deux modèles, le traitement est défini en utilisant trois composantes : les résinâtes (correspondant aux groupements fonctionnels présents en phase résine), les électrolytes dissous et le solvant.

Dans le cadre du premier modèle, la constante d'équilibre est dite molaire. L'échelle molaire est ainsi appliquée pour le traitement en phase résine et en phase aqueuse externe. Les contre-ions qu'elles que soient leurs phases d'appartenance sont considérés sous forme dissous. A l'échelle molaire, l'état de référence correspond à un *coefficient d'activité* égal à 1 (soit une solution a dilution infinie) et l'état standard correspond à une *activité* égale à 1 (soit une concentration de 1M qui peut dévier de 1M en utilisant le coefficient d'activité défini lors du choix de l'état de référence). Lorsque les états standard et de référence pour la phase résine et la phase aqueuse externe sont identiques, la constante d'équilibre a une valeur proche de l'unité. Dans ce cas, la sélectivité de la REI est majoritairement reflétée dans les coefficients d'activité.

Le second modèle défini une constante d'équilibre rationnelle. A l'échelle rationnelle, la phase résine n'est pas traitée comme la phase aqueuse externe. Cette dernière conserve le même traitement qu'à l'échelle molaire. Dans ce cas, la sélectivité se reflète directement dans la constante d'équilibre. Les coefficients d'activité deviennent de simples facteurs correcteurs de la variation de la sélectivité en fonction de l'état de saturation de la REI. Les constantes d'équilibre rationnelles ne peuvent pas être directement comparées avec les constantes d'équilibre molaires car leurs phases résines sont traitées différemment.

L'équilibre réactionnel au sein d'une REI a été étudié par Fréderic Gressier dans le cadre de sa thèse [Gressier, 2008]. Nous en reprenons ci-dessous les principales conclusions.

Dans cette étude, la constante d'équilibre rationnelle a été choisie. En effet, cette dernière reflète directement la sélectivité et permet donc d'établir directement les échelles d'affinité. L'utilisation d'une constante d'équilibre rationnelle impose le traitement de la phase résine comme une solution solide.

Pour cela, il est possible d'utiliser le formalisme de Vanselow qui considère que les contre-ions en phase résine ne sont pas dissous mais qu'ils forment une série continue de solutions solides (modèle de mélange des pôles purs) [Vanselow, 1932]. Le formalisme de Vanselow a été choisi car c'est celui qui présente la plus

grande variation du coefficient de sélectivité en fonction de la saturation de la REI. De plus, ce formalisme repose sur les fractions molaires qui sont utilisées dans la plupart des modèles de l'échange d'ions et notamment pour exprimer les constantes d'équilibre qui ont été mesurées dans le cadre d'études précédentes [Bonner et al., 1957]. L'indice « v » est utilisé pour montrer que le formalisme de Vanselow a été appliqué. L'expression du potentiel chimique devient, en négligeant le gonflement de la résine :

$$\bar{\mu}_{i,V} = \bar{\mu}^0_{i,V} + RT\ln(\bar{a}_{i,V}) = \bar{\mu}^0_{i,V} + RT\ln(\bar{x}_{i,V}) + RT\ln(\bar{\gamma}_{i,V}) \quad (28)$$

$\bar{x}_{i,V}$: fraction molaire de B en phase résine

avec la fraction molaire d'un ion qui s'exprime :

$$\bar{x}_{i,V} = \frac{\left[\bar{I}^{z_i}\right]}{\sum_j \left[\bar{J}^{z_j}\right]} \quad (29)$$

Dans ce cadre, les activités des contre-ions en phase résine sont considérées comme égales à leurs fractions molaires dans le solide. Le coefficient de sélectivité corrigé s'écrit donc :

$${}^{V}K'_{A/B} = \frac{\bar{x}_B^{\,z_B}\gamma_A^{z_B}C_A^{z_B}}{\bar{x}_A^{\,z_A}\gamma_B^{z_A}C_B^{z_A}} \quad (30)$$

${}^{V}K'_{A/B}$: coefficient de sélectivité corrigé

Le coefficient de sélectivité corrigé peut s'exprimer en fonction de la constante d'équilibre rationnelle :

$${}^{V}K'_{A/B} = {}^{V}K^0_{A/B} \times \frac{\bar{\gamma}_A^{\,z_A}}{\bar{\gamma}_B^{\,z_B}} \quad (31)$$

L'équation de Gibbs-Duhem est appliquée à la phase résine, en négligeant l'adsorption d'eau ainsi que les variations de température et de pression :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (32)$$

n_i : nombre de mole d'ions i en mol

A partir des équations précédentes, les expressions des coefficients d'activité en phase résine ont été obtenues :

$$\ln(\bar{\gamma}_A) = \frac{E_B}{z_B}\ln\left({}^{V}K'_{A/B}\right) - \frac{1}{z_B}\int_0^{E_B}\ln\left({}^{V}K'_{A/B}\right)d\bar{E}_B \quad (33)$$

E_B : fraction équivalente de l'ion B

avec la fraction équivalente de B qui s'exprime :

$$E_B = \frac{z_B x_B}{z_A x_A + z_B x_B} \quad (34)$$

$$\ln(\bar{\gamma}_B) = \frac{E_A}{z_A}\ln\left({}^{V}K'_{A/B}\right) - \frac{1}{z_B}\int_0^{E_A}\ln\left({}^{V}K'_{A/B}\right)d\bar{E}_A \quad (35)$$

E_A : fraction équivalente de l'ion A

avec la fraction équivalente de A qui s'exprime :

$$E_A = \frac{z_A x_A}{z_A x_A + z_B x_B} \quad (36)$$

Enfin, l'expression suivante de la constante d'équilibre rationnelle a été obtenue :

$$\ln\left({}^{V}K^0_{A/B}\right) = \int_0^1 \ln\left({}^{V}K'_{A/B}\right)d\bar{E}_B \quad (37)$$

La constante d'équilibre rationnelle peut être calculée par intégration graphique de la variation du coefficient de sélectivité corrigé par rapport à la fraction équivalente de l'ion échangé. La constante d'équilibre ne donne pas d'information sur la distribution des contre-ions en phase résine. Pour cela, il faut connaître les activités des ions en phase résine donc les coefficients d'activités. Ces derniers varient au cours de l'échange en fonction de la concentration et du type d'ions en phase résine.

Dans le cadre du modèle de mélange des pôles purs, les coefficients d'activité en phase résine sont obtenus en utilisant le concept de l'énergie libre de Gibbs en excès. Au-delà de la prise en compte de l'énergie libre de formation de chaque pôle pur, un facteur correspondant à la non-idéalité (ΔG^*) du phénomène étudié (permettant de prendre en compte la variation du coefficient de sélectivité) est ajouté :

$$x_A \Delta G_A^0 + x_B \Delta G_B^0 + \Delta G^* + RT \sum_i \alpha_{ij} x_i \ln(C_i) = 0 \quad (38)$$

ΔG_A : énergie libre de formation de paires d'ions A avec des groupes ioniques fixes de la REI en J.mol^{-1}

ΔG_B : énergie libre de formation de paires d'ions B avec des groupes ioniques fixes de la REI en J.mol^{-1}

ΔG^* : facteur correspondant à la non-idéalité de la REI en J.mol^{-1}

α_{ij} : coefficient stœchiométrique

Pour définir le facteur de non-idéalité, le modèle des solutions régulières (formation polynomiale) a été validé [Gressier, 2008]. Son point faible correspond au mauvais ajustement au niveau des saturations extrêmes.

Pour aller encore plus loin, une autre méthode est présentée en conclusion par Frédéric Gressier [Gressier, 2008] et reprise par Jan van der Lee [van der Lee, 2009]. Pour bien la comprendre, il faut se rappeler ce que représente la constante d'équilibre. Cette dernière équivaut à la probabilité des réactants de se rencontrer en solution aqueuse. Dans le cadre d'une solution aqueuse, la stœchiométrie de réaction est considérée identique à la stœchiométrie de formation. Pour une réaction en phase résine, les ions ne sont pas libres de bouger mais confinés à une surface à laquelle ils sont attachés. Lorsque la phase résine est loin de la saturation, la probabilité de trouver un site est identique à celle en solution aqueuse. Par contre, lorsque la résine se rapproche de la saturation, certains sites isolés ont du mal à réagir. C'est pourquoi les sites doivent se réarranger pour établir la réaction. Ce phénomène nécessite plus d'énergie et explique donc la diminution de l'affinité. Ce type de non-idéalité est lié à la stœchiométrie de formation. L'effet augmente lorsque les contre-ions à échanger sont multivalents ou de tailles plus importantes que les contre-ions initialement présents. D'après cette étude, le facteur de non-idéalité peut donc être mis en relation avec la stœchiométrie de formation, elle-même liée à la disponibilité des sites.

Les modèles présentés dans cette partie sont thermodynamiquement exacts, universels et abstraits. Ce type de traitement parait supérieur à tous les autres. Cependant, le calcul de la constante d'équilibre et des coefficients d'activités dans la REI nécessite de nombreuses mesures expérimentales du coefficient de sélectivité sous de variables conditions. Il est donc limité pour une application pratique. Autre inconvénient, ces modèles thermodynamiques ne donnent aucune information sur les causes physiques à l'origine du comportement de la REI. Le modèle idéal de l'équilibre réactionnel permettrait de prédire ce dernier à partir de données fondamentales facilement accessibles.

L'ensemble des équations établies dans cette partie repose sur la loi d'action de masse. Cette dernière permet de déterminer la concentration de contre-ions fixés lorsque les systèmes sont à l'équilibre. Dans la partie suivante, la cinétique de l'échange d'ions va être étudiée.

I.5.2 La cinétique physique

La cinétique de l'échange d'ions correspond à l'étude de la vitesse de l'échange d'ions. Le but est de caractériser l'évolution de la composition en phase aqueuse externe en fonction du temps.

Dans un premier temps, la cinétique de l'échange d'ions a été traitée comme s'il s'agissait d'une réaction chimique. C'est-à-dire que la cinétique de l'échange d'ions était traitée comme de la cinétique chimique avec

un ordre fonction des coefficients stœchiométriques définis dans l'équation bilan [Helfferich, 1982]. Par la suite, la cinétique de l'échange d'ions n'a plus été considérée fonction de la « chimie de l'échange d'ions » (cinétique chimique et équilibre thermodynamique) mais fonction de la « physique de l'échange d'ions » (transport jusqu'aux sites d'échanges) [Kunin, 1982]. En effet, dès 1947 (suite à la dé-classification des recherches effectuées dans le cadre du projet Manhattan), Boyd [Boyd et al., 1947] écrit qu'il y a trois potentielles étapes limitantes : le transport dans le fluide, le transport dans la particule, et l'échange d'ions proprement dit au niveau des sites d'échange. La plus lente constitue l'étape limitante. Le fait que la vitesse augmente lorsque la taille de la particule diminue donne lieu à l'évidente conclusion que le transport des espèces plutôt que n'importe quelle réaction chimique contrôle le mécanisme [Helfferich 1982]. La cinétique de l'échange d'ions est donc une cinétique physique puisque concernant uniquement les phénomènes de transport de matière.

Dans une colonne remplie de REI, il est possible de différencier plusieurs zones de transport. Une première zone située à l'extérieur des billes de REI correspond à la phase aqueuse externe. Une seconde zone correspondant à l'intérieur des particules de REI est appelée phase résine. La zone de transfert entre la phase aqueuse externe et la phase résine correspond à une troisième zone. Cette dernière sera explicitée par la suite grâce au modèle de Nernst présenté ci-dessous.

I.5.2.1 Le modèle de Nernst

L'étude des REI en colonne concerne des billes de résines équivalentes à des sphères solides placées au contact d'un liquide agité qui percole au travers de la colonne. Dans ce cas, Nernst propose de rendre compte du transfert de matières entre des surfaces solides et un liquide agité par l'existence d'une couche de liquide liée au solide [Landolt, 1997]. Cette couche statique de solution est plus connue sous le nom de **film de Nernst**. Suivant ce modèle, l'agitation s'amortit à une certaine distance de la surface du solide, distance qui diminue proportionnellement à l'intensité de l'agitation. D'après le modèle de Nernst, le transport dans le film de Nernst est uniquement diffusif. Le postulat de l'existence du film de Nernst ne va pas forcément de pair avec le modèle de Nernst (échange purement diffusif). Par la suite, nous postulerons uniquement l'existence d'un film de Nernst. Ces derniers sont représentés en jaune sur la figure suivante (voir Figure 16).

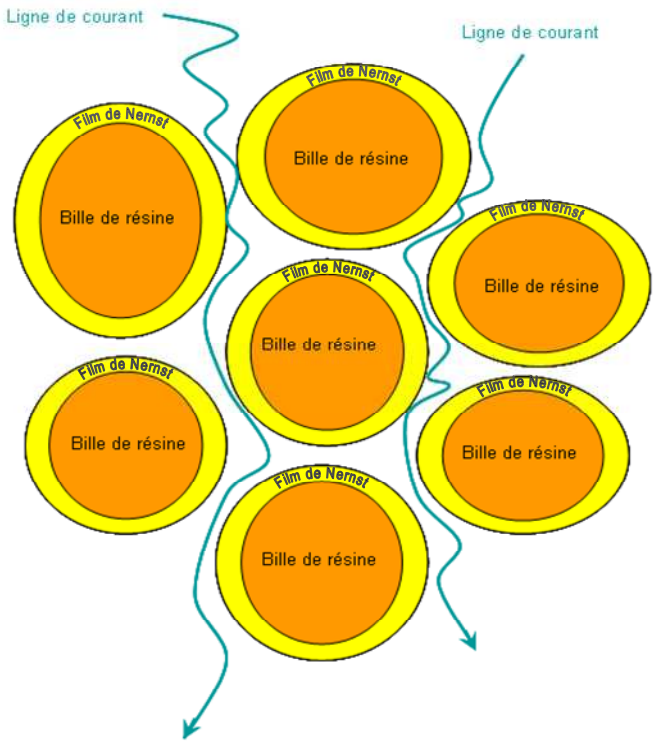


Figure 16 : Représentation schématique d'une colonne remplie de REI avec les lignes de courant (en bleu) qui passent entre les billes de résine (en orange) et de leurs films de Nernst (en jaune)

Le film de Nernst est issu de la chimie-physique et couramment utilisé en génie chimique. Ce modèle permet de localiser la résistance au transfert de masse du côté du fluide au travers d'un film fictif et immobile. L'épaisseur du film de Nernst est inversement proportionnelle au débit de percolation.

Le modèle de Nernst postule l'hypothèse d'un film d'épaisseur constante et indépendante de la substance considérée. Cette hypothèse peut s'avérer injustifiée lorsque des espèces ioniques sont présentes dans le film et que ces dernières présentent des coefficients de diffusion très différents. Dans ce cas, l'équation de Levich dit que l'épaisseur du film est proportionnelle au coefficient de diffusion à la puissance un tiers [Coeuret et Storck, 1984].

Le modèle de Nernst permet donc de déterminer deux zones distinctes dans le fluide : la phase aqueuse externe (légèrement diminuée en volume) et le film de Nernst. La troisième zone correspond à la phase résine. Ces zones sont représentées sur la figure suivante (voir Figure 17).

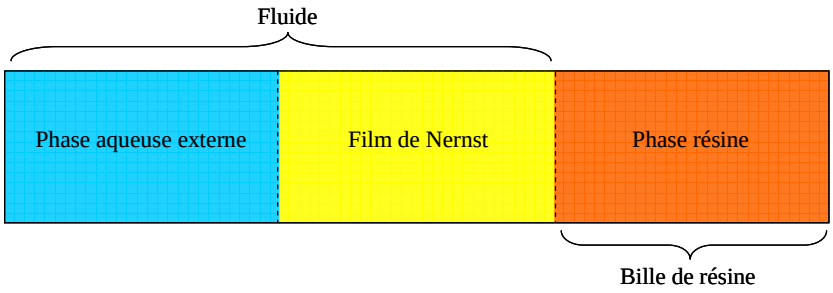


Figure 17 : Représentation schématique des trois zones de transport - la phase aqueuse externe (en bleu), le film de Nernst (en jaune) et la phase résine (en orange)

Afin d'étudier la cinétique physique, il faut déterminer l'étape limitante. La détermination de cette dernière est présentée dans la partie suivante.

I.5.2.2 L'étape limitante

Parmi les trois zones présentées, la vitesse de percolation très importante en conditions CNPE permet immédiatement de négliger le transport dans la phase aqueuse externe située entre les billes de REI. Il reste donc deux zones : le film de Nernst et la phase résine.

L'étape dont la vitesse est la plus lente correspond à l'étape limitante. La vitesse d'échange est fonction de différents facteurs présentés ci-dessous. Cette dépendance (voir Tableau 5) se réfère à une vitesse « relative » plutôt qu'absolue.

Tableau 5 : Dépendance de la vitesse de l'échange d'ions en fonction des conditions expérimentales [Helfferich, 1962]

	Etape limitante	
	Diffusion dans la phase résine	Diffusion dans le film de Nernst
Mobilité des contre-ions : dans la particule dans la phase aqueuse	 Proportionnel à $\overline{D}$ * Pas d'effet	 Pas d'effet Proportionnel à D
Mobilité des co-ions	Pas d'effet	Pas d'effet
Taille des particules de REI	Proportionnel à $1/r_0^2$	Proportionnel à $1/r_0$
CE	Pas d'effet	Proportionnel à $1/X$
Nature des groupes ioniques fixes	Lents quand association des groupes ioniques fixes avec les contre-ions**	Pas d'effet
Degré de réticulation	Diminue quand la réticulation augmente**	Pas d'effet
Sélectivité	Le contre-ion préféré est adsorbé à une vitesse importante et relargué à une vitesse moins importante sauf aux conditions limites	
Concentration dans la phase aqueuse externe	Pas d'effet	Proportionnel à c
Volume de la phase aqueuse externe	Diminue quand le volume de la solution augmente	
Température	Augmente avec la température (6 à 8% par degré centigrade)**	Augmente avec la température (3 à 5% par degré centigrade)**
Agitation de la phase aqueuse externe ou débit	Pas d'effet	Augmente lorsque l'agitation augmente***

*Les cations polyvalents et les anions qui s'associent fortement avec les groupes ioniques fixes sont particulièrement lents.

**Cet effet se reflète dans les coefficients de diffusion.

***L'agitation a une limite d'efficacité hydrodynamique. Au-delà d'une vitesse d'agitation critique, il n'y a plus d'effet sur la cinétique physique de l'échange d'ions.

Qualitativement, les conditions CNPE tendent à augmenter la vitesse dans les billes et à réduire la vitesse dans le film favorisant ainsi le contrôle par la diffusion dans le film de Nernst. En effet, la cinétique de film est favorisée par les conditions suivantes : une faible concentration dans la phase aqueuse externe, une CE importante, une particule de faible diamètre, un faible degré de réticulation, une agitation faible du liquide et une sélectivité importante pour l'ion à échanger [Höll, 2000].

Pour déterminer l'étape limitante empiriquement, il suffit de vérifier si la cinétique est proportionnelle à l'inverse de la taille de la particule (cinétique de film) ou au carré de l'inverse de la taille de la particule (cinétique de particule) [Boyd et al., 1947]. Le test d'interruption est aussi une bonne méthode, il s'agit d'interrompre la réaction d'échange en sortant les billes de résine de la solution durant un certain temps afin que le gradient de concentration dans les billes diminue. Si la vitesse n'est pas affectée, c'est que le gradient dans la particule n'a pas d'influence et que donc la cinétique de film est l'étape limitante.

Théoriquement, cela revient à utiliser le critère de Helfferich. Ce nombre compare les temps de demi-résidence hypothétiques des contre-ions dans un processus de diffusion dans la bille de résine et dans le film de Nernst autour de celle-ci. Le critère de Helfferich a été dérivé pour des volumes de solution infinie, des conversions complètes et des contre-ions de mobilité égale. Il est établi en fonction de coefficient d'interdiffusion que nous définirons par la suite (voir partie I.5.2.3.2.i). L'utilisation du critère de Helfferich (He) permet de confirmer que l'étape prédominante est la diffusion dans le film si ce nombre est supérieur à 1 [Helfferich, 1962] :

$$He = \frac{CE.\overline{D_{AB}}.\delta}{C.D_{AB}.r_p}\left(5 + 2K_{A/B}\right) \qquad (39)$$

He : nombre de Helfferich

$\overline{D_{AB}}$: coefficient d'interdiffusion dans la bille de REI ($m^2.s^{-1}$)

δ : épaisseur du film de Nernst autour de la bille de REI (m)

C : concentration de la solution ($eq.L^{-1}$)

D_{AB} : coefficient d'interdiffusion dans le film de Nernst ($m^2.s^{-1}$)

r_p : rayon de la particule de REI (m)

La diffusion dans la particule prédomine pour des valeurs inférieures à 1. Pour des valeurs proches de l'unité, aucun des deux phénomènes ne domine vraiment. C'est-à-dire que dans ce cas les deux mécanismes (la diffusion dans la particule et dans le film de Nernst) ont une influence sur la cinétique physique. L'application numérique a été réalisée pour une résine cationique type Amberlite IRN97H dans le cas où l'ion à sorber est le nickel avec une concentration représentative de la MAF. Dans des conditions type CNPE ou CNPE reportés à l'échelle laboratoire, le nombre de Helfferich a une valeur supérieure à 1 (voir Annexe 5). Ceci a pour cause la faible concentration de la solution à traiter. Dans ce cas, la vitesse de transport dans le film de Nernst est inférieure à la vitesse de transport dans la particule de REI. Le transport à l'intérieur des particules de REI est donc négligé.

Seul le transport dans la zone film de Nernst sera pris en compte au travers de l'étude de la cinétique de film car il est considéré comme le facteur limitant de la cinétique globale. Par la suite, nous allons présenter l'étude de la cinétique de film.

I.5.2.3 La cinétique de film

D'après le modèle de Nernst, le film est constitué d'une couche d'eau immobile. Le transport des ions est donc réalisé par un mécanisme diffusionnel. La diffusion est le mécanisme par lequel les molécules, les ions, ou les petites particules se mélangent spontanément. Les contaminants présents en solution se déplacent de régions ayant une concentration relativement importante vers des régions de concentrations faibles.

Dans ce cas, l'échange d'ions correspond à une redistribution statistique des ions par diffusion (limitée par la résistance au transfert de masse dans le film de Nernst). Pour caractériser le transport dans le film de Nernst, il faut se rappeler que l'échange d'ions est un procédé stœchiométrique. Chaque contre-ion B qui quitte la REI est donc remplacé par une quantité équivalente du contre-ion A à échanger (présent initialement en phase aqueuse externe). Afin de conserver l'électroneutralité, les flux des deux espèces ioniques à échanger doivent donc être égaux en magnitude. Dans ce cas, l'échange consiste en une interdiffusion d'ions. Dans la partie suivante, le transport dans le film de Nernst sera décrit pour un échange d'isotopes.

I.5.2.3.1 Echange d'isotopes

Le cas le plus simple correspond à un échange d'ions ayant le même coefficient de diffusion et une valence identique. C'est le cas pour un échange d'isotopes dans un système en équilibre sauf pour la distribution de ces isotopes.

I.5.2.3.1.i La première loi de Fick

Dans le cadre d'un échange d'isotopes, les flux sont égaux en magnitude comme sur la figure suivante (voir Figure 18).

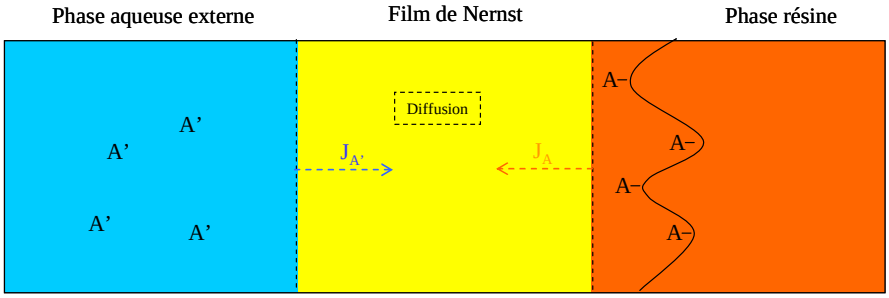


Figure 18 : Transport dans le film de Nernst pour un échange d'isotope A et A'

La première loi de Fick permet d'exprimer le flux diffusif suivant l'équation :

$$\vec{J}_A = D_A \overrightarrow{grad}(c_A) \qquad (40)$$

J_A : Flux de transport de l'espèce A dans le film de Nernst en mol.m^{-2}.s^{-1}

D_A : coefficient de diffusion de A dans le film de Nernst en m^2.s^{-1}

$\overrightarrow{grad}(c_A)$: gradient de concentration de l'espèce A dans le film de Nernst en mol.m^{-4}

La première loi de Fick permet de voir que le flux est proportionnel au gradient de concentration. Lorsque ce dernier diminue, lors de la saturation de la REI par exemple, l'intensité du flux va aussi diminuer.

Le traitement mathématique est simplifié par la non prise en compte des interactions spécifiques, du gonflement (pression et volume) ainsi que de son influence sur la mobilité des contre-ions et de la sélectivité de la REI. De même, les effets liés au gradient de pression et de température ne sont pas pris en compte ainsi que les effets liés à la convection. La REI est considérée comme une phase quasi-homogène dans laquelle, il n'y a pas de gradient. Les billes sont considérées sphériques et de tailles uniformes. Le film est considéré plan car l'épaisseur du film est largement inférieure au diamètre de la particule. L'inter-diffusion est considérée comme quasi-stationnaire car la diffusion dans le film est considérée plus rapide que les changements aux interfaces. Les équations différentielles représentant le transport dans le film sont résolues pour un volume de solution externe infinie.

Dans le cadre d'un échange d'isotopes avec la prise en compte des hypothèses précédentes, la loi de vitesse est proportionnelle à la concentration dans la solution et au coefficient d'interdiffusion dans le film, inversement proportionnelle à l'épaisseur du film, et indépendant de la concentration de charge fixée, du coefficient d'interdiffusion dans la particule et du rayon de la bille [Helfferich, 1962] :

$$U(t) = 1 - \exp\left(-\frac{3D.c}{r_0.\delta.CE}t\right) \qquad (41)$$

Dans le cadre d'un échange d'ions, la loi de vitesse pour un échange d'isotopes (41) peut être utilisée pour obtenir un ordre de grandeur de la vitesse. Ce traitement repose sur le coefficient de diffusion défini dans le cadre de la première loi de Fick. Pour un échange d'isotopes, le coefficient de diffusion est constant. Il s'agit du coefficient du contre-ion A dans le solvant eau. Afin de calculer le flux et de déterminer les profils de concentration, il faut connaître les coefficients de diffusion. Par la suite, différentes formules vont être explicitées.

I.5.2.3.1.ii Le coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion peut être mesuré expérimentalement et correspond au rapport de la vitesse d'un élément par rapport à la vitesse moyenne du solvant. Il est à noter qu'il n'existe pas de théorie précise pour le prédire à priori, particulièrement pour estimer de manière fiable les coefficients de diffusion en milieu liquide [Cussler, 2009]. Le coefficient de diffusion est fonction de la pression, de la température et de la composition du milieu [Coeuret et Storck, 1984]. L'ordre de grandeur de la diffusion en milieu liquide se situe autour de 10^{-9} m^2.s^{-1}.

La base commune pour estimer le coefficient de diffusion en milieu liquide est l'équation de Stockes-Einstein [Taylor et Krishna, 1993] qui est dérivée du gradient de potentiel chimique :

$$D_A^0 = \frac{k_B.T}{6\pi.\mu.r_A} \quad (42)$$

D_A^0 : coefficient de diffusion de A dans une solution infiniment diluée ($m^2.s^{-1}$)

k_B : constante de Boltzman ($J.K^{-1}$)

μ : viscosité dynamique du solvant (Pa.s)

r_A : rayon de la molécule A qui diffuse (m)

Le coefficient de diffusion exprimé par l'équation de Stockes-Einstein est valable pour une espèce B diffusant dans une solution infiniment diluée. Cette formule montre un coefficient de diffusion inversement proportionnel à la viscosité du solvant et au rayon du soluté. Le rayon du soluté doit être au moins cinq fois plus grand que le rayon du solvant pour satisfaire l'hypothèse qui a permis de dériver l'équation de Stockes-Einstein, soit une sphère de soluté rigide dans un milieu continu. Cette équation est donc valable pour un large soluté diffusant au cœur de petites molécules de solvant.

Dans les conditions CNPE, les contre-ions nus présentent des rayons analogues à ceux d'une molécule d'eau. Dans ce cas, l'équation de Stockes-Einstein est invalide. Il est possible de l'étendre en remplaçant le facteur 6 par 4 ou 2 pour de petits solutés [Cussler, 2007]. A noter, la corrélation de Wilke-Chang lorsque les solutés (A) et le solvant (2) ont approximativement la même taille :

$$D_A = \frac{7{,}4.10^{-8}.(\phi \overline{M}_2)^{1/2}.T}{\mu.\overline{V}_A^{0,6}} \quad (43)$$

ϕ : paramètre empirique égale à 2,6 lorsque le solvant est organique

$\overline{M}_2$: poids moléculaire du solvant (Da)

μ : viscosité dynamique du solvant (cPo)

$\overline{V}_A$: volume molaire du soluté ($cm^3.mol^{-1}$)

L'équation de Stockes-Einstein et ses extensions empiriques sont limitées aux solutions à dilution infinie. La question qui se pose immédiatement concerne l'influence du contre-ion B sur le A dans le cadre d'un échange d'ions.

Pour information, le coefficient de diffusion dans une REI n'est pas bien défini (voir Annexe 6).

I.5.2.3.2 Echange d'ions

L'échange étant stœchiométrique alors les gradients de concentrations sont égaux pour des ions de même valence :

$$\overrightarrow{grad}(c_A) = -\overrightarrow{grad}(c_B) \quad (44)$$

Dans le cadre d'un échange d'ions ayant des mobilités différentes, si on applique la première loi de Fick à l'échange en tenant compte de la différence de mobilité ($D_A \neq D_B$) alors l'équation suivante est obtenue :

$$\overrightarrow{J_A} = -D_A \overrightarrow{grad}(c_A) \neq \overrightarrow{J_B} = -D_B \overrightarrow{grad}(c_B) \quad (45)$$

Dans ce cas, les flux ne sont plus égaux en magnitude et il y a création d'un champ électrique et donc non respect de l'électro-neutralité. En effet, lorsque la mobilité des ions est différente, l'ion le plus rapide tend à diffuser le plus rapidement. Il va donc présenter un flux diffusif plus important. Ceci va entraîner une différence entre les flux diffusifs ayant pour conséquence un transfert de charge électrique et donc produire

un champ électrique qui va ralentir l'ion le plus rapide et augmenter la vitesse du plus lent afin que les flux restent égaux en magnitude comme sur la figure suivante (voir Figure 19).

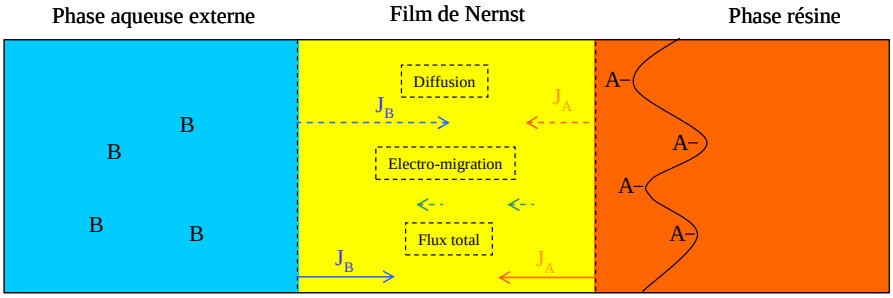


Figure 19 : Transport dans le film de Nernst pour un échange d'ions de A par B

I.5.2.3.2.i La première loi de Fick

Pour des ions de même valence, la démarche de résolution adoptée initialement consistait à continuer d'utiliser la première loi de Fick mais en introduisant un coefficient de diffusion effectif afin de maintenir l'électroneutralité, en l'absence de courant électrique. En effet, lorsque la diffusion d'une espèce est couplée à d'autres phénomènes, le coefficient de diffusion n'est usuellement pas constant. La variation du coefficient de diffusion peut être prise en compte en utilisant un coefficient de diffusion effectif fonction des concentrations des contre-ions. L'échange d'ions correspond dans ce cas à l'interdiffusion des contre-ions selon un coefficient de diffusion effectif fonction de la concentration des espèces [Helfferich 1982] :

$$D = \frac{(c_A + c_B) D_A D_B}{c_A D_A + c_B D_B} \qquad (46)$$

Dans le cas où la concentration d'un élément est très minoritaire ($c_B << c_A$), le coefficient de diffusion effectif peut être considéré comme égal au coefficient de diffusion de l'ion minoritaire.

$$D = D_B \qquad (47)$$

La raison physique est assez simple. La diffusion est un phénomène purement statistique dans lequel aucune force physique n'intervient. La diffusion génère un gradient de potentiel qui doit être compensé par un flux d'électro-migration afin de maintenir l'électroneutralité. Cette force corrective est une véritable force physique, qui agit sur chaque ion, affectant plus fortement les ions majoritairement présents. Dans ce cas, l'espèce présente en minorité contrôle la vitesse d'interdiffusion. Pour les systèmes avec plus que trois contre-ions, le contre-ion présent en minorité contrôle la vitesse de l'échange d'ions, les autres contre-ions voient leurs vitesses moyennées.

I.5.2.3.2.ii L'équation de Nernst-Planck

Dans le cas d'échange d'ions ayant des propriétés différentes (mobilité et valence), les ions (porteurs de charge électrique) vont entrainer la création d'un champ électrique. Leur diffusion génère un gradient de potentiel électronique dont l'action sur les ions doit être prise en compte dans leur équation de mobilité. Le gradient de potentiel est pris en compte dans l'expression du flux électrique.

$$\vec{J_i} = -z_i u_i c_i \overrightarrow{grad}(\varphi) \qquad (48)$$

u_i : mobilité électrochimique de l'espèce i en $m^2.s^{-1}.V^{-1}$

La mobilité électrochimique est reliée au coefficient de diffusion au travers de l'équation de Nernst-Einstein :

$$u_i = \frac{D_i F}{RT} \qquad (49)$$

Le flux global est donc égal au flux diffusif et au flux d'électro-migration suivant l'équation de Nernst-Planck :

$$\overrightarrow{J_i} = -D_i\left[\overrightarrow{grad}(c_i) + z_i\frac{c_i F}{RT}\overrightarrow{grad}(\varphi)\right] \quad (50)$$

L'équation de Nernst-Planck n'est autre qu'un cas limite de l'équation générale de Stefan Maxwell projetée sur l'axe z (voir Annexe 7) où les coefficients d'activité sont pris en compte ainsi que le flux convectif :

$$J_i = c_i v_w - D_i\frac{dc_i}{dz} - c_i D_i\frac{d\ln(\gamma_i)}{dz} - z_i c_i u_i\frac{d\varphi}{dz} \quad (51)$$

L'équation différentielle obtenue à partir du bilan de matières et de l'expression du flux est résolue pour deux cas limites. Les mêmes approximations que pour un échange d'isotopes sont postulées sauf qu'il s'agit d'un échange d'ions. Le flux de co-ions est négligé. Deux solutions analytiques ont été développées pour des cas limites dans le cadre d'échange binaire, la première traite des ions de mobilité différente mais de valence égale, sans sélectivité et avec une solution de volume infini. La deuxième solution prend en compte la sélectivité mais sans prendre en compte les coefficients d'activité en phase résine, une solution de volume infinie, mais pour des ions de même mobilité.

La vitesse de l'échange d'ions est toujours formulée pour des billes sphériques et de taille uniforme. Les lois de vitesse obtenues pour un échange d'isotopes ou d'ions sont fonction des coefficients de diffusion individuels des contre-ions dans la solution aqueuse, de la CE, de la sélectivité, de la taille de la particule et de la taille du film. Les lois de vitesse sont récapitulées dans le tableau suivant (voir Tableau 6) [Helfferich, 1962].

Tableau 6 : Loi de vitesse pour l'échange binaire d'isotopes et d'ions pour un volume de solution externe infini [Helfferich, 1962]

	Loi de vitesse	
	Echange d'isotopes	Echange d'ions
Etape limitante correspondant au film de Nernst :	$U(t) = 1 - \exp\left(-\frac{3D.c}{r_0.\delta.\bar{c}}t\right)$	$U(t) = -\frac{3D_A.c}{r_0.\delta.\bar{c}}t$ *
		$\ln[1-U(t)] + \left(1-\frac{1}{K_{A/B}}\right)U(t) = -\frac{3D.c}{r_0.\delta.\bar{c}.K_{A/B}}t$ **

*Valable uniquement pour l'échange de contre-ion de même valence, pas de sélectivité et pour une solution de volume infinie
**Valable uniquement pour l'échange de contre-ion de même mobilité et pour une solution de volume infinie

En comparant la solution obtenue pour un échange d'isotopes et pour un échange d'ions de mobilité différente, il est possible d'estimer l'influence de la mobilité sur la vitesse de l'échange d'ions. La vitesse de l'échange d'ions est plus importante lorsque l'ion initialement présent dans la REI est le plus lent. En effet, le potentiel de diffusion oriente les co-ions vers le film créant une accumulation de co-ions, ayant pour conséquence l'accentuation du gradient de potentiel et donc de la vitesse. Au contraire, dans le cas où le contre-ion présent dans la REI est le plus lent, le potentiel de diffusion pousse les co-ions hors du film, soit un déplacement de co-ions et donc une diminution du gradient de concentration, la vitesse diminue.

En comparant la solution obtenue pour un échange d'isotopes et pour un échange d'ions en tenant compte de la sélectivité, il est possible d'estimer l'influence de la sélectivité sur la vitesse de l'échange d'ions. Si l'échangeur d'ions a une affinité plus importante pour l'ion initialement en solution (équilibre favorable), la vitesse de l'échange d'ions va augmenter. En effet, lorsque l'ion en solution initialement est préféré, alors la concentration de ce dernier en phase résine est rendue négligeable accentuant ainsi le gradient de concentration. Au contraire, lorsque la REI a une affinité plus importante pour l'ion présent initialement en phase résine (équilibre défavorable), le gradient de concentration dans le film diminue et la vitesse de même. L'effet des affinités relatives (préférences de la REI) est essentiellement le même que dans un système à plusieurs contre-ions, le contre-ion préféré par l'échangeur est adsorbé plus rapidement et relargué plus lentement que ces compétiteurs.

Qualitativement, la vitesse de l'échange d'ions dépend prioritairement : des affinités de l'échangeur et de la mobilité des contre-ions. Si le contre-ion en phase aqueuse externe est préféré par la REI et qu'il est très

mobile, la vitesse de l'échange d'ions sera rapide. Au contraire, si le contre-ion en phase résine est préféré et qu'il est lent alors la vitesse d'échange d'ions sera lente.

L'échange d'ions est un phénomène plus complexe lorsque le traitement est appliqué à plus de deux contre-ions. L'interdépendance des flux ne peut plus être exprimée à l'aide d'un coefficient d'interdiffusion. En principe, ces équations peuvent être résolues numériquement à l'aide d'un ordinateur. La difficulté provient de la résolution des équations de Nernst-Planck pour chaque contre-ion simultanément. Qualitativement, les facteurs les plus influents restent la mobilité relative des contre-ions et leurs affinités relatives pour la REI.

La résolution des équations de Nernst-Planck dans le cadre d'un échange multi-composant a été réalisée par Franzreb, dans un premier temps, pour des contre-ions de valences identiques puis, dans un second temps, des contre-ions de valences différentes [Franzreb et al., 1993]. Les mêmes approximations que précédemment sont posées à l'exception du coefficient de sélectivité qui est pris en compte mais considéré comme constant. Dans le cadre d'un autre travail de Franzreb, la réaction de neutralisation dans le film a été prise en compte pour un échange de deux contre-ions et de deux co-ions de valence arbitraire [Franzreb et al., 1995]. Dans ce cas, les interactions spécifiques, le gonflement de la résine et la variation des coefficients d'activité ne sont pas pris en compte. Le coefficient de sélectivité est considéré constant (voir partie I.5.2.3.1.i).

Dans le cas de contre-ions de valences arbitraires, les profils de concentrations ne sont plus linéaires comme sur la figure suivante (voir Figure 20).

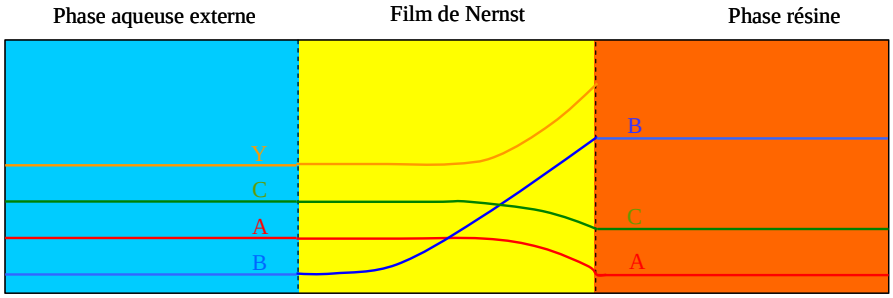


Figure 20 : Représentation schématique des profils de concentration pour des contre-ions de valences différentes (A, B et C) et un co-ion (Y)

Les équations de Nernst-Planck représentent mieux l'échange d'ions en prenant en compte la différence de potentiel créée par les différences de mobilité et de charge entre les ions échangés. En prenant en compte les effets de couplage entre les flux ioniques, la vitesse est modifiée d'un ordre 2 à 3. De même, la prise en compte d'une réaction de neutralisation dans le film peut modifier de plusieurs ordres la vitesse de l'échange d'ions. Dans ce cas, le coefficient d'interdiffusion devient anormalement faible. Les équations de Nernst-Planck sont représentatives pour des solutions diluées ou modérément concentrées, ce qui n'est pas le cas de l'intérieur de la particule de REI. A noter que la résolution de l'équation de Nernst-Planck ne fonctionne pas avec les résines macroporeuses. Un nouveau modèle devrait permettre d'améliorer la prise en compte de la cinétique sans augmenter démesurément la complexité du calcul.

Différents modèles ont été présentés. Ces modèles avaient en commun d'être fondamentaux, c'est-à-dire qu'ils essayent d'être les plus précis possibles en tenant compte du plus de phénomènes. Dans un premier temps, seule la diffusion a été prise en compte, au travers de l'utilisation de la première loi de Fick. Cette hypothèse ne fonctionne que dans le cadre d'un échange isotopique. Par la suite, si les ions n'ont pas la même mobilité mais des valences identiques, il est possible d'utiliser un coefficient d'interdiffusion. Il est aussi possible de prendre en compte le gradient de potentiel en utilisant l'équation de Nernst-Planck. Il est difficile d'obtenir une solution analytique représentative pour des ions de valence et de mobilité différente sauf en utilisant la résolution des équations de Nernst-Planck par Franzreb [Franzreb et al, 1993. Cette résolution utilise aussi des données empiriques pour estimer l'épaisseur du film de Nernst.

Globalement, la modélisation du transport dans le film de Nernst traitant les phénomènes diffusif et migratoire (en tenant compte d'un certains nombres d'approximation) est le modèle le plus général et fondamental à notre disposition. Son traitement mathématique est assez complexe dans le cadre d'un échange

multi-composant avec des ions de valence et de mobilité différente. Dans la partie suivante, un autre modèle sera présenté et il repose sur les coefficients de transfert de masse (MTC).

I.5.2.3.2.iii Le coefficient de transfert de masse

Le coefficient de transfert de masse (MTC) est un paramètre global prenant en compte le transport et la réaction, ce qui le différencie de modèles fondamentaux permettant de traiter séparément les effets liés au transport, des effets liés à la réaction. Ce postulat s'adapte aux conditions CNPE où les effets liés à la réaction peuvent être négligés lorsque l'équilibre est favorable et que la REI est loin de la saturation. Les MTC deviennent inutiles lorsque le système est régi par des changements liés à la chimie, par exemple lorsque le seuil de saturation est atteint.

La modélisation par les MTC est souvent utilisée pour caractériser les transferts de matières au travers d'une interface, que nous approximerons comme correspondante au film de Nernst (voir Figure 21). L'utilisation des MTC revient en simplifiant à utiliser la première loi de Fick en prenant en compte l'épaisseur du film de manière implicite dans le MTC. L'utilisation des MTC requiert de considérer les changements de concentration limités à une petite partie du système : les limites de l'interface. Pour cela, il faut assumer que la solution est parfaitement mélangée à l'écart de cette interface. Cette hypothèse est justifiée dans la solution aqueuse externe où chaque concentration est constamment nivelée grâce à l'agitation, mais elle est moins adaptée à la phase résine surtout lorsque la saturation est proche.

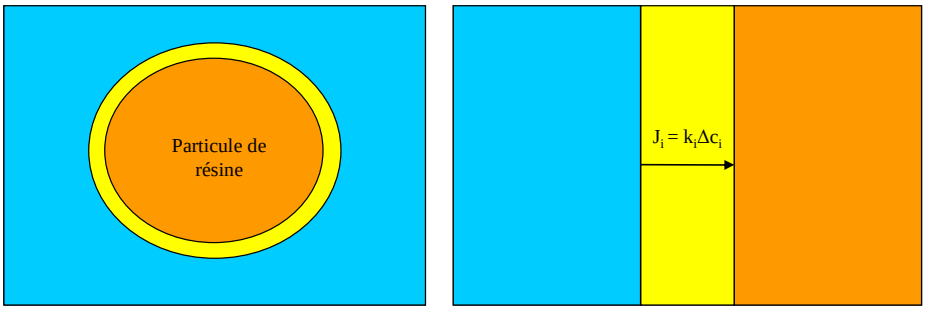


Figure 21 : Représentation schématique du flux d'espèces i (J_i) dans le film de Nernst caractérisé par un coefficient de transfert de masse (k_i) et une différence de concentration (Δc_i)

Le coefficient de transfert de masse est désigné par le coefficient multiplicatif k_i. La signification physique du coefficient de transfert de masse est assez simple. C'est la constante de vitesse de transfert d'une espèce au niveau de l'interface vers la phase aqueuse externe. Il a la dimension d'une vitesse et dépend de la nature de l'ion considéré. Le coefficient de transfert de masse est utilisé pour relier la vitesse à des propriétés physiques du système. Ce concept postule que le MTC est directement proportionnel à la différence de concentration :

$$J_i = k_i \Delta c_i \qquad (52)$$

L'équation précédente permet de donner un sens pratique au MTC. La force du flux est fonction de l'éloignement de la saturation selon une force conductrice linéaire fonction d'une différence de concentration. Une importante valeur de MTC implique un transfert rapide. Au contraire, lorsque la valeur du MTC est faible, le transfert est lent. Lorsque la différence de concentration double, alors le flux va doubler. Cette expression suggère aussi que si l'aire interfaciale double alors la quantité totale transférée doublera sans que le flux soit affecté. Cette équation suggère une vision simple autour d'une constante globale : le MTC. Cette simplicité doit cependant être nuancée par certaines remarques.

Tout d'abord, le MTC est un concept ambigu de par sa définition. En effet, lorsque le MTC est comparé aux autres constantes de vitesse, il montre un curieux contraste (voir Tableau 7). Par définition, il peut être assimilé à la diffusion dans le film de Nernst. En cela, il est donc comparable au coefficient de diffusion. Il n'a pourtant pas la même dimension que ce dernier. Le MTC implique une différence de concentration. C'est pourquoi, il a la dimension d'une constante de vitesse comme pour représenter la constante de vitesse d'une réaction chimique à l'interface sauf que dans le cadre du MTC, il s'agit d'une réaction physique à l'interface.

Tableau 7 : MTC comparés avec d'autres constantes de transport [Cussler, 2009]

Effet	Equation basique	Force	Coefficient	Unité du coefficient
Transfert de masse	$J_1=k_1\Delta c_1$	Différence de concentration	Les MTC sont fonction du débit.	k_1 en $m.s^{-1}$
Diffusion	$J_1=-D_1.grad(c_1)$	Gradient de concentration	Le coefficient de diffusion est une propriété physique.	D_1 en $m^2.s^{-1}$
Réaction chimique homogène	$r_1=k_1c_1$	Concentration	La constante de vitesse est une propriété chimique.	k_1 en s^{-1}
Réaction chimique hétérogène	$r_1=k_1c_1$	Concentration	La constante de vitesse est une propriété de la chimie de surface.	k_1 en $m.s^{-1}$

De plus, le MTC est défini comme un paramètre global. Pourtant, il repose sur une différence de concentration locale et concerne donc une position particulière dans la colonne. Par définition, le coefficient de transfert de masse est local. Pour obtenir un coefficient de transfert de masse global, il faut donc intégrer l'ensemble des coefficients de transfert de masse locaux. Le coefficient de transfert de masse local est donc une variable à laquelle correspondrait une constante : le coefficient de transfert de masse « moyen ». Cette dernière serait représentative d'une fonction lissante sous la condition que la distribution soit considérée macroscopiquement uniforme et reposant sur un système de couches nombreuses et identiques. Ce traitement mathématique est présenté dans la partie suivante (voir II.4.1). Enfin, la dernière source d'ambigüité provient de l'utilisation et de la définition de l'aire interfaciale qui sera détaillée dans la partie suivante (voir II.4.1).

Parfois jugée approximative, l'approche par les MTC repose sur une description simplifiée du système pouvant donner naissance à des ambiguïtés (comme nous l'avons vu précédemment). Il s'agit d'une approche adaptée aux problèmes pratiques où le but est de prédire à partir d'une expérience, le comportement d'expériences similaires. Pour ces raisons, c'est un paramètre fréquemment utilisé en ingénierie où il peut être calculé à partir du nombre de Sherwood :

$$Sh \equiv \frac{k_i d_p}{D_i} \qquad (53)$$

Le nombre de Sherwood représente une mesure de l'éloignement à la diffusion dans ce système ou encore de l'importance du transfert relatif par convection par rapport au transfert par diffusion [Lieto, 2004]. Il peut être obtenu à l'aide de corrélation empirique permettant de donner l'ordre de grandeur du MTC : $2{,}7.10^{-5}$ $m.s^{-1}$ (voir Annexe 8).

Dans le cadre de l'étude des REI, les mesures expérimentales limitées nous dictent l'utilisation d'une approche plus approximative mais aussi plus phénoménologique tels que les MTC. En effet, il est difficile de caractériser l'évolution de la concentration en phase REI et encore plus dans le film de Nernst. L'utilisation des MTC est donc basée sur des arguments empiriques.

Ce dernier dépend des conditions expérimentales dans lesquelles il est mesuré. Pour les mesures, il faudra donc se placer dans des conditions représentatives d'un CNPE. Les MTC nous permettrons d'analyser les résultats expérimentaux présentés par la suite (voir Chapitre III.). De nombreuses corrélations ont été mises au point pour les décrire [Chowdiah et al., 2003] dont la plus adaptée au domaine de l'ultra-épuration de l'eau est la relation de Dwivedi & Upadhyay [Dwivedi et Upadhyay, 1977].

Une étude théorique des coefficients de transfert de masse va être présentée par la suite, elle permettra d'améliorer notre compréhension, d'observer des tendances et de réaliser certaines extrapolations. L'étude théorique ne peut cependant pas remplacer l'étude expérimentale. De même, les corrélations devront être validées expérimentalement.

Dans le cadre de leurs utilisations en CNPE, les REI sont placées dans des bidons au travers desquels le fluide percole selon un sens descendant. L'échange d'ions dans ces conditions particulières est dit « en colonne ». Dans la partie suivante, nous présenterons une étude de la cinétique en colonne en présentant l'influence de l'équilibre réactionnel et de la cinétique physique dans ce contexte particulier.

I.5.3 La cinétique en colonne

Les conditions CNPE, avec un fluide qui percole au travers d'une colonne, permettent de traiter le fluide en continu. Ce choix est très adapté aux CNPE pour deux raisons. D'une part, la décontamination des eaux de CNPE doit pouvoir être réalisée en continu, notamment au niveau du circuit primaire (voir I.3.2). D'autre part, le procédé en colonne est très adapté pour éliminer les contaminants d'une solution, car la solution est en contact répétée avec des couches de REI intactes. Dans ce cas, le procédé peut être assimilé à une série de réacteurs successifs.

L'étude de la cinétique en colonne a pour but de déterminer la composition de l'effluent en sortie de colonne et l'évolution de cette composition. L'étude de la cinétique en colonne est particulièrement complexe. Dans la partie suivante, les représentations et les paramètres utilisés pour décrire la cinétique en colonne seront donc explicités. Les facteurs prépondérants sur la cinétique en colonne pourront ainsi être présentés.

I.5.3.1 Représentation de la cinétique en colonne

En colonne, la saturation des sites actifs a lieu selon un front de saturation qui s'étend progressivement dans le sens du flux. Ce front de saturation est directement corrélable avec l'épuisement de la solution à traiter. La performance d'une colonne remplie de REI ainsi que le profil de concentration axial (isochrone de concentration) du contre-ion à échanger sont représentés sur la figure suivante (voir Figure 22).

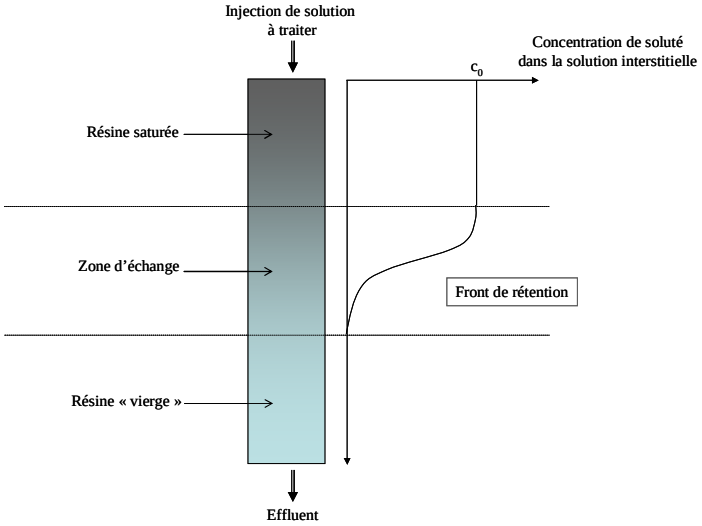


Figure 22 : Schéma représentatif du front de saturation dans une colonne de REI avec une percolation descendante

La solution d'alimentation contenant le contre-ion B va percoler au travers d'une REI initialement sous forme A. Dans un premier temps, les particules de REI au début de la colonne vont échanger leurs contre-ions A par des contre-ions B. L'alimentation étant continue, les premières couches sont constamment exposées à la solution d'alimentation. Ces couches vont être entièrement converties sous forme B créant une zone de résine saturée. La zone d'échange va être transférée le long de la colonne jusqu'à ce qu'elle atteigne la fin de la colonne. Ce moment correspond au seuil de saturation et permet d'estimer la capacité utile qui est inférieure à la CE car la dernière zone n'est pas complètement convertie.

Pour représenter les effets de la cinétique en colonne, il est possible de tracer la courbe de saturation (aussi appelée isoplane de concentration) qui donne la concentration en sortie de colonne en fonction du temps (voir Figure 23). Cette dernière est facile d'accès expérimentalement puisqu'il suffit de mesurer la concentration en sortie de colonne en fonction du temps. Dans un cas idéal, la concentration en sortie de colonne serait nulle jusqu'à ce que la saturation de la REI soit atteinte, ce qui correspond à la capacité d'échange totale. Dans la réalité, des fuites ioniques sont observées. Une fuite ionique correspond à une teneur dans le liquide traité de contre-ions non retenus par la REI. La fuite ionique peut avoir lieu à l'équilibre. Dans ce cas, elle apparaît lorsque la REI atteint le seuil de saturation et dépend de l'équilibre réactionnel. La **fuite ionique à l'équilibre** est minimum et dépend de la composition en phase résine mais en pratique elle est augmentée par les phénomènes de cinétique. Ces derniers entrainent une **fuite ionique**

cinétique certainement due aux effets de la cinétique physique. Ces caractéristiques particulières seront traitées quantitativement dans le chapitre suivant (voir Chapitre II.). Dans ce cas, la fuite est présente en début d'expérience et son importance est fonction de la vitesse de percolation. Les opérateurs arrêtent la percolation lorsque la fuite ionique en sortie de colonne atteint 1% de la concentration initiale de l'eau à traiter. Il s'agit de la **fuite ionique maximale admissible** qui correspond au point de percement. Ce dernier permet d'estimer la capacité utile qui est toujours inférieure à la capacité totale. La capacité totale n'est jamais atteinte dans la pratique car le processus d'échange d'ions est incomplet à cause des fuites ioniques. La capacité utile dépend de la fuite ionique maximale admissible, de la nature du procédé et des conditions opératoires.

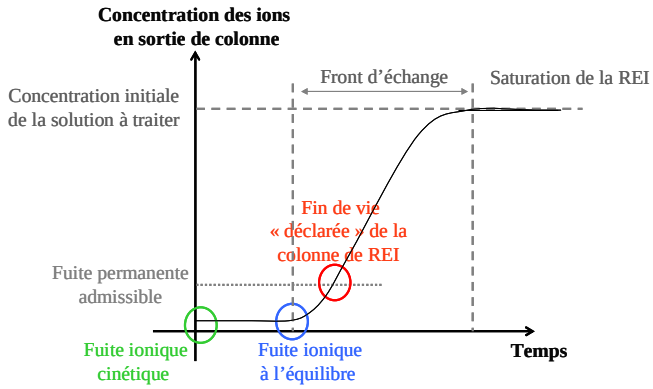


Figure 23 : Evolution de la concentration en sortie de colonne en fonction du temps

Le degré d'utilisation est un paramètre important pour déterminer la rentabilité du procédé en colonne. Le degré d'utilisation correspond à la fraction de résine effectivement utilisée. Il est obtenu grâce au ratio de la capacité utile sur la capacité totale. Un degré d'utilisation important correspond à une efficacité importante impliquant une zone d'échange étroite.

L'efficacité du procédé en colonne est fonction de nombreux facteurs. Il s'agit des propriétés de la REI (forme ionique, CE, préférences de la REI …), de la composition de la solution à traiter (concentration et type d'ions) et des conditions opératoires (hauteur de lit, débit, température…). Parmi ces derniers, certains ont plus d'influence que d'autres, comme nous le verrons par la suite.

I.5.3.2 Facteurs prépondérant pour la cinétique en colonne

La cinétique en colonne est influencée par l'équilibre réactionnel, la cinétique physique et les conditions opératoires. Les facteurs prépondérants sont présentés dans la partie suivante d'un point de vue qualitatif. Des résultats liés à ces facteurs et à d'autres seront présentés d'un point de vue quantitatif dans le chapitre suivant (voir Chapitre II.) où des solutions analytiques seront développées.

I.1.1.1.1.i Influence de l'équilibre réactionnel

L'équilibre est favorisé lorsque l'affinité de la REI pour le contre-ion à échanger est plus importante que pour celui qu'elle porte ($K_{A/B}>1$). Le front de permutation est dit stationnaire. Les courbes de répartition permettent de voir l'influence de l'affinité sur les profils de concentration dans la colonne à l'équilibre réactionnel (voir Figure 24). Dans ce cas, ces dernières présentent une allure invariable avec un étalement constant. Ce dernier est atteint d'autant plus rapidement (peu de couches nécessaires pour atteindre l'état stationnaire) et la frontière est d'autant plus nette que l'affinité de la REI est importante pour les contre-ions dans la solution à traiter. Au contraire, lorsque l'équilibre est défavorisé ($K_{A/B}<1$), le front de permutation est dit non stationnaire. Dans ce cas, les courbes de répartition s'étalent progressivement le long de la colonne. La frontière est d'autant plus diffuse que l'affinité de la REI est importante pour l'ion qu'elle porte initialement. Les courbes de répartition sont difficiles d'accès expérimentalement, il faudrait mesurer les concentrations en phase aqueuse le long de la colonne. L'évolution des courbes de répartition en fonction de l'affinité de la REI pour un échange de A par B est présentée ci-dessous :

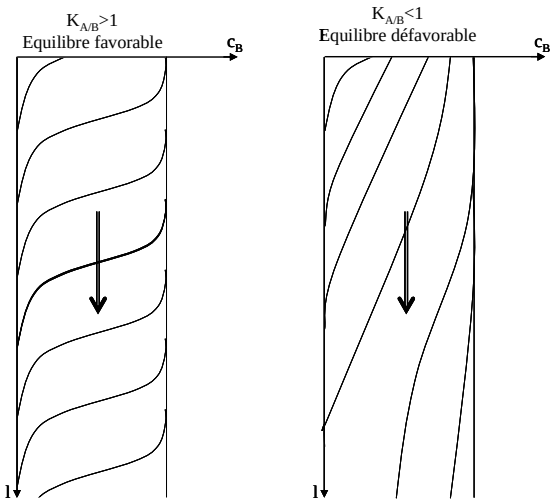


Figure 24 : Schéma représentatif des courbes de répartition dans le cas d'une affinité importante (équilibre favorable : $K_{A/B}>1$) ou inversement (équilibre défavorable : $K_{A/B}>1$)

En vue d'éliminer certains contaminants présents dans le fluide, il faut que ces derniers présentent une plus grande affinité avec la REI que les contre-ions présents initialement en phase résine. Généralement en condition CNPE, l'équilibre est favorisé ($K_{A/B}>1$). Dans ce cas, les fronts de la courbe de saturation sont dits compressifs. La capacité utile de la REI est plus importante lorsque l'équilibre est favorisé et donc le degré d'utilisation. Dans le cas contraire, les fronts auraient été dits dispersifs.

La distribution entre la phase mobile (fluide) et la phase stationnaire (les billes de résine) est exprimée au travers du coefficient de partage (voir I.5.1). Lorsque l'équilibre est favorisé, le K_d augmente. Dans ce cas, la vitesse d'écoulement (qui est fonction du débit) diminue. Lorsqu'il y a un échange, l'écoulement est ralenti. Le retard est plus fort quand la fraction dans la phase stationnaire est plus importante. Cet effet est à l'origine de la netteté de la frontière.

Pour ces deux raisons, l'équilibre réactionnel augmente l'efficacité lorsque le contre-ion présent en phase aqueuse est préféré par la REI.

I.1.1.1.1.ii Influence de la cinétique physique

Pour diminuer les effets de cinétique physique, il faut augmenter le temps de contact. En effet, le temps de contact est souvent insuffisant pour atteindre l'équilibre local car l'échange d'ions n'est pas assez rapide pour suivre le rythme imposé par la vitesse d'écoulement. Pour augmenter les temps de contact, il faudrait augmenter la vitesse d'échange (directement relié à la cinétique physique) et/ou diminuer la vitesse d'écoulement.

Dans les conditions CNPE où l'équilibre est favorable, la frontière est nette. Une frontière nette est facilement affectée par la vitesse d'échange. Pour augmenter la vitesse d'échange, il faut que le contre-ion initialement en solution soit le plus rapide. Dans le cadre d'une cinétique de film (étape limitante correspondant au transport dans le film de Nernst), il est aussi possible d'augmenter la température mais cette dernière entraine une diminution de la sélectivité. L'augmentation de la vitesse d'échange n'a pas d'effet si l'état stationnaire est atteint.

La diminution de la vitesse d'écoulement a un effet limité lorsque l'étape limitante correspond à la cinétique de transport dans le film.

I.1.1.1.1.iii Influence des conditions opératoires

Une augmentation de la longueur de la colonne (pour un diamètre constant) augmente l'efficacité du procédé. Si l'équilibre est favorable, l'augmentation de la colonne va améliorer d'un facteur identique l'atteinte de l'état stationnaire ainsi que les capacités utile et d'échange. Au-delà d'une certaine limite, il n'y a plus d'effet. De plus, une résistance au débit (entrainée par la perte de charge) peut apparaitre à cause de l'augmentation de la hauteur de la résine (voir I.4.3.2.4).

Le ratio longueur sur diamètre lorsqu'il est important (en gardant un volume de lit et un débit constants) entraine une augmentation du degré d'utilisation. Cet effet est observé seulement si l'équilibre est favorable. D'autres effets peuvent cependant apparaitre tels que des effets de perte de charge, la création de canaux ou d'un chemin préférentiel, une mauvaise distribution des débits à cause des effets de bord.

La netteté de la frontière peut être affectée par des irrégularités dans le tassage entrainant la création de canaux ou d'un chemin préférentiel. Il faut vérifier que le lit est uniformément tassé et que les billes sont de taille et de forme uniformes.

Les résultats de cette présentation de la cinétique en colonne sont purement qualitatifs et montrent que l'efficacité du procédé en colonne dépend fortement de la sélectivité, de la température et de la longueur (et du ratio) de la colonne. Si ces trois paramètres augmentent alors l'efficacité augmente.

De nombreux modèles ont été présentés dans le cadre des propriétés particulières des REI. L'équilibre réactionnel peut être prédit à l'aide de modèles physiques et thermodynamiques. La cinétique physique correspond à l'étude du transport dans le film de Nernst. Ce dernier peut être décrit à l'aide de la première loi de Fick, de l'équation de Nernst Planck et des MTC. La cinétique en colonne a été traitée qualitativement démontrant l'influence de l'équilibre réactionnel et de la cinétique physique. Dans la partie suivante, la cinétique physique sera traitée d'un point de vue quantitatif. Cette approche du transport et de l'échange d'ions en milieu poreux sera abordée analytiquement et numériquement. Dans ce cadre, certains des modèles présentés précédemment seront utilisés. Le traitement mathématique de la cinétique en colonne sera présenté en partant de cas particulier jusqu'à atteindre la solution la plus générale possible.

I.6. Synthèse

L'objectif de cette partie était de définir le contexte général et les principes physico-chimiques utiles pour notre étude. Les CNPE comme beaucoup d'autres installations industrielles utilisent l'eau comme vecteur d'énergie. En effet, l'énergie nécessaire à l'eau pour passer de l'état liquide à l'état gazeux (la chaleur latente de vaporisation) est très importante. L'eau est également un solvant presque universel. Ceci a pour conséquence la solubilisation facilitée de nombreux contaminants. Ces derniers peuvent être éliminés par différentes techniques jusqu'à obtenir une eau dite « ultra-pure ».

C'est cette eau ultra-pure que l'on retrouve dans les CNPE, à laquelle sont incorporés certains additifs spécifiques. Pour le circuit primaire, il s'agit principalement d'eau en présence de lithium et de bore. Le circuit primaire contient de l'eau à une température comprise entre 280 et 320 °C, maintenue à une pression de 155 bar. Les matériaux constitutifs du circuit primaire sont choisis pour leur tenue mais aussi pour leurs capacités de moindre corrosion. Cependant, les conditions sont telles que des produits de corrosion sont malgré tout émis. Parmi ces produits de corrosion, une partie va s'activer en passant à proximité du cœur et se transmuter en produits d'activation. C'est pourquoi une partie de l'eau du circuit primaire est prélevée en continu afin de maintenir les qualités physico-chimiques du fluide primaire et garantir la sécurité du personnel. Cette eau est dirigée vers le circuit de contrôle chimique et volumétrique (RCV). D'autres circuits de traitement traitent l'eau du primaire : le circuit de traitement des effluents primaires (TEP), le circuit de traitement et de refroidissement de l'eau des piscines (PTR), le circuit de traitement des effluents usés (TEU). D'autres circuits de traitement dédiés au circuit secondaire existent : le circuit de purges des générateurs de vapeur (APG), le circuit d'eau stator (GST) et la station mobile d'épuration (SME).

Les circuits de traitement utilisent des filtres pour retenir les particules mais aussi des déminéraliseurs constitués de REI. Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui présente la propriété de pouvoir échanger les ions qu'il contient avec ceux présents en solution de manière équivalente en termes de charge. Il s'agit d'un procédé réversible. L'échangeur d'ions est une sorte de macromolécule qui présente un squelette porteur de nombreuses charges de même signe compensées par des ions libres appelés contre-ions. L'échangeur d'ions peut être considéré comme une éponge qui gonflerait suite à l'entrée de solution aqueuse. Dans le cadre du modèle de l'éponge, la réaction de l'échange d'ions peut-être considérée comme fonction du

gonflement. Suivant le modèle de l'éponge, la variation d'énergie libre peut être exprimée en fonction de la variation d'énergie libre de gonflement. Le modèle de l'éponge ne prend pas en compte un autre facteur important : les forces d'interactions électrostatiques. Dans les CNPE, les échangeurs d'ions sont des résines.

Les REI sont constituées d'un squelette polystyrène réticulé présentant des groupements fonctionnels. Les résines utilisées en CNPE sont dites fortes car leurs groupes fonctionnels sont totalement ionisés en présence d'eau. Les résines cationiques présentent des groupes fonctionnels sulfonates associés à des protons (possible forme lithium). Les résines anioniques sont constituées d'amines quaternaires associées à des hydroxydes (possible forme borate). Les REI ont une forme sphérique et présentent une répartition uniforme. Les billes sont plus ou moins réticulées. Elles présentent des espaces interstitiels qui peuvent s'agrandir à cause du gonflement dû à la déformation du squelette en fonction de l'eau retenue et des solutés non électrolytes qui pénètrent par simple osmose. L'échange d'ions va aussi entrainer un possible gonflement ou un rétrécissement en fonction de la sphère d'hydratation autour des ions échangés. Le nombre de groupes fonctionnels ionisés pour une certaine quantité de matière correspond à la CE. La CE permet d'établir le nombre d'ions qui peuvent être échangés. L'ensemble de ces propriétés est maintenu pendant une période importante. Des dégradations peuvent cependant affecter le squelette et/ou les groupes fonctionnels portés par la résine. Leurs origines peuvent être mécaniques, thermiques, chimiques et radiochimiques.

Pour caractériser l'échange d'ions, nous avons étudié l'équilibre réactionnel. L'équilibre réactionnel est pris en compte au travers de la constante d'équilibre. Cette dernière n'est pas facile à obtenir car les coefficients d'activité en phase résine ne sont pas bien définis comme peuvent l'être les coefficients d'activité en solution aqueuse. Le coefficient de sélectivité corrigé (fonction des concentrations en phase résine et des activités en phase aqueuse) est donc utilisé pour caractériser l'équilibre. Ce dernier varie en fonction de la saturation en phase résine et il est caractéristique des affinités de la REI. En effet, la REI présente des affinités en fonction de facteurs physiques. Pour prédire l'équilibre réactionnel de l'échange d'ions, des modèles physiques issus de la prise en compte de certaines propriétés physiques des REI ont été présentés. Ces modèles physiques sont intéressants d'un point de vue pratique pour mieux comprendre la sélectivité mais ils ont l'inconvénient d'être trop spécifiques. D'autres modèles tels que les modèles thermodynamiques plus généralistes ont donc été explicités. Le modèle des solutions solides qui permet de définir une constante rationnelle a été présenté en utilisant le formalisme de Vanselow. Ce dernier permet d'obtenir la constante d'équilibre en intégrant le coefficient de sélectivité corrigé en fonction de la saturation en phase résine. Les coefficients d'activité en phase résine peuvent ainsi être calculés grâce au modèle des solutions régulières en utilisant un facteur de non-idéalité dans l'expression de l'énergie libre de Gibbs en excès. Les constantes de sélectivité utilisées tout au long de ce manuscrit ont été obtenues dans le cadre du formalisme de Vanselow.

La cinétique de l'échange d'ions a aussi été étudiée en vue d'établir l'évolution de la composition en phase aqueuse externe. A l'aide du modèle de Nernst, le postulat de la présence d'une couche d'eau immobile autour des billes de REI a été posé. A l'aide du critère de Helfferich, il a été démontré que l'étape limitante correspond au transport dans le film de Nernst. La cinétique dans le film a été étudiée pour un échange d'isotopes à l'aide de la première loi de Fick dans un cadre où seule la diffusion est prise en compte et où le coefficient de diffusion prend une place particulièrement importante. Dans le cadre d'un échange d'ions de mobilité différente (mais de même valence), il est possible d'établir un coefficient d'interdiffusion. Pour un échange d'ions de propriétés différentes, il est possible d'utiliser l'équation de Nernst-Planck qui prend en compte la diffusion et l'électro-migration. Enfin pour terminer, les coefficients de transfert de masse qui traitent l'ensemble des phénomènes et représentent la vitesse de transfert, ont été présentés. Ces derniers seront utiles par la suite pour présenter et interpréter les résultats expérimentaux. La cinétique en colonne a été traitée qualitativement en montrant l'influence de l'équilibre réactionnel, de la cinétique physique et de la hauteur de la colonne.

L'échange d'ions est très adapté aux CNPE. En effet, au-delà du fait que les REI retiennent les impuretés du circuit et qu'elles sont très résistantes, elles permettent aussi de maintenir et de faire varier le conditionnement du liquide des circuits de CNPE. L'étude de leurs propriétés générales permet de voir qu'elles ont un comportement complexe en tant que structure. L'étude de leurs propriétés particulières permet de comprendre que l'échange d'ions est lui-même soumis à des règles particulières et que les modèles pour le prédire traitent soit l'équilibre réactionnel, soit le transport dans le film de Nernst. La cinétique en colonne sera traitée quantitativement dans la partie suivante. L'approche mathématique sera à la fois analytique et numérique. Des cas particuliers seront présentés en vue d'établir la solution la plus générale possible.

Chapitre II. Présentation de solutions analytiques et numériques du transport et de l'échange d'ions

Le but de ce chapitre est de présenter une étude sur la compréhension et la prédiction du comportement d'une colonne remplie de REI. Les différents points développés par la suite ont pour but de mieux appréhender le fonctionnement du transport et de l'échange d'ions en milieu poreux ainsi que de présenter des modèles qui permettent de prévoir le comportement des solutés en phase résine.

Dans une première partie, les différents types de transport seront définis afin d'exprimer l'équation générale du transport en milieu poreux. Cette dernière pourra alors être utilisée pour modéliser le transport dans les différentes zones de la colonne.

Dans une deuxième partie, l'équation du transport est employée pour modéliser la migration d'un traceur afin de s'affranchir du facteur lié à la réaction d'échange dans une colonne remplie de REI. Pour cela, l'équation du transport est appliquée au transport dans la zone entre les billes de résine puis dans la zone correspondant aux films de Nernst.

Dans une troisième partie, le transport d'un réactif à l'équilibre afin de ne tenir compte dans la réaction d'échange que du facteur thermodynamique (prépondérant vis-à-vis de la cinétique chimique) va être modélisé dans les deux zones de transport.

Dans une quatrième partie, le transport d'un réactif à l'équilibre va être étudié mais en tenant du facteur de la limitation par transfert de masse.

Forts de la compréhension globale du transport de solutés réactifs dans chaque zone, de l'influence du facteur thermodynamique lié à la réaction d'échange et de la limitation par transfert de masse, le logiciel OPTIPUR sera présenté dans la dernière partie.

II.1. Généralités sur le transport

Dans cette partie, nous allons expliciter les trois principaux mécanismes à l'origine de la migration des éléments en solution. Ces derniers peuvent être transportés par convection, diffusion et dispersion. Ces trois mécanismes vont être définis et les équations correspondantes seront exprimées. Le but de cette partie est de pouvoir établir l'équation générale du transport dans le cadre d'un milieu poreux.

II.1.1 Transport convectif

Le transport de type convectif peut être schématisé par des particules dans une section de tuyau (correspondant à une certaine concentration) qui avance avec une certaine vitesse (Figure 25).

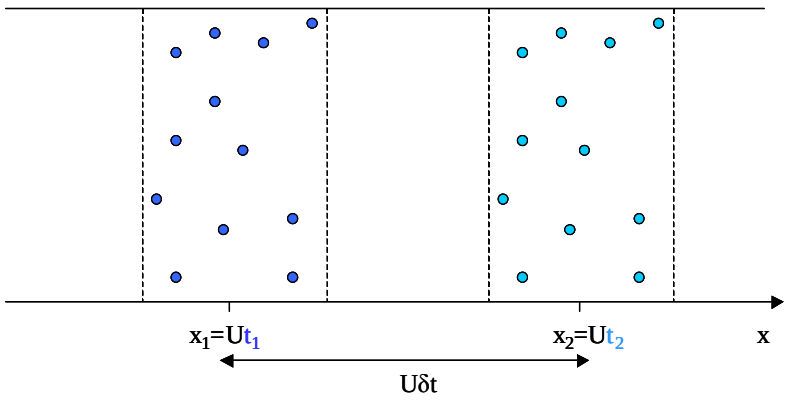


Figure 25 : Schéma représentatif du flux convectif en fonction du temps

Le flux convectif est égal au produit de la concentration par la vitesse. Le flux suit une certaine direction d'où l'écriture sous forme de vecteur.

$$\vec{J}_{convectif} = c\vec{U} \qquad (54)$$

$J_{convectif}$: flux convectif en mol.m^{-2}.s^{-1}

c : concentration en mol.m^{-3}

U : vitesse en m.s^{-1}

II.1.2 Transport diffusif

Le transport peut aussi être de type diffusif. Dans ce cas, il est représenté par le déploiement d'un composé constitué de particules dans un volume (Figure 26).

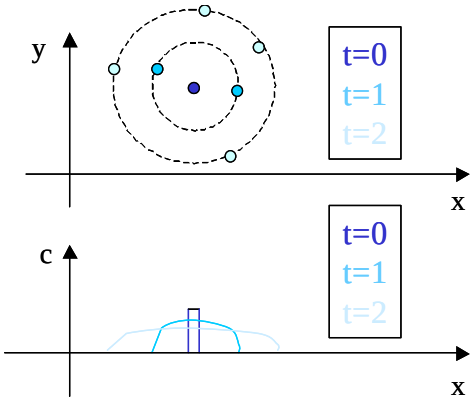


Figure 26 : Schéma représentatif du transport diffusif en fonction du temps

Dans ce cas, il est défini par la première loi de Fick selon l'équation suivante :

$$\vec{J}_{diffusif} = -D_e \vec{\text{grad}}c \qquad (55)$$

D_e : coefficient de diffusion moléculaire en m^2.s^{-1}

$\vec{\text{grad}}c$: gradient de concentration en mol.m^{-4}

II.1.3 Transport dispersif

Le transport peut être de type dispersif. Contrairement à la diffusion, il faut nécessairement un mouvement du fluide, caractérisé par une vitesse, pour avoir de la dispersion. Il s'agit de l'allongement du trajet en fonction des obstacles. Il est illustré sur la Figure 27.

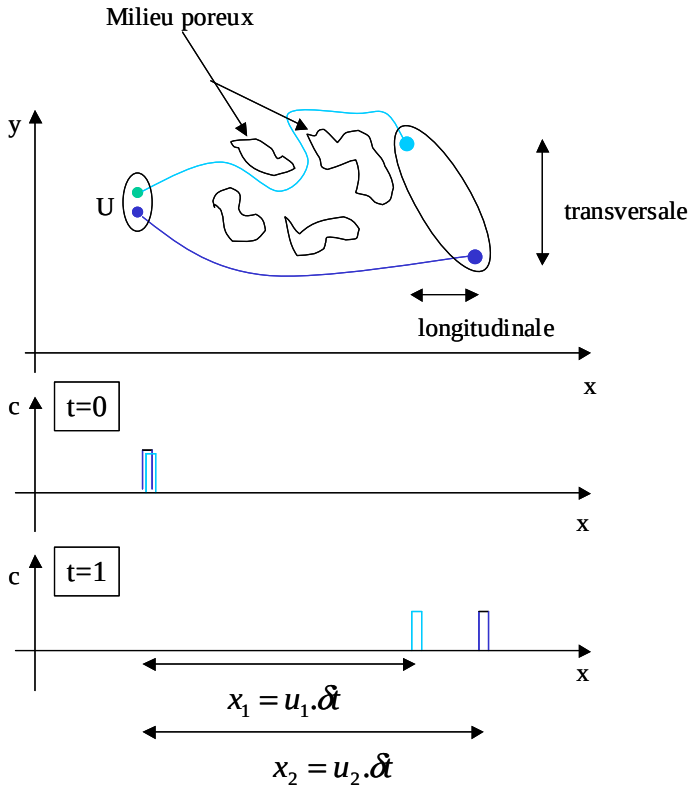


Figure 27 : Schéma représentatif du transport dispersif qui témoigne de trajets différents en fonction des obstacles

Il peut être décrit grâce à :

$$\vec{J}_{dispersif} = -\alpha \|U\| \vec{\text{grad}} c \qquad (56)$$

α : dispersivité en m

avec :

$$D_a = \alpha \|U\| \qquad (57)$$

D_a : coefficient de dispersion cinématique en $m^2.s^{-1}$ ($\neq D_e$)

II.1.4 Equation générale du transport en milieu poreux

II.1.4.1 Milieu poreux

Une colonne remplie de résine échangeuse d'ions en cours d'utilisation présente des caractéristiques similaires à celle d'un milieu poreux saturé, c'est-à-dire que l'espace volumétrique de la colonne est constitué par une matrice solide (les billes de résine) et par un espace interstitiel saturé par le même fluide (entre les billes de REI, dans les films de Nernst autour des billes de REI, dans les espaces intergranulaires). Le volume des bulles d'air, lorsqu'il y en a, est considéré comme négligeable.

Dans le chapitre précédent (voir I.4.3.2.3), nous avons vu qu'il est possible de distinguer deux types de porosité : la porosité inter-granulaire (entre les billes de résine) et intra-granulaire (dans les grains de résine). L'existence de film de Nernst autour des particules de REI diminue d'autant la porosité inter-granulaire. C'est-à-dire que le volume poreux dans lequel l'eau peut circuler est inférieur au volume de vide entre les billes. Dans le cadre d'une utilisation type CNPE, la porosité inter-granulaire modifiée, aussi appelée porosité cinématique est la fraction de la porosité totale contenant l'eau qui peut circuler, par opposition à l'eau immobile. Cette dernière comprend l'eau des films de Nernst et des espaces poraux. Le transport dans le

volume correspondant au volume de vide défini par la porosité inter-granulaire modifiée sera dit transport « entre les billes »

La vitesse de filtration, aussi appelée vitesse de Darcy, correspond à la vitesse mesurée en sortie et en entrée de colonne. Elle est égale au rapport du débit sur l'aire de la colonne.

$$U = \frac{Q}{A} \qquad (58)$$

U : vitesse de Darcy en $m.s^{-1}$

Q : débit en $m^3.s^{-1}$

A : aire en m^2

La vitesse interstitielle, appelée aussi vitesse de pore est égale au rapport de la vitesse de Darcy sur la porosité inter-granulaire modifiée.

$$u = \frac{U}{\varepsilon} \qquad (59)$$

u : vitesse interstitielle, aussi appelée vitesse de pore en $m.s^{-1}$

ε : porosité inter-granulaire modifiée (volume d'eau libre divisée par le volume totale de la colonne)

La Figure 28 représente la vitesse de Darcy et la vitesse interstitielle.

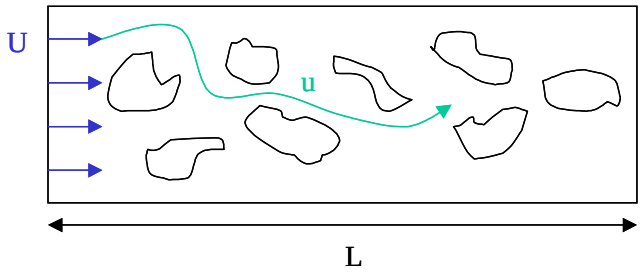


Figure 28 : Schéma présentant la vitesse de Darcy (U) et la vitesse interstitielle (u) dans une colonne de longueur (L) remplie de particules

Dans notre cas, les particules présentes dans la colonne ont la capacité d'échanger des ions en passant au travers du film de Nernst pour atteindre les sites d'échange. Dans ce cadre, le temps de résidence (correspondant au temps au bout duquel le traceur sort de la colonne) peut jouer un rôle en influençant le temps de contact (pour une bille de résine). Il est défini par :

$$t_{residence} = \frac{L}{u} = \frac{L\varepsilon}{U} \qquad (60)$$

L : longueur de la colonne en m

II.1.4.2 Equation générale du transport en milieu poreux

L'équation générale du transport en milieu poreux présente le bilan de matière pendant δt pour un volume de fluide donné, ce qui correspond à la somme des flux au travers d'une surface (obtenue à partir du volume de référence) (Figure 29).

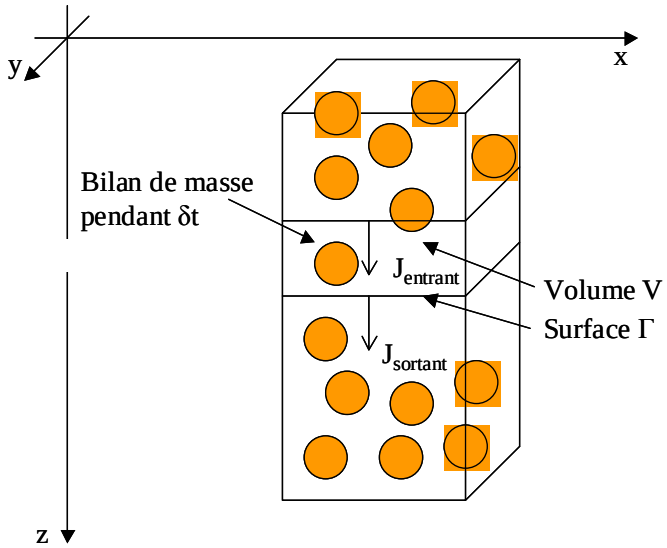


Figure 29 : Schéma représentatif de l'équation générale de transport

L'équation générale du transport peut être représentée sur une dimension. Dans ce cas la surface devient une longueur et le volume une surface (Figure 30).

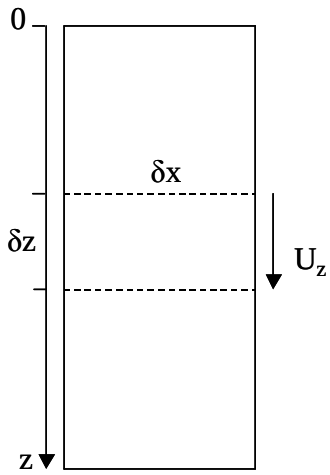


Figure 30 : Schéma représentatif du transport sur une dimension

Dans ce cas particulier, l'équation générale du transport est la suivante :

$$\frac{\partial(\varepsilon^* c)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D_e \frac{\partial c}{\partial z} + D_a \frac{\partial c}{\partial z} - cU_z\right) \qquad (61)$$

ε^* : porosité totale

La définition du coefficient de dispersion hydrodynamique utilisée est la suivante :

$$D_e + D_a = D \qquad (62)$$

D : coefficient de dispersion hydrodynamique en $m^2.s^{-1}$

donc :

$$\frac{\partial(\varepsilon^* c)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial c}{\partial z} - cU_z\right) \qquad (63)$$

L'équation peut se généraliser à trois dimensions :

$$\frac{\partial(\varepsilon^* c)}{\partial t} = \mathrm{div}(D\ \vec{\mathrm{grad}}c - c\vec{U}) \qquad (64)$$

Par la suite, l'équation sera représentée sur une dimension et la porosité est considérée indépendante du temps.

II.1.4.3 Chemin préférentiel

Si le milieu est homogène et s'il n'y a pas de chemin préférentiel, alors l'ensemble des ions sortira au même moment. Au contraire, s'il existe des chemins préférentiels, alors il y aura une dispersion des temps de sortie des ions (voir Figure 31).

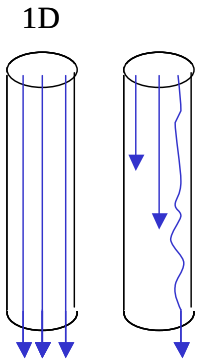


Figure 31 : Schéma représentatif du transport en 1D avec à gauche une absence de chemin préférentiel et à droite un chemin préférentiel

Par la suite, l'existence d'un chemin préférentiel ne sera pas prise en compte. Le transport au travers d'une colonne remplie de REI est considéré comme uniforme.

II.1.5 Conclusion

Les mécanismes à l'origine du transport sont la convection, la dispersion et la diffusion. Le transport s'exprime sous la forme d'un flux, défini comme une quantité de matière par unité de temps et de surface. L'équation générale du transport en milieu poreux a été définie en exprimant l'accumulation dans la totalité du volume interstitiel de référence. Cette dernière est égale à la somme des flux qui traversent la surface (tirée du volume de référence). Cette égalité exprime l'équation générale du transport en milieu poreux. Cette équation peut être modifiée en fonction des mécanismes de transport pris en compte, fonction du lieu dans la colonne où cette équation est appliquée.

L'équation générale du transport va donc nous permettre de modéliser le transport dans une colonne remplie de REI. Dans la partie suivante, l'équation du transport sera utilisée pour modéliser le transport d'un traceur. Pour la concentration de traceur, la variable « c » sera utilisée quelque soit la zone où le traceur est transporté. La longueur de la colonne sera exprimée par la variable « z » et longueur du film de Nernst par « ζ ».

II.2. Transport d'un traceur dans une colonne remplie de résines

Un traceur est un élément conservatif présent en solution ne subissant aucune modification et n'interagissant pas avec la phase solide lorsqu'il est transporté à travers le milieu poreux. Dans la nature il n'existe pas de traceurs parfaits qui soient inertes au sens strict mais seulement des éléments considérés comme tels car leur réactivité est négligeable. L'étude du transport d'un traceur permet de séparer nettement ce qui est le transport de l'échange d'ions.

Dans un premier temps, l'équation générale du transport va être utilisée pour modéliser le déplacement d'un traceur entre les billes de résine. Dans cette zone, la diffusion peut être négligée pour ne prendre en compte que la convection et la dispersion. La solution analytique obtenue en régime non permanent pourra être utilisée pour modéliser les profils de concentration et le temps de résidence dans la colonne. Ceci sera réalisé d'une part pour de petites colonnes type laboratoire représentatives de l'échelle à laquelle sont

réalisées les expériences et d'autre part pour des déminéraliseurs type CNPE représentatifs des conditions réelles. Certains paramètres (vitesse de filtre, porosité et dispersivité) seront testés afin d'estimer leurs influences sur les profils de concentration le long de la colonne.

Dans un deuxième temps, l'équation générale du transport va être appliquée pour modéliser la migration d'un traceur dans le film de Nernst. Dans cette zone, le transport est purement diffusif d'après le modèle de Nernst (voir I.5.2.1). Les solutions analytiques obtenues en régime permanent et non permanent pourront être utilisées pour modéliser les profils de concentration dans le film de Nernst.

II.2.1 Transport convectif-dispersif entre les billes de résine

II.2.1.1 Régime non permanent

II.2.1.1.1 Résolution

Dans cette partie, nous nous intéressons au transport d'un traceur entre les billes de résines. Il s'agit d'un transport de type convectif-dispersif en milieu poreux (voir Figure 32). Dans ce cas, le transport à l'intérieur du film de Nernst est négligé.

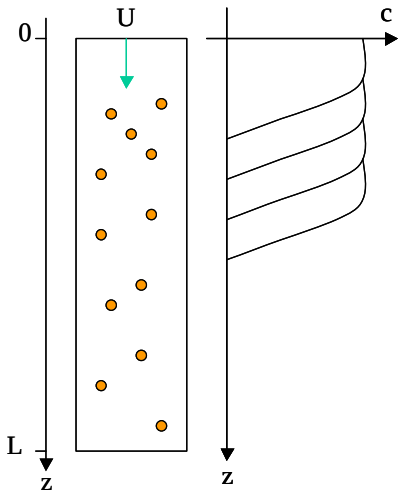


Figure 32 : Schéma représentatif de la concentration de traceur en fonction de la longueur de la colonne (z en m) en régime convectif-dispersif en milieu poreux dans la colonne

L'équation de transport dans ce cas est :

$$\frac{\partial(\varepsilon c)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(D\frac{\partial c}{\partial z} - cU_z) \qquad (65)$$

ε : porosité inter-granulaire modifiée

Cette équation est résolue dans le cas d'un milieu semi-infini avec les conditions initiale et aux limites suivantes :

$c(z,0) = c_i(z) = 0$

$c(z=0,t) = c_0$

Ce cas se résout selon la solution suivante pour des temps courts [de Marsily, 1981] tant que l'approximation semi-infinie est valable :

$$c(z,t) = \frac{c_0}{2}\left[\operatorname{erfc}\left(\frac{z - Ut/\varepsilon}{2\sqrt{Dt/\varepsilon}}\right) + \exp\left(\frac{Uz}{D}\right).\operatorname{erfc}\left(\frac{z + Ut/\varepsilon}{2\sqrt{Dt/\varepsilon}}\right)\right] \quad (66)$$

II.2.1.1.2 Programmation

Cette équation a été programmée dans Scilab en vue d'obtenir des isochrones de concentration. Il s'agit de montrer le front de concentration le long de la colonne. Puis, des isoplanes de concentration en sortie de colonne sont présentées. Elles correspondent à la concentration en fonction du temps et permettent d'estimer le temps de résidence.

Les conditions utilisées pour tracer ces courbes sont de deux types. Premier type, elles sont similaires à celles rencontrées dans le cadre d'un CNPE. C'est à dire que la longueur et le diamètre sont analogues à ceux d'un bidon de déminéraliseur. Soit une longueur de 2 m et un diamètre de 1 m. Le débit est lui aussi choisi du même ordre de grandeur que ceux des circuits d'épuration. Soit un débit de 10 $m^3.h^{-1}$, correspondant à une vitesse de filtre de 0,00372 $m.s^{-1}$. Tout au long du document, ces conditions seront appelées conditions réelles.

Second type, les conditions utilisées sont similaires à celles rencontrées au laboratoire. C'est à dire que la longueur et la largeur sont analogues à celles des colonnes utilisées expérimentalement. Soit une longueur de 5 cm et un diamètre de 1,5 cm. La vitesse de filtre est choisie identique à celle des conditions réelles, soit 0,00372 $m.s^{-1}$, ce qui correspond à un débit expérimental de 40 $mL.min^{-1}$. Tout au long du document, ces conditions seront appelées conditions expérimentales.

II.2.1.1.2.i Le temps de résidence

Les isochrones de concentration représentées sur la figure suivante (voir Figure 33) montrent les fronts de concentration le long de la colonne à des temps différents en conditions réelles.

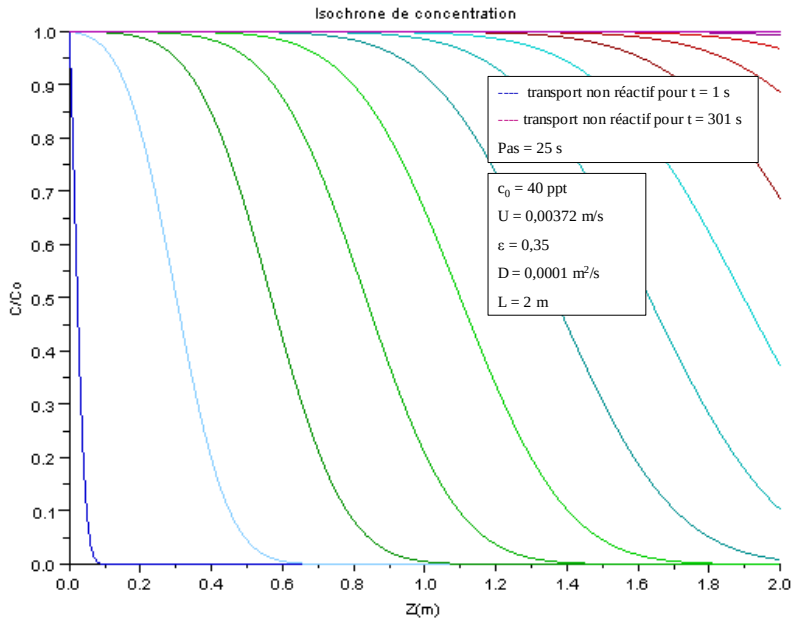


Figure 33 : Concentration normalisée en fonction de la longueur de la colonne en régime convectif–dispersif en conditions réelles (L=2 m et Q=10 $m^3.h^{-1}$) dans le cadre d'un transport non réactif de t=1 s (bleu foncé) à t=301 s (rose clair) avec un pas de t=25 s

Il y a un front de concentration qui varie d'une concentration maximale à une concentration nulle sur une certaine longueur. Ce phénomène se répète jusqu'à ce que la concentration maximale soit présente sur toute la colonne à t=301 s. Ce temps correspond au temps de résidence.

La figure suivante (voir Figure 34) présente la concentration en fonction de la longueur de la colonne en conditions expérimentales.

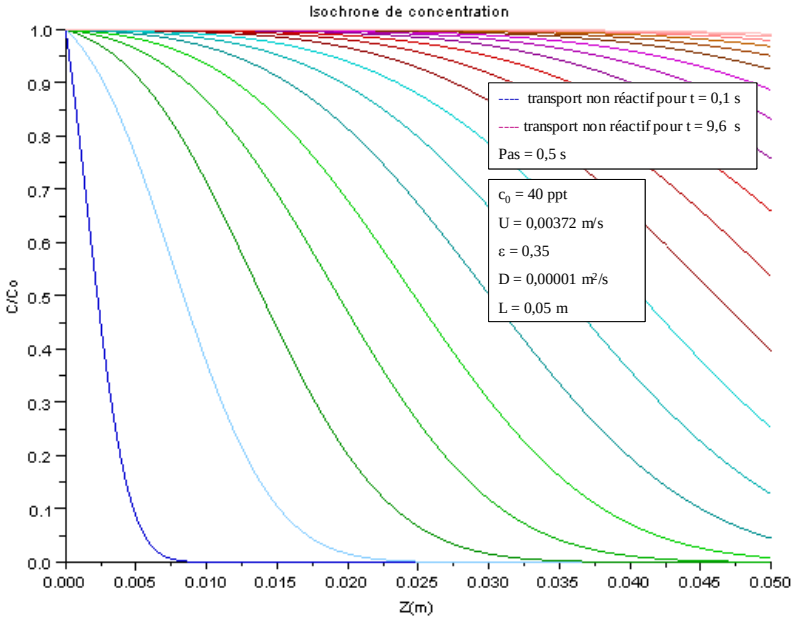


Figure 34 : Concentration normalisée en fonction de la longueur de la colonne en régime convectif–dispersif en conditions expérimentales (L=5 cm et Q=40 mL.min^{-1}) dans le cadre d'un transport non réactif de t=0,5 s (vert clair) à t=9,6 s (rouge foncé) avec un pas de t=0,5 s

En conditions expérimentales, la colonne est beaucoup plus petite. Le temps de résidence avoisine les 8 s dans ces conditions.

L'isoplane de concentration sur la figure suivante (voir Figure 35) présente la concentration en sortie de colonne en fonction du temps en conditions réelles.

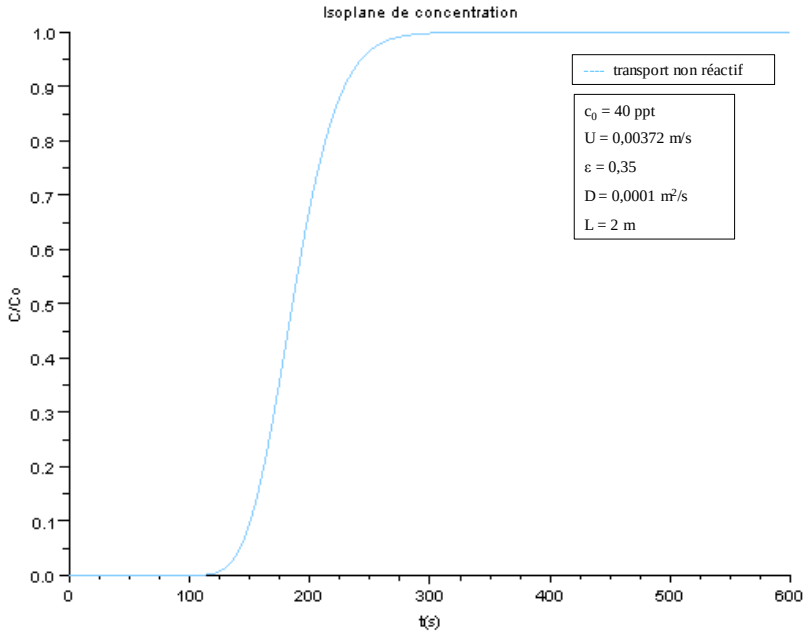


Figure 35 : Concentration normalisée en fonction du temps en régime convectif–dispersif en conditions réelles (L=2 m et Q=10 m^3.h^{-1}) dans le cadre d'un transport non réactif

Le seuil de saturation à 5% de la concentration initiale a lieu à 140 s. Le temps maximal de contact du traceur avoisine les 300 s. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus avec l'isochrone de concentration (voir Figure 33)

La figure suivante (voir Figure 36) présente la concentration en fonction du temps en conditions expérimentales.

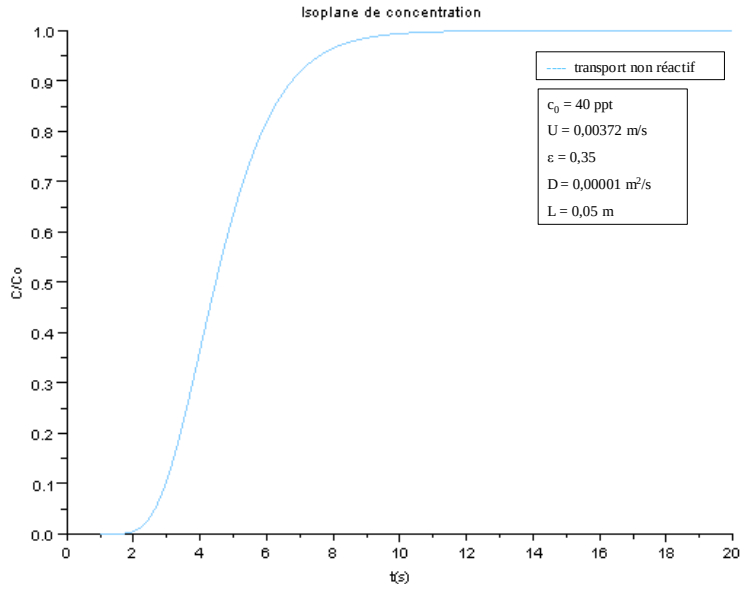


Figure 36 : Concentration normalisée en fonction du temps en régime convectif–dispersif en conditions expérimentales (L=5 cm et Q=40 mL.min^{-1}) dans le cadre d'un transport non réactif

Le seuil de saturation à 5% de la concentration initiale a lieu au bout de 3 s. Le temps maximal de contact du traceur avoisine les 8 s. Les résultats obtenus sont les mêmes que ceux de l'isochrone de concentration (voir Figure 34).

II.2.1.1.2.ii Influence sur le temps de résidence en conditions expérimentales

Les paramètres, que nous avons décidé de tester en conditions expérimentales, sont la vitesse de filtre, la porosité et la dispersivité. L'influence de la vitesse de Darcy a été testée car il s'agit d'un paramètre qui peut varier en cours d'utilisation et selon les circuits d'épuration (voir I.3.4). Il était donc important de pouvoir estimer son influence. Les différentes valeurs de vitesse de filtre choisies vont de 0,0037 m.s^{-1} à 0,012 m.s^{-1} (voir Figure 37).

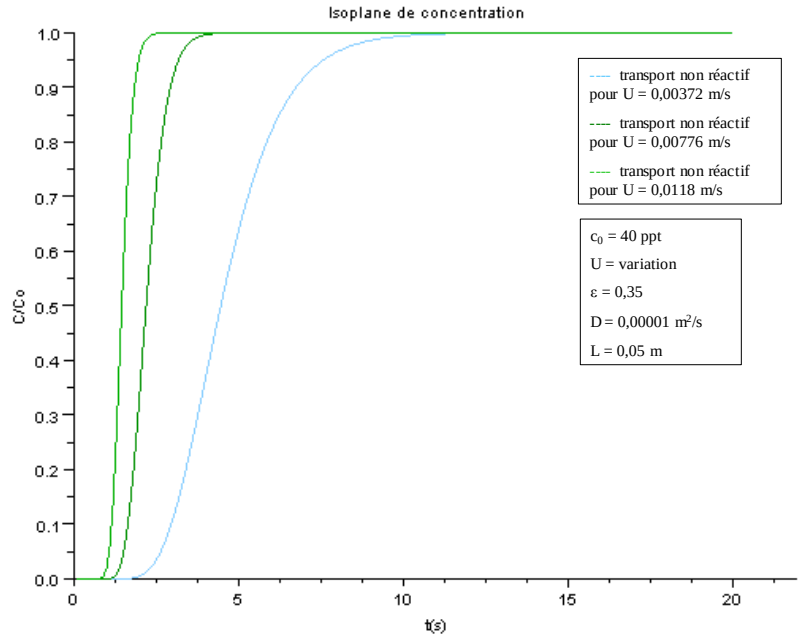


Figure 37 : Concentration normalisée en fonction du temps en régime convectif –dispersif en conditions expérimentales (L=5 cm) dans le cadre d'un transport non réactif pour des vitesses de filtre de 0,0037 $m.s^{-1}$ (bleu clair); 0,0066 $m.s^{-1}$ (vert foncé) et 0,012 $m.s^{-1}$ (vert clair))

Plus la vitesse de filtre est grande, plus le traceur avance rapidement dans la colonne. Le temps de résidence diminue. Il est à noter que le front de concentration voit aussi le coefficient de sa pente augmenter lorsque le temps de résidence diminue.

La porosité est difficile à mesurer car elle varie en fonction du gonflement des billes (voir I.4.3.2.3) et d'autre part selon la force de tassement imposé par le débit en entrée (pouvant modifier l'arrangement des billes de résine). L'influence de la porosité a donc été testée pour des valeurs allant de 0,2 à 0,6 avec un pas de 0,2 en conditions expérimentales (voir Figure 38).

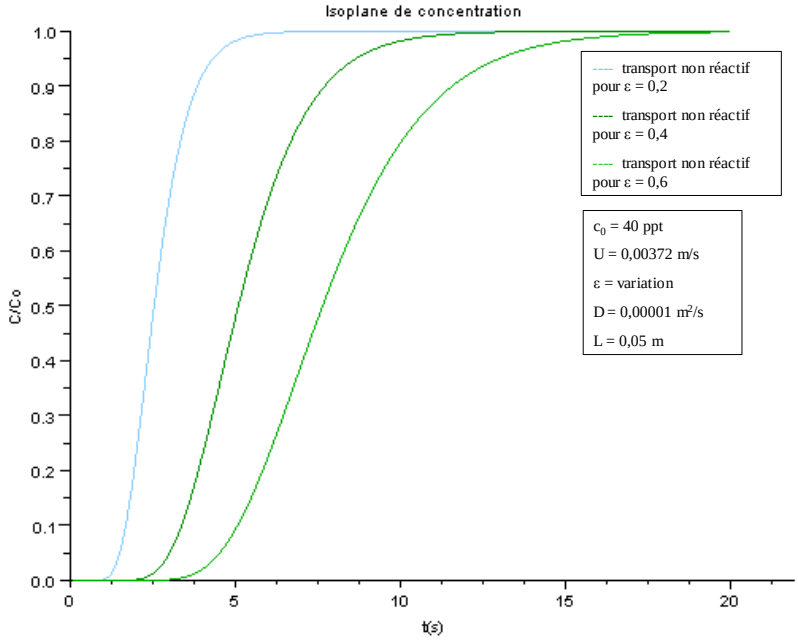


Figure 38 : Concentration normalisée en fonction du temps en régime convectif – dispersif en conditions expérimentales (L=5 cm et Q=40 $mL.min^{-1}$) dans le cadre d'un transport non réactif pour des porosités de 0,2 (bleu clair) ; 0,4 (vert foncé) ; 0,6 (vert clair)

Lorsque la porosité augmente, le traceur sort moins vite. La porosité est liée à la vitesse superficielle. Lorsque la porosité augmente, le volume de vide augmente et la vitesse superficielle diminue, le traceur sort donc plus tard. Il est donc clair que si la porosité augmente, le temps de contact avec la zone du film de Nernst va augmenter.

Le coefficient de dispersivité est parfois considéré comme négligeable alors que dans certaines publications, il est considéré comme pouvant atteindre 3 à 7.10^{-4} m^2. $^{-1}$s [Erickson, 1977]. C'est pourquoi, nous avons voulu vérifier son influence pour des valeurs allant de 10^{-6} à 10^{-4} $m^2.s^{-1}$ en conditions expérimentales (voir Figure 39).

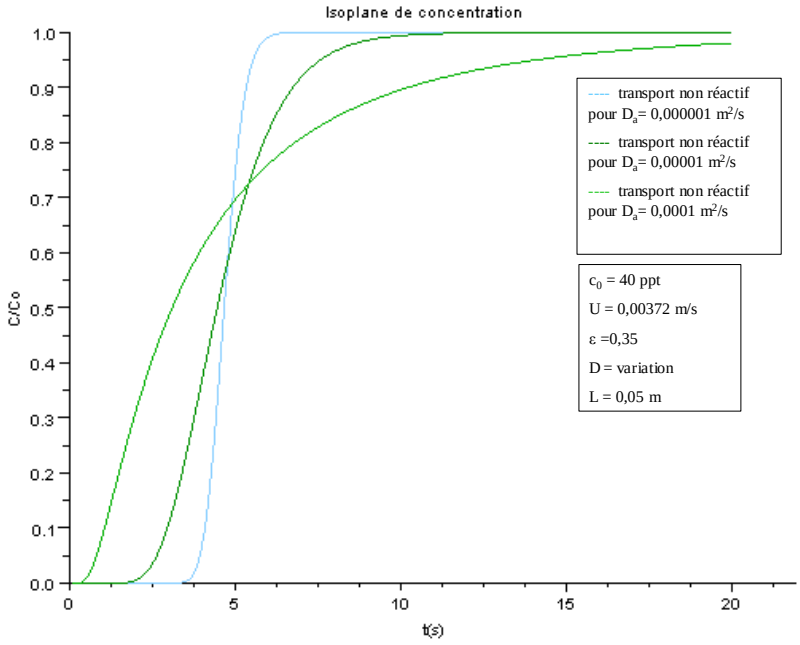


Figure 39 : Concentration normalisée en fonction du temps (t en s) en régime convectif – dispersif en conditions expérimentales (L=5 cm et Q=40 mL.min^{-1}) dans le cadre d'un transport non réactif pour des coefficients de dispersivité de 10^{-6} $m^2.s^{-1}$ (bleu clair); 10^{-5} $m^2.s^{-1}$ (vert foncé); 10^{-4} $m^2.s^{-1}$ (vert clair)

Lorsque le coefficient de dispersivité augmente, les profils de concentration s'étalent. La variation de la dispersivité correspond à une variation de la microstructure du milieu. Cette dernière est liée à la taille des pores, à la tortuosité du chemin et à la friction avec les parois. C'est-à-dire que plus le coefficient de dispersivité augmente, plus la vitesse du fluide varie en magnitude et en direction au sein du milieu poreux. Cette variation des vitesses entraîne une dilution du soluté, correspondant bien à un étalement de la sortie du traceur.

Dans cette partie, le transport entre les grains de résine a été étudié. Le temps de résidence moyen a été établi. L'influence de la vitesse de filtre, de la porosité et de la dispersivité a été testée. Le transport d'un traceur dans le film de Nernst va maintenant être étudié.

II.2.2 Transport diffusif dans le film de Nernst

D'après le modèle de Nernst, dans le film de Nernst, il n'y a que de la diffusion, soit un transport sans convection, ni dispersion. Dans ce cas, l'équation du transport devient :

$$\frac{\partial(c)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \zeta}(D\frac{\partial c}{\partial \zeta}) \qquad (67)$$

c : concentration de traceur en mol.m^{-3}

ζ : position dans le film de Nernst en m

D : coefficient de diffusion-dispersion en $m^2.s^{-1}$

Pour résoudre une équation aux dérivées partielles, il faut connaître la condition initiale à t=0 et les conditions aux limites, i.e. à x=0 et à x=δ. Ces conditions peuvent s'écrire sur la concentration ou sur le

gradient de concentration. Dans notre cas, il s'agit de concentrations qui sont présentées sur la figure suivante (voir Figure 40).

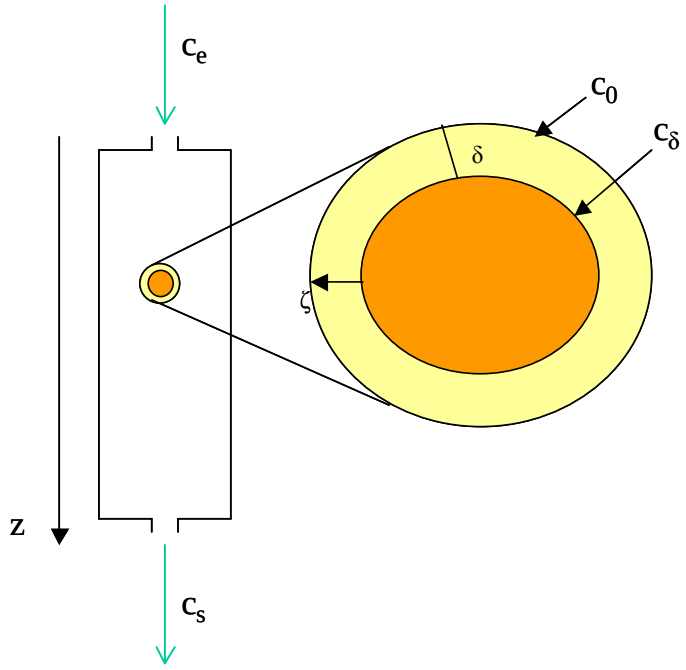


Figure 40 : Schéma représentatif du transport diffusif dans le film de Nernst autour d'une bille de résine contenue dans une colonne avec les conditions choisies

Les conditions aux limites sont :

$c(\zeta,0) = c(\zeta,0)$

$c(\zeta = 0,t) = c_0$

$c(\zeta = \delta,t) = c_\delta$

Dans un premier temps, cette équation est résolue dans le cadre d'un régime non permanent.

II.2.2.1 Régime non permanent

II.2.2.1.1 Résolution

Le régime purement diffusif n'est pas considéré stationnaire. Soit l'équation de transport suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \zeta}\left(D\frac{\partial c(\zeta,t)}{\partial \zeta}\right) \qquad (68)$$

Les conditions choisies sont :

$c(\zeta,0) = c_i(x) = 0$

$c(\zeta = 0,t) = c_0(t) = \text{constante}$

$c(\zeta = \delta,t) = c_\delta(t) = 0$

La solution de l'équation générale du transport existe pour un milieu fini avec des concentrations imposées pour des temps courts [Castelier et Lagneau, 1999] (voir Annexe 9) :

$$c(\zeta,t) = c^0(\zeta,t) = c_0.H_0(\zeta,t) \qquad (69)$$

avec $$H_0(\zeta,t) \approx \text{erfc}\left(\frac{\zeta}{2\sqrt{at}}\right) - \text{erfc}\left(\frac{2\delta-\zeta}{2\sqrt{at}}\right) \qquad (70)$$

et $$a = \frac{D_e}{R\varepsilon} \qquad (71)$$

II.2.2.1.2 Programmation

La mise en place du régime stationnaire en régime uniquement diffusif, en milieu fini (délimité par l'épaisseur du film de Nernst), avec des concentrations imposées, est présentée sur la figure suivante (voir Figure 41). La concentration à l'interface film de Nernst-bille de résine (chargement de la résine) est considérée comme nulle.

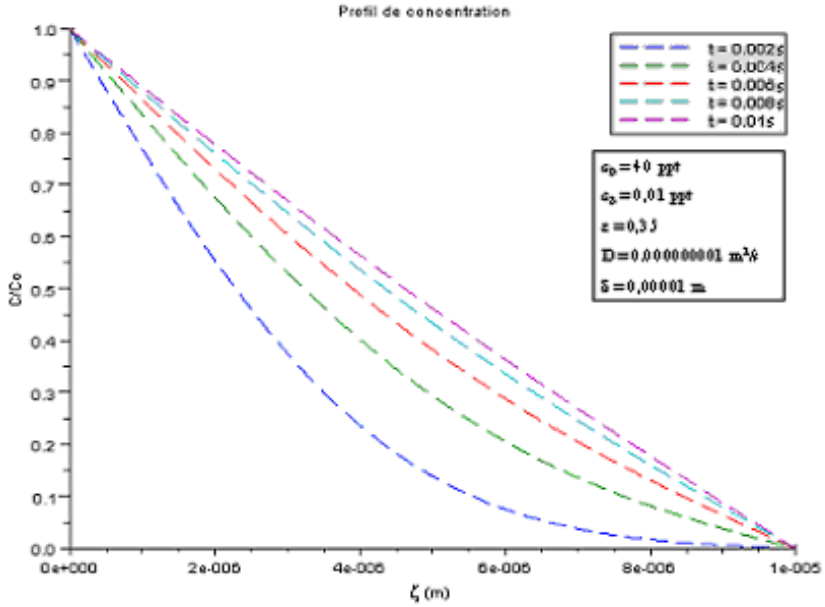


Figure 41 : Etude de la mise en place du régime stationnaire dans le film de Nernst en régime uniquement diffusif dans le cadre d'un milieu fini avec des concentrations imposées pour des temps allant de 0,002 s à 0,01 s avec un pas de 0,002 s (courbes en pointillés) jusqu'au régime stationnaire à 0,01 s (courbes pleines)

Les cinq courbes de couleurs bleu foncé, vert, rouge et bleu clair représentent la mise en place du régime stationnaire. La droite de couleur violette représente le régime stationnaire de t_s=0,01 s (temps au bout duquel se met en place le régime stationnaire en s) à $t = \infty$. L'état stationnaire est atteint rapidement, en moins de 0,01 s.

Le régime non permanent devient très rapidement permanent (moins de 0,01 s). Nous pouvons donc faire l'hypothèse d'un régime permanent. La résolution de l'équation du transport en milieu diffusif dans le cadre de ce régime va maintenant être résolue.

II.2.2.2 Régime permanent

II.2.2.2.1 Résolution

Dans le cas particulier d'un régime stationnaire, le système est relaxé, c'est-à-dire que le terme d'accumulation est nul. L'équation du transport devient :

$$\frac{d}{d\zeta}(D\frac{dc}{d\zeta}) = 0 \qquad (72)$$

Cette dernière peut être résolue :

$$\int_{\zeta=0}^{\zeta} d(D\frac{dc}{d\zeta}) = \int_{\zeta=0}^{\zeta} 0 \times d\zeta \qquad (73)$$

Le coefficient de diffusion est considéré comme constant quelque soit sa position, donc :

$$D\frac{\partial c}{\partial \zeta} = A \qquad (74)$$

A : constante d'intégration

En utilisant la condition limite à ζ=0, l'équation (14) devient :

$$\int_{c_0}^{c} D\partial c = \int_{0}^{\zeta} A.\partial \zeta \qquad (75)$$

$$D(c_\delta - c_0) = A(\zeta - 0) \qquad (76)$$

La valeur de A doit être obtenue. Pour cela, la condition limite à x=δ est utilisée :

$$D(c_\delta - c_0) = A\delta \qquad (77)$$

$$A = \frac{D}{\delta}(c_\delta - c_0) \qquad (78)$$

Donc :

$$c(\zeta) = \frac{\zeta}{\delta}(c_\delta - c_0) + c_0 \qquad (79)$$

La concentration est donc indépendante du coefficient de diffusion lorsque le régime permanent est atteint. Lorsque le terme d'accumulation (qui est fonction du temps dans l'équation) est réintroduit, l'effet du coefficient de diffusion apparaît, c'est-à-dire que le coefficient de diffusion a un effet sur le temps au bout duquel le régime permanent est atteint.

II.2.2.2.2 Programmation

La figure suivante (voir Figure 42) présente la concentration en fonction de la longueur du film de Nernst pour un régime permanent.

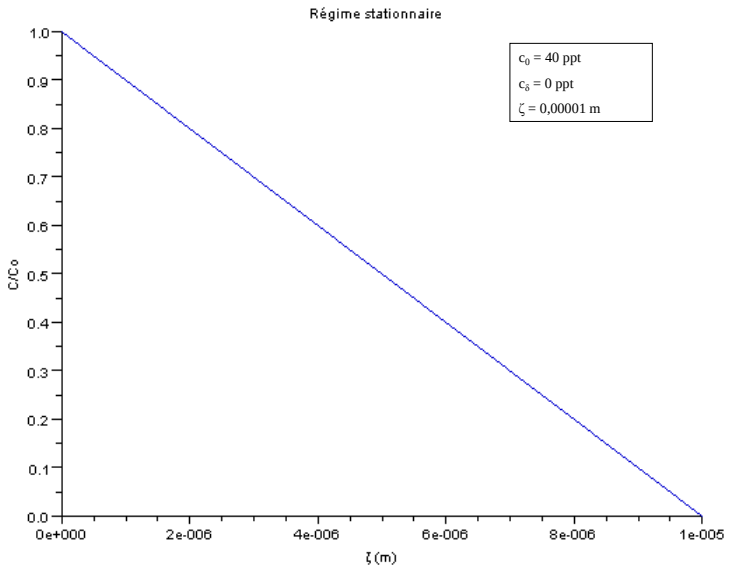


Figure 42 : Schéma représentatif de la concentration normalisée en fonction de la longueur du film de Nernst (ζ en m) en régime stationnaire

Le profil de concentration dans le film de Nernst en régime stationnaire est observé. Il s'agit d'une droite qui passe par c_o à ζ=0 et 0 à ζ=δ.

II.2.3 Conclusion

L'équation générale du transport a été résolue pour un traceur dans la colonne entre les billes de résine puis dans le film de Nernst autour des grains de résine. Les solutions dans la colonne entre les billes de résine ont été obtenues pour un transport purement convectif-dispersif dans le cadre d'un régime non permanent. Ces solutions ont été programmées afin d'observer les temps de séjour. Pour cela, des isoplanes de concentration ont été utilisées. Ces dernières présentant la concentration en sortie de colonne en fonction du temps. Lorsque cette concentration n'est plus nulle, on parle de percée. Elle est de l'ordre de 8 secondes en conditions expérimentales alors et de 300 secondes en conditions réelles

La variation de certains paramètres a été étudiée pour voir leurs influences sur la percée et donc le temps de résidence. Lorsque la vitesse de filtre augmente, le temps de résidence diminue. L'augmentation de la porosité a l'effet contraire, le temps de résidence augmente. Enfin, l'influence du coefficient de dispersivité a été étudiée. Lorsque celui-ci augmente, il y a un étalement de la percée.

Dans le film de Nernst, le transport est considéré comme purement diffusif. Dans le cadre d'un régime non permanent, la mise en place du régime stationnaire est extrêmement rapide, ce qui nous a par ailleurs permis de faire l'approximation d'un régime permanent. Dans ce cas, la droite obtenue relie la concentration en phase aqueuse et à l'autre extrémité à la concentration en phase résine. Cette dernière est considérée comme nulle.

Si un réactif avec une concentration telle que celle rencontrée en CNPE était utilisé et non un traceur, la concentration à l'interface film de Nernst - bille de résine (chargement de la résine) serait aussi considérée comme nulle car elle comptabilise uniquement les éléments non sorbés. Cette concentration devient non nulle lorsque la résine arrive à saturation. Nous admettrons par la suite que la concentration à δ est nulle pour un réactif lorsque l'on est en début d'expérience.

Par la suite, le transport d'un réactif à l'équilibre sans limitation par transfert de masse va être décrit dans la colonne entre les billes de résine et par la suite dans la zone correspondant aux films de Nernst. Le transport dans la zone entre les billes de résine sera décrit à l'aide des variables suivantes. La concentration d'un réactif dans la colonne entre les billes de REI sera exprimée [B]et [β] dans le film de Nernst.

II.3. Transport d'un réactif à l'équilibre dans une colonne remplie de résines

Les équations du transport réactif à l'équilibre réactionnel vont être décrites. Les solutions analytiques seront données d'une part pour un régime purement convectif et d'autre part purement diffusif.

L'équation de l'EI est présentée pour le cas particulier du césium :

$$R-H+Cs^{+} \rightleftharpoons R-Cs+H^{+} \qquad (80)$$

II.3.1 Hypothèses de départ

II.3.1.1 Première hypothèse

En conditions réelles, les concentrations des polluants sont très faibles. Par exemple, la concentration de césium sera de l'ordre du ppt. Dans ce cas, la concentration en contre-ions présents initialement en phase résine peut être considérée comme constante vis-à-vis de la concentration de polluant, c'est-à-dire que suivant cette première hypothèse :

$$[RA]=R_0 \qquad (81)$$

R_0 : constante qui est à peu près égale à la capacité d'échange en meq.l^{-1} de volume interstitiel

La constante apparente peut donc être réécrite :

$$K_{A/B}=\frac{[RB][A]}{[RA][B]} \qquad (82)$$

$$K_{A/B}=\frac{[RB][A]}{R_0[B]} \qquad (83)$$

L'hypothèse est vérifiée pour une constante apparente de l'ordre de 10 [Gressier, 2008]. Pour cela, la concentration [RB] est calculée :

$K_{A/B} = 10$

$[A] = 3.10^{6}$ mol.L^{1}

$[B] = 3.10^{-10}$ mol.L^{-1}

Alors :

$$10 = \frac{[RB]3.10^{-6}}{[RA]3.10^{-10}} \quad (84)$$

$$[RB] = [RA]10^{-3} \quad (85)$$

Sachant que :

$[RA] = R_0 - [RB]$

Comme d'après l'équation (voir équation (85)):

$$[RA] >> [RB] \quad (86)$$

Alors :

$$[RA] \approx R_0 \quad (87)$$

II.3.1.2 Deuxième hypothèse

La concentration de l'élément A correspond à la concentration de protons en phase aqueuse. Si le pH de la solution de départ vaut 5,5 alors la concentration de protons vaut 3.10^{-6} mol.L^{-1}. La concentration de l'espèce B dans le cas du césium vaut 40 ppt, ce qui équivaut à 3.10^{-10} mol/L. Cette espèce B est échangée avec des protons sorbés sur la résine, c'est-à-dire que la concentration totale de A en solution équivaut à :

$$[H^+] = [A] = 10^{-pH_{initial}} + \Delta H \quad (88)$$

Donc la concentration de protons en solution au départ est largement supérieure à celle relarguée lors de l'échange d'ions, c'est-à-dire que la concentration de protons relargués est négligeable par rapport à la concentration initiale de protons :

$$10^{-pH_{initial}} >> \Delta H \quad (89)$$

Une seconde hypothèse est posée selon laquelle la concentration de protons peut être considérée comme constante et égale à la concentration de protons en solution au départ :

$$[A] = A_0 = 10^{-pH_{initial}} \quad (90)$$

Dans le cas du nickel, ce n'est pas 40 ppt qui sont introduits mais 20 ppb, soit 3,4 10^{-3} mol.L^{-1}. Dans ce cas, la concentration de protons ne peut plus être considérée comme constante. Au contraire, elle est fonction des protons relargués.

L'équation qui définit la constante apparente peut être réécrite de la manière suivante :

$$K_{A/B} = \frac{[RB]A_0}{R_0 \times [B]} \quad (91)$$

$[RB]$: Concentration de B sorbés qui correspond à la quantité de matière de B sorbés divisée par le volume de solution interstitielle

$[B]$: Concentration de B libre qui correspond à la quantité de matière de B divisée par le volume de solution interstitielle

Sachant que :

$$R_0 = \frac{CE}{\varepsilon} \quad (92)$$

$$AN : R_0 = \frac{2,24}{0,35} = 6,4 \quad eq/L$$

Le coefficient de partage K_d est défini de la manière suivante :

$$\Leftrightarrow \frac{[RB]}{[B]} = \frac{K_{A/B} R_0}{A_0} = K_d \qquad (93)$$

$$AN : K_d = \frac{10 \times 6,4}{3,0.10^{-6}} = 2,13.10^7 \qquad (94)$$

K_d : coefficient de partage

II.3.2 Transport convectif-dispersif entre les billes de résine

Dans le cas du transport convectif-dispersif dans une colonne, les sites d'échange sont considérés comme répartis de manière homogène dans la résine.

II.3.2.1 Régime non permanent

II.3.2.1.1 Résolution

L'équation du transport en régime convectif-dispersif devient dans le cas d'un élément B qui peut s'échanger avec la résine :

$$\frac{\partial \varepsilon [B]}{\partial t} + \frac{\partial \varepsilon [RB]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(D \frac{\partial [B]}{\partial z} - [B] U_z) \qquad (95)$$

Dans le cadre du transport réactif à l'équilibre avec une diffusion instantanée et sous réserve des deux hypothèses posées précédemment, l'équation du transport peut être modifiée :

$$\frac{\partial \varepsilon (1 + K_d)[B]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(D \frac{\partial [B]}{\partial z} - [B] U_z) \qquad (96)$$

Si le coefficient de partage est considéré comme indépendant du temps, l'équation (61) devient :

$$\varepsilon (1 + K_d) \frac{\partial [B]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(D \frac{\partial [B]}{\partial z} - [B] U_z) \qquad (97)$$

Ce cas est résolu avec la solution suivante [de Marsily, 1981] qui est développée pour un milieu semi-infini :

$$B(z,t) = \frac{B_0}{2}\left[\operatorname{erfc}\left(\frac{z - Ut / \varepsilon(1+K_d)}{2\sqrt{Dt / \varepsilon(1+K_d)}} \right) + \exp\left(\frac{Uz}{D}\right) . \operatorname{erfc}\left(\frac{z + Ut / \varepsilon(1+K_d)}{2\sqrt{Dt / \varepsilon(1+K_d)}} \right) \right] \qquad (98)$$

II.3.2.1.2 Programmation

Cette équation a été programmée dans Scilab. Des isochrones et des isoplanes de concentration ont été tracées afin d'être comparées avec celles obtenues dans le cadre du transport non réactif.

La figure suivante (voir Figure 43) présente la concentration normalisée en fonction de la longueur de colonne en conditions expérimentales. Les courbes représentées sur la figure suivante (voir Figure 43) sont tracées pour différents temps. Les courbes bleues représentent le transport non réactif et les courbes rouges le transport réactif à l'équilibre, en régime convectif-dispersif dans le cadre des hypothèses données (voir Figure 34).

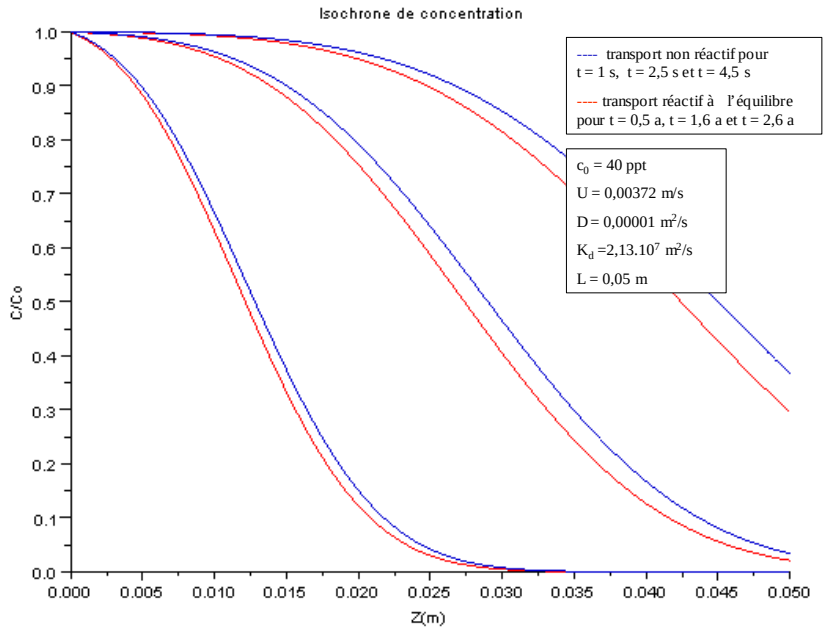


Figure 43 : Concentration normalisée en fonction de la longueur de la colonne (z en m) en régime convectif–dispersif en conditions expérimentales pour un transport non réactif --- avec des temps (de gauche à droite) de 1 ; 2.5 et 4,5 secondes et pour un transport réactif à l'équilibre --- avec des temps (de gauche à droite) de 0,6 ; 1,6 et 2,6 années.

En transport réactif, les mêmes fronts de concentration sont observés mais pour des temps 20 millions de fois plus important, c'est-à-dire qu'avec un traceur un front de concentration est observé de 0 à 3 cm à 0,1 secondes alors que le même front en transport réactif est observé au bout d'une demi-année. Les premières concentrations de réactif en sortie de colonne sont observées au bout de 1 an et demi.

La figure suivante (voir Figure 44) présente la concentration en fonction du temps en conditions expérimentales.

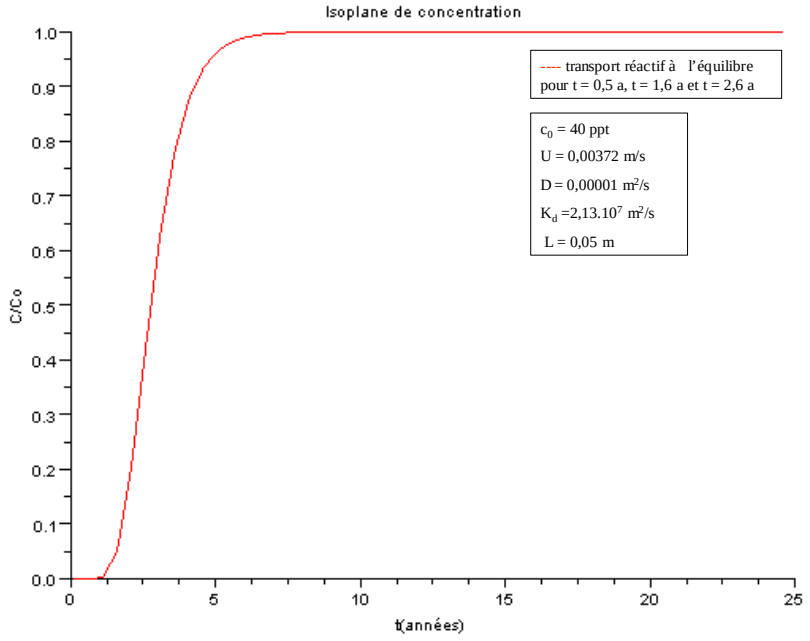


Figure 44 : Concentration normalisée en fonction du temps (t en années) en régime convectif–dispersif en conditions expérimentales pour un transport réactif à l'équilibre.

En transport réactif à l'équilibre, le temps de résidence observé est de 1 an et demi minimum en régime convectif dispersif. Les premières concentrations de réactif en sortie de colonne sont observées à ce moment là, comme sur l'isoplane de concentration (voir Figure 36).

II.3.3 Transport diffusif dans le film de Nernst

La figure suivante (voir Figure 45) illustre l'intervalle ouvert dans lequel a lieu le transport diffusif :

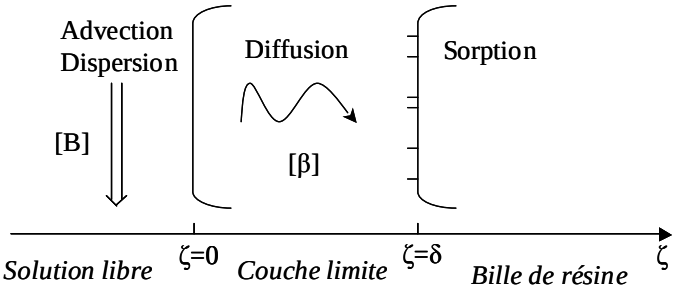


Figure 45 : Représentation schématique du transport réactif en milieu poreux.

Pour définir la condition limite à δ, il faut regarder les concentrations à t et à t+δt :

$$B(L,t) \begin{cases} \rightarrow B(L,t+\delta t) \Rightarrow \text{ Diffusion de 0 à } \delta^- \\ \rightarrow R - B(L,t+\delta t) \Rightarrow \text{ Sorbtion de } \delta^- \text{ à } \delta \end{cases}$$

De 0 à δ, il s'agit de transport diffusif non réactif. Le flux qui sort en δ est :

$$\Phi = -D\frac{\partial[\beta]}{\partial\zeta}\bigg|_{\delta} \qquad (99)$$

A δ sur la surface de la bille, il n'y a pas de transport mais uniquement de l'accumulation.

$$\frac{\partial[R\beta]}{\partial t} \qquad (100)$$

$[R\beta]$: concentration de B fixée sur la surface des billes de résine en mol.m^{-2}

Le bilan correspond à :

$$-D\frac{\partial[\beta]}{\partial\zeta}\bigg|_{\delta} = \frac{\partial[R\beta]}{\partial t} \qquad (101)$$

A l'équilibre, la concentration de l'espèce sorbée correspond à :

$$[R\beta] = K_d[\beta] \qquad (102)$$

D'où :

$$K_d\frac{\partial[\beta]}{\partial t} = -D\frac{\partial[\beta]}{\partial\zeta}\bigg|_{\delta} \qquad (103)$$

II.3.3.1 Régime permanent

II.3.3.1.1 Résolution

Le régime permanent signifie que :

$$\frac{\partial[R\beta]}{\partial t} = 0 \qquad (104)$$

Les conditions initiale et aux limites choisies sont :

$$\beta(\zeta,0) = 0 \quad (105)$$

$$\beta(0,t) = \beta_0 \quad (106)$$

$$\beta(\delta,t) = \beta_\delta \quad (107)$$

L'équation générale du transport peut être résolue dans ce cas :

$$\frac{d}{d\zeta}\left(D\frac{d[\beta]}{d\zeta}\right) = 0 \quad (108)$$

$$\beta(\zeta,t) = \frac{\zeta}{\delta}(\beta_\delta - \beta_0) + \beta_0 \quad (109)$$

II.3.3.1.2 Programmation

L'équation (74) a été programmée sur Scilab. Pour obtenir la figure suivante (voir Figure 46), une longueur de film (δ) et une concentration en phase résine [β] (trace) à δ ont été choisies pour tracer la courbe. Ces données sont hypothétiques.

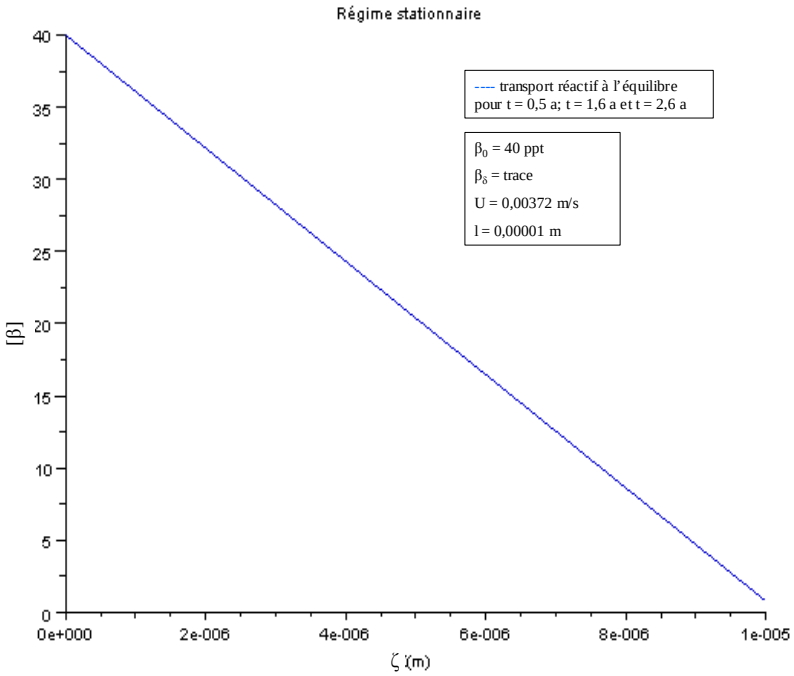


Figure 46 : Concentration en fonction de la longueur du film de Nernst (ζ en m) pour un transport réactif de type diffusif en régime stationnaire

En réalité, l'hypothèse du régime permanent ne prend pas en compte certains paramètres que nous allons voir par la suite.

II.3.3.2 Régime quasi-stationnaire

II.3.3.2.1 Résolution

En effet, il y a concomitance entre la vitesse de chargement et la mise en place du régime stationnaire. Les profils de concentration rencontrés dans le film de Nernst pour des temps différents sont présentés figure suivante (voir Figure 47).

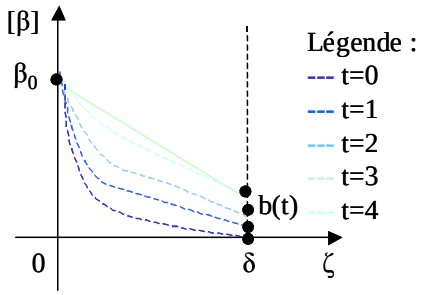


Figure 47 : Concentration en fonction de la longueur du film de Nernst (ζ) à différents temps pour un transport réactif à l'équilibre en régime diffusif

La mise en place du régime stationnaire dépend du coefficient de diffusion et de la longueur du film de Nernst. Dans le cas où la vitesse de chargement est rapide, la figure suivante (voir Figure 48) est obtenue.

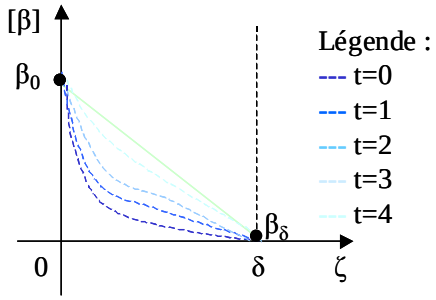


Figure 48 : Concentration en fonction de la longueur du film de Nernst (ζ) à différents temps pour un transport réactif à l'équilibre en régime uniquement diffusif avec un chargement nul

A l'inverse, à l'état quasi-stationnaire, seule la vitesse de chargement influence les profils de concentration. La vitesse de chargement dépend du coefficient de partage et du flux diffusif. Dans ce cas, la concentration en fonction de la longueur de la colonne est observée à différents temps (Figure 49).

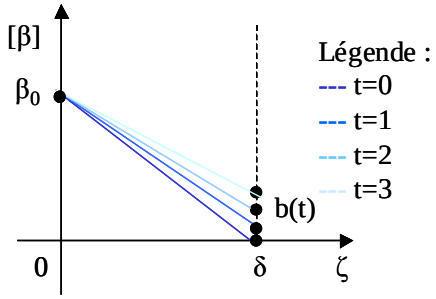


Figure 49 : Concentration en fonction de la longueur du film de Nernst (ζ) à différents temps pour un transport réactif à l'équilibre en régime diffusif à l'état stationnaire avec chargement

L'hypothèse du régime quasi-stationnaire est posée. Comme le film de Nernst a une longueur faible, le postulat suivant est posé : le régime stationnaire est rapidement atteint alors que le chargement (sorption dans la bille de résine) est lent puisque le coefficient de partage est important.

Les conditions initiale et aux limites sont rappelées :

$$\beta(\zeta,0) = 0 \qquad (110)$$

$$\beta(0,t) = \beta_0 \qquad (111)$$

$$\beta(\delta,t) = \beta_\delta \qquad (112)$$

L'équation bilan à ζ=δ vaut :

$$K_d \frac{\partial \beta_\delta}{\partial t} = -D \frac{\partial [\beta]}{\partial \zeta} \qquad (113)$$

Le régime est considéré comme quasi-stationnaire. En effet, la mise en place de ce régime est considérée comme instantanée car le film de Nernst a une très faible épaisseur. L'équation suivante peut donc être posée :

$$\beta(\zeta,t) = \frac{\zeta}{\delta}(\beta_\delta - \beta_0) + \beta_0 \qquad (114)$$

Les deux équations précédentes sont combinées pour obtenir :

$$K_d \frac{d\beta_\delta}{dt} = -D\left(\frac{\beta_\delta - \beta_0}{\delta}\right) \qquad (115)$$

$$\Leftrightarrow \beta(\zeta,t) = \beta_0\left(1 - e^{-\frac{D}{\delta K_d}t}\right) \qquad (116)$$

II.3.3.2.2 Programmation

L'hypothèse posée implique que le K_d est constant. Ceci n'est valable qu'en début d'expérience. Si la concentration normalisée en fonction du temps est programmée à partir de cette équation, les résultats obtenus ne seront valables que pour le tout début de la courbe. En effet, avec le temps, l'hypothèse du K_d constant devient invalide. De plus, avec le temps, les sites vont se saturer. Avec le temps, les hypothèses posées deviennent donc erronées et l'équation utilisée invalide. La programmation de l'équation (voir équation (116)) ne sera pas montrée.

II.3.4 Conclusion

Dans cette troisième partie, le transport réactif à l'équilibre a été étudié. Tout d'abord, le transport dans la colonne en régime purement convectif-dispersif a été étudié, ce qui a montré qu'il s'agissait de la même solution qu'en transport non réactif à l'exception de l'introduction du coefficient de partage. Lorsque l'équation du transport réactif à l'équilibre en régime purement convectif est programmée, la substance réactive progresse beaucoup moins vite dans la colonne qu'un traceur.

Pour le régime purement diffusif, l'équation du transport est résolue dans le cadre d'un régime stationnaire. Puis une deuxième résolution est réalisée. Elle n'est valable qu'en début d'expérience pour des concentrations de polluants très faibles (de l'ordre du ppt). L'hypothèse du régime quasi-stationnaire est posée. Elle est valable parce que la longueur du film de Nernst est faible. Le régime quasi-stationnaire met donc peu de temps à se mettre en place. Une seconde hypothèse est posée selon laquelle le chargement (lorsque la concentration à l'interface augmente) est considéré comme très lent car le coefficient de partage est important. Les substances réactives sont donc directement sorbées.

Dans la partie suivante, le transport réactif est traité dans la toute la colonne : à la fois entre les billes et dans le film de Nernst. Les réactifs sont considérés à l'équilibre et un nouveau phénomène est pris en compte : la limitation par transfert de masse.

II.4. Transport d'un réactif à l'équilibre avec une limitation par transfert de masse dans une colonne remplie de résines

Dans cette quatrième partie, le transport à la fois convectif-dispersif entre les billes de résine, et diffusif dans le film de Nernst avec la réaction au niveau de la surface de la bille de résine, est abordé. Pour cela, le modèle de limitation par transfert de masse, puis un modèle basé sur la physico-chimie du transport, sont présentés et enfin les deux modèles sont comparés. Par la suite, les équations du transport d'un point de vue numérique seront développées pour montrer comment fonctionne le logiciel de simulation OPTIPUR.

II.4.1 Modèle de limitation par transfert de masse entre deux phases

Le modèle de limitation par transfert de masse peut être caractérisé en rapportant le flux interfacial à une différence de concentration caractéristique [Defives et Rojey, 1976] :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i a_S \Delta c_i \qquad (117)$$

$\frac{\partial q_i}{\partial t}$: accumulation de l'élément i en phase résine

k_i : coefficient de transfert de masse ($m.s^{-1}$)

a_S : surface spécifique ($m^2.m^{-3}$)

Δc_i : différence de concentration de l'élément i ($mol.m^{-3}$)

La différence de concentration (voir Figure 50) correspond à :

$$\Delta c_i = c_i - c_i^* \qquad (118)$$

c_i : concentration de l'élément i à l'interface film de Nernst-solution ($mol.m^{-3}$)

c_i^* : concentration de l'élément i à l'interface bille-film de Nernst ($mol.m^{-3}$)

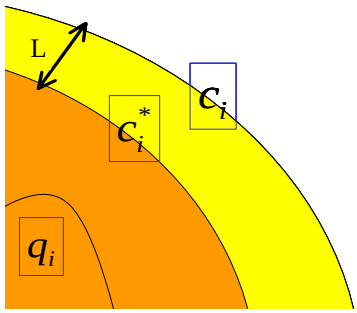


Figure 50 : Schéma représentatif des concentrations dans une bille de résine en fonction de leur localisation

En début d'expérience, la concentration à l'interface bille - film de Nernst peut être considérée comme négligeable. L'expression suivante est donc obtenue :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i a_s c_i \qquad (119)$$

Pour établir l'expression générale du transport réactif dans une colonne chargée de billes de résine, il faut considérer à la fois le transport dans la colonne et dans le film de Nernst. L'équation suivante présente le bilan de matière pendant δt pour un volume de référence. Ce qui correspond à la somme des flux au travers d'une surface (obtenu à partir du volume de référence).

$$\frac{\partial(\varepsilon c)}{\partial t} = \mathrm{div}(D_e \vec{\mathrm{grad}} c_i + D_a \vec{\mathrm{grad}} c_i - c_i U) \qquad (120)$$

Par la suite, les hypothèses suivantes vont être faites. Le terme d'accumulation comprend l'accumulation en phase résine et en phase aqueuse c'est-à-dire que :

$$\frac{\partial(\varepsilon c)}{\partial t} = \frac{\partial \varepsilon \left(c_i + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} q_i \right)}{\partial t} \qquad (121)$$

L'accumulation en phase aqueuse peut être négligée car elle est faible par rapport à l'ensemble des termes. Le système posé est considéré comme monodimensionel. Le flux dispersif est négligé. Le flux diffusif sera considéré dans le cadre de la modélisation par limitation par transfert de masse, il peut donc lui aussi être négligé. La somme des flux correspond donc au flux convectif.

$$\frac{\partial(1-\varepsilon) q_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(-c_i U_z) \qquad (122)$$

L'équation présentant l'expression générale de l'équation du transport réactif simplifié peut être combinée avec l'expression du modèle de limitation par transfert de masse pour obtenir :

$$(1-\varepsilon)k_i a_s c_i = \frac{\partial}{\partial z}(-c_i U_z) \quad (123)$$

Le coefficient de transfert de masse dépend de la surface spécifique d'échange : a_s, c'est-à-dire de la surface de la résine au contact de la solution. Si l'hypothèse que les billes de résine sont sphériques et de taille uniforme est posée, l'expression suivante est obtenue :

$$a_s = \frac{\text{Aire de la bille de résine}}{\text{Volume de la bille de résine}} \quad (124)$$

$$a_s = \frac{4\pi r^2}{4/3\,\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{3\times 2}{d_p}$$

$$a_s = \frac{6}{d_p}$$

Donc :

$$(1-\varepsilon)k_i \frac{6}{d_p} c_i = \frac{\partial}{\partial z}(-c_i U_z) \quad (125)$$

L'expression précédente est intégrée sur la longueur de la colonne. Pour cela, l'hypothèse posée est que le coefficient de transfert de masse, la vitesse, la porosité et le diamètre de particule sont indépendants de la position et de la concentration le long de la colonne.

$$\int_{z=0}^{z=L} (1-\varepsilon)k_i \frac{6}{d_p} \partial z = \int_{c_{ientrée}}^{c_{isortie}} -U_z \frac{\partial c_i}{c_i} \quad (126)$$

$$k_i = -\frac{1}{6(1-\varepsilon)} d_p \frac{U_z}{L} \ln\left(\frac{c_i(L)}{c_{i0}}\right)$$

L'équation est réécrite pour avoir la concentration en sortie :

$$c_i(L) = c_{i0} e^{\frac{-k_i 6(1-\varepsilon)L}{U_z d_p}} \quad (127)$$

Pour aller plus loin, nous allons essayer de développer notre propre solution : le modèle physico-chimique.

II.4.2 Modèle physico-chimique avec un couplage transport convectif et diffusif dans la totalité de la colonne

II.4.2.1 Régime quasi-stationnaire

La dispersion est postulée négligeable. Le transport est considéré comme convectif entre les billes de résine et diffusif au sein du film de Nernst. Le transport, dans ce cas, peut être représenté par deux boites, l'une comprenant la convection et l'autre la diffusion (voir Figure 51).

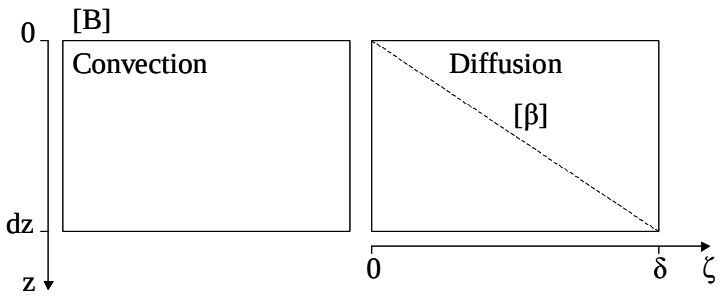


Figure 51 : Représentation schématique d'un transport convectif sur dz et diffusif sur δ.

La vitesse et la concentration sont supposées, constantes sur la largeur x de la colonne. Le flux convectif est donc le même quelque soit l'abscisse x de la colonne. Si un bilan est réalisé sur une tranche, une opération de ce type est posée :

$$\text{Accumulation} = \text{entrée} - \text{sortie} \qquad (128)$$

Dans ce cas, l'équation de continuité dans le cadre d'un régime quasi-stationnaire s'écrit :

$$\frac{\partial n_B}{\partial t} = -J_{diff} n S_{bille} + \left(\left(J_{conv}\right) - \left(J_{conv} + dJ_{conv}\right)\right) dv.\varepsilon \qquad (129)$$

$$\frac{\partial c_B.dv.\varepsilon}{\partial t} = -J_{diff} n S_{bille} + \left(\left(J_{conv}\right) - \left(J_{conv} + \left(\frac{\partial J_{conv}}{\partial v}\right)dv\right)\right).\varepsilon \qquad (130)$$

$$\frac{\partial c_B.\varepsilon}{\partial t} = \frac{-J_{diff} n S_{bille}}{dv} - \varepsilon \frac{\partial J_{conv}}{\partial v} \qquad (131)$$

n : nombre de billes de résine

S_{bille} : surface d'une bille de résine

S : surface au travers de laquelle circule le flux convectif

Dans la cadre d'un régime quasi-stationnaire, le terme d'accumulation est nul. L'équation (96) devient donc:

$$0 = \frac{-J_{diff} n S_{bille}}{dv} + \varepsilon \frac{\partial J_{conv}}{\partial v} \qquad (132)$$

$$0 = \frac{n S_{bille} D_e}{dv} \frac{\partial [\beta]}{\partial \zeta} - \varepsilon \frac{\partial [B] Q}{S \partial z} \qquad (133)$$

$$0 = \frac{n S_{bille} D_e}{dv} \frac{\partial [\beta]}{\partial \zeta} - \varepsilon \frac{\partial [B] S u}{S \partial z} \qquad (134)$$

$$0 = \frac{n S_{bille} D_e}{S.dz} \frac{\partial [\beta]}{\partial \zeta} - \varepsilon u \frac{\partial [B]}{\partial z} \qquad (135)$$

$[\beta]$: concentration de B dans le film de Nernst en mol.m^{-3}

Comme :

$$S.dz = V_t \qquad (136)$$

Alors :

$$0 = \frac{n S_{bille} D_e}{V_t} \frac{\partial [\beta]}{\partial \zeta} - \varepsilon u \frac{\partial [B]}{\partial z} \qquad (137)$$

Donc :

$$\frac{\partial [B]}{\partial z} = \frac{n S_{bille} D_e}{u \varepsilon V_t} \frac{\partial [\beta]}{\partial \zeta} \qquad (138)$$

Sachant que la porosité peut s'exprimer :

$$\varepsilon V_t = V_t - V_{bille} \quad (139)$$

Le volume total de billes dans la colonne équivaut à :

$$V_{bille} = n\frac{4}{3}\pi r^3 \quad (140)$$

Donc :

$$\varepsilon = 1 - \frac{n\frac{4}{3}\pi r^3}{V_t} \quad (141)$$

Le nombre de billes n vaut donc :

$$n = -(\varepsilon - 1)\frac{V_t}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (142)$$

Alors, l'équation de continuité s'écrit :

$$\frac{\partial[B]}{\partial z} = -\frac{(\varepsilon - 1)V_t S D_e}{\frac{4}{3}\pi r^3 u \varepsilon V_t}\frac{\partial[\beta]}{\partial \zeta} \quad (143)$$

Avec la surface d'une bille de résine qui vaut :

$$S_{bille} = 4\pi r^2 \quad (144)$$

L'équation de continuité devient donc :

$$\frac{\partial[B]}{\partial z} = -\frac{(\varepsilon - 1)V_t 4\pi r^2 D_e}{\frac{4}{3}\pi r^3 u \varepsilon V_t}\frac{\partial[\beta]}{\partial \zeta} \quad (145)$$

$$\frac{\partial[B]}{\partial z} = -\frac{(\varepsilon - 1)D_e}{\frac{1}{3}ru\varepsilon}\frac{\partial[\beta]}{\partial \zeta} \quad (146)$$

L'équation de diffusion-convection est développée :

$$\frac{\partial[B]}{\partial z} = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_p u \varepsilon} D_e grad(\beta) \quad (147)$$

d_p : diamètre de la particule en m

L'équation (114) a été définie dans le cadre d'un transport réactif uniquement diffusif pour un régime semi-stationnaire. Cette équation correspond à :

$$[\beta] = \frac{(\beta_\delta - \beta_0)}{\delta}\zeta + \beta_0 \quad (148)$$

Le terme diffusif vaut :

$$\frac{\partial[\beta]}{\partial \zeta} = \frac{(\beta_\delta - \beta_0)}{\delta} \quad (149)$$

donc :

$$\frac{\partial[B]}{\partial z} = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_p U \varepsilon} D_e \frac{(\beta_\delta - \beta_0)}{\delta} \quad (150)$$

En début d'expérience, la concentration à δ est égale à :

$$\beta_\delta \approx 0 \quad (151)$$

Soit :

$$\frac{\partial[B]}{\partial z} = -\frac{6(1-\varepsilon)}{d_p u \varepsilon}\frac{D_e}{\delta}\beta_0 \quad (152)$$

$$\frac{\partial[B]}{\partial z} = -\frac{6(1-\varepsilon)\varepsilon}{d_p U \varepsilon}\frac{D_e}{\delta}\beta_0 \quad (153)$$

$$\frac{\partial[B]}{\partial z} = -\frac{6(1-\varepsilon)}{d_p U}\frac{D_e}{\delta}\beta_0 \quad (154)$$

$$\int_{\beta_0}^{Bz}\partial[B] = \int_{z=0}^{z=Z} -\frac{6(1-\varepsilon)}{d_p U}\frac{D_e}{\delta}\beta_0 \partial z \quad (155)$$

Après intégration, l'équation suivante est obtenue :

$$B(z) = \beta_0 e^{\frac{-D_e 6(1-\varepsilon)Z}{\delta U d_p}} \quad (156)$$

II.4.2.2 Cas particulier : Re-introduction du temps

Dans le cadre d'un transport réactif en régime purement diffusif, en régime quasi-stationnaire, mais avec chargement de la résine, l'équation (116) (qui permet d'obtenir la concentration de B à ζ=δ) vaut :

$$\beta(\zeta,t) = \beta_0\left(1 - e^{-\frac{D_e}{\delta K_d}t}\right) \quad (157)$$

Si l'équation en régime convectif-diffusif (149) est reprise en réintroduisant la concentration à ζ=O, l'équation suivante est obtenue :

$$\frac{\partial[B]}{\partial z} = -\frac{6(1-\varepsilon)D_e}{d_p U \delta}(\beta_\delta - \beta_0) \quad (158)$$

Si la concentration à ζ=δ est remplacée par le terme obtenu en transport réactif, en régime diffusif, l'équation (123) devient :

$$\frac{\partial[B]}{\partial z} = -\frac{6(1-\varepsilon)D_e}{d_p U \delta}\left(\beta_0\left(1 - e^{-\frac{D}{\delta K_d}t}\right) - \beta_0\right) \quad (159)$$

$$\frac{\partial[B]}{\partial z} = -\frac{6(1-\varepsilon)D_e}{d_p U \delta}\beta_0 e^{-\frac{D_e}{\delta K_d}t} \quad (160)$$

Les termes de l'équation peuvent être rassemblés pour définir :

$$\frac{\partial[B]}{\partial z} = -\Omega\beta_0 e^{-\varpi t} \quad (161)$$

avec $\Omega = \frac{6(1-\varepsilon)D_e}{d_p U \delta}$ (162)

et $\varpi = \frac{D_e}{\delta K_d}$ (163)

Hors :

$$\beta_0 = B_z \quad (164)$$

Donc :

$$\frac{\partial[B]}{\partial z} = -\Omega B_z e^{-\omega t} \quad (165)$$

Après intégration :

$$B(z,t) = \left[B_{z=0,t=0}\right] e^{(-\Omega.Z.e^{-\omega t})} \quad (166)$$

A t=0, l'équation devient :

$$B(z) = \left[B_{z=0,t=0}\right] e^{(-\Omega.Z)} \quad (167)$$

II.4.3 Comparaison entre solutions du transport convectif-diffusif et du modèle de limitation par transfert de masse

Avec le modèle de limitation par transfert de masse, l'équation suivante est obtenue :

$$c_{isortie} = c_0 e^{\frac{-k_i 6(1-\varepsilon)L}{U_z d_p}} \quad (168)$$

Celle-ci est similaire (avec des notations différentes mais équivalentes) à l'équation obtenue (156) dans le modèle physico-chimique pour un transport convectif-diffusif :

$$B(z) = \beta_0 e^{\frac{-D_e 6(1-\varepsilon)Z}{\delta U d_p}} \quad (169)$$

Dans ce cas, le coefficient de transfert de masse varie en fonction du coefficient de diffusion et de l'inverse de l'épaisseur du film de Nernst :

$$k_i = \frac{D_e}{\delta} \quad (170)$$

L'épaisseur du film de Nernst est une donnée d'ajustement expérimentale [Gressier, 2008]. Il est donc difficile d'être prédictif.

Le modèle de limitation par transfert de masse est limité car le coefficient de transfert de masse est par définition un paramètre empirique. Des corrélations empiriques existent pour le calculer. Il a été démontré [Chowdiah et al., 2003] que la plus appropriée pour estimer le coefficient de transfert de masse dans le domaine de production de l'eau ultrapure est la relation de Dwivedi & Upadhyay [Dwivedi et Upadhyay, 1977] :

$$k_i = \frac{D_e}{d_p} \times Sc^{1/3} \times \mathrm{Re} \times \left[\frac{0{,}765}{(\varepsilon \mathrm{Re})^{0{,}820}} + \frac{0{,}365}{(\varepsilon \mathrm{Re})^{0{,}386}}\right] \quad (171)$$

avec :

$$Sc = \frac{\nu}{D_i} \quad (172)$$

ν : viscosité cinématique en $m^2.s^{-1}$

et avec

$$\mathrm{Re} = \frac{d_p.\rho.u}{\varepsilon.\mu} \quad (173)$$

ρ : masse volumique en $kg.m^{-3}$

μ : viscosité dynamique en $kg.s^{-1}$

Son unique limite de validité correspond à un nombre de Reynolds compris entre 0,03 et 42000. La corrélation de Dwivedi & Upadhyay est supposée valide dans le cadre de nos conditions de débit et de concentration qui sont particuliers. Il s'agit d'une première limitation. De plus, l'application de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay à un échange binaire d'ions de mobilité différente suppose la définition d'un coefficient de diffusion représentatif de l'échange. N'ayant pas de moyen de l'estimer *a priori*, le coefficient de diffusion est considéré comme un paramètre d'ajustement qui sera calculé *a posteriori* à partir des résultats expérimentaux obtenus. Il s'agit d'une autre limitation de ce modèle [Mabrouk et al, 2011].

II.4.4 Conclusion

Dans cette partie, l'équation du transport a été résolue de la manière la plus proche de la réalité possible. Pour cela, un modèle physico-chimique a été présenté. Il correspond à la convection entre les billes de résine, et à la diffusion dans le film de Nernst autour de la bille de résine, dans le cadre d'une mise en place du régime quasi-stationnaire très rapide, et d'une vitesse de chargement très lente. Une solution analogue à celle tirée du modèle de limitation par transfert de masse a ainsi été obtenue en considérant que le coefficient de transfert de masse est égal au rapport du coefficient de diffusion par l'épaisseur du film de Nernst. De plus, la solution obtenue a été développée afin de définir un modèle physico-chimique qui permette d'effectuer une comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus.

Pour aller plus loin, une résolution numérique va maintenant être décrite en montrant comment sont traités le transport et la chimie dans le logiciel OPTIPUR

II.5. Transport réactif dans le logiciel OPTIPUR

Le logiciel OPTIPUR (OPTImisation de la PURification des Réseaux) est le fruit d'un co-développement EDF R&D - Mines ParisTech. Cet outil a pour but de simuler le fonctionnement des circuits d'épuration des centrales nucléaires (voir Annexe 10). Il est dérivé du logiciel HYTEC [van der Lee et al., 2002] qui modélise les problématiques liées au transport réactif.

L'objectif de cette dernière partie est de décrire le fonctionnement du logiciel OPTIPUR. Dans un premier temps, les modules de base d'OPTIPUR sont définis. La résolution numérique de l'équation de transport convectif-dispersif est définie. Puis, la résolution du système chimie est présentée, c'est-à-dire les réactions dans le logiciel OPTIPUR. Dans un deuxième temps, les différentes options d'OPTIPUR sont explicitées. L'option de base d'OPTIPUR correspond au couplage de chimie-transport, sans prise en compte de la cinétique liée au film de Nernst. L'option suivante a été développée afin de prendre en compte le transfert dans le film de Nernst par l'introduction d'un flux diffusif prenant en compte un même coefficient de diffusion pour toutes les espèces. La dernière option présentée prend en compte le transfert diffusif au travers du film de Nernst avec un coefficient de diffusion par espèce, et corrige les effets électrostatiques induits à l'aide de l'équation de Nernst-Planck.

Par la suite, les gradients de pression et de température seront considérés comme négligeables.

Dans cette partie, la colonne positionnée verticalement sera représentée horizontalement pour faciliter la compréhension.

II.5.1 Les modules de base d'OPTIPUR

II.5.1.1 Transport convectif-dispersif dans OPTIPUR

L'équation du transport convectif-dispersif en milieu poreux s'écrit dans un cas général :

$$\frac{\partial \varepsilon c}{\partial t} = \mathrm{div}\left(D\overrightarrow{\mathrm{grad}}c - c\vec{U}\right) \qquad (174)$$

Les conditions initiale et aux limites de la fonction concentration c(x,t) sont définies par :

- pour t=0 : $c(x,0)=c_1(x)$
- pour x=0 : $c(0,t)=c_{injection}$
- pour x=L : $\vec{\nabla}c(L,t)=0$

L'équation est résolue par la méthode des volumes finis auxquels correspondent des surfaces finies. La figure suivante (voir Figure 52) représente le domaine d'étude.

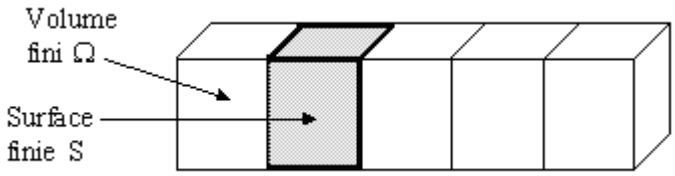


Figure 52 : Présentation du domaine d'étude

Dans ce cas, l'équation précédente (174) devient :

$$\iiint_{\Omega} \frac{\partial \varepsilon c}{\partial t} d\Omega = \iiint_{\Omega} \mathrm{div}\left(D\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,c - c\vec{U}\right) d\Omega \qquad (175)$$

Ω : volume fini en m^3

Le théorème de Green-Ostrogradski (voir Annexe 11) permet d'écrire :

$$\iiint_{\Omega} \frac{\partial \varepsilon c}{\partial t} d\Omega = \iint_{S} \left(D\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,c - c\vec{U}\right)\vec{n}.dS \qquad (176)$$

S : élément de surface en m²

$\vec{n}$: vecteur normal a la surface S (sortant en tout point à la frontière)

La 3D est simplifiée en 1D. Dans ce cas, le volume devient une aire et la surface un périmètre. La figure suivante (voir Figure 53) permet de visualiser ce cas.

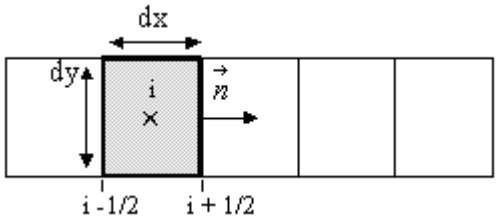


Figure 53 : Présentation de la discrétisation de la colonne par la méthode des volumes finis

Dans ce cas, l'équation du transport convectif-dispersif devient donc :

$$\iint_{aire} \frac{\partial \varepsilon c}{\partial t} dx.dy = \int_{longueur} \left(D\frac{\partial c}{\partial x}\vec{u}_x - c\vec{U}\right)\vec{n}.dy \qquad (177)$$

Une fois intégrée, en supposant que tout est constant sur une face, cette équation devient pour chaque nœud i :

$$\left[\frac{\partial \varepsilon c}{\partial t}\right]_i dx.dy = \left(\left[D\frac{\partial c}{\partial x} - cU\right]_{i+\frac{1}{2}} - \left[D\frac{\partial c}{\partial x} - cU\right]_{i-\frac{1}{2}}\right)dy$$

$$\left[\frac{\partial \varepsilon c}{\partial t}\right]_i dx = \left(D\frac{\partial c}{\partial x}\bigg|_{i+1/2} - c_{i+1/2}U\right) - \left(D\frac{\partial c}{\partial x}\bigg|_{i-1/2} - c_{i-1/2}U\right) \quad (178)$$

Cette équation est discrétisée dans l'espace pour un nœud i avec i=1 à n-2 :

$$\left[\frac{\partial \varepsilon c}{\partial t}\right]_i \Delta x = \left(D\frac{c_{i+1}-c_i}{\Delta x} - c_{i+1/2}U\right) - \left(D\frac{c_i - c_{i-1}}{\Delta x} - c_{i-1/2}U\right) \quad (179)$$

Par la suite, un schéma décentré vers l'amont est utilisé:

$$\begin{cases} c_{i+1/2}U = c_i U \\ c_{i-1/2}U = c_{i-1}U \end{cases} \quad (180)$$

Dans ce cas, l'équation (179) devient pour un nœud i avec i=1 à n-2 :

$$\left[\frac{\partial \varepsilon c}{\partial t}\right]_i \Delta x = \left(D\frac{c_{i+1}-c_i}{\Delta x} - c_i U\right) - \left(D\frac{c_i - c_{i-1}}{\Delta x} - c_{i-1}U\right) \quad (181)$$

Par la suite, la notation suivante est utilisée :

$$\left[\frac{\partial \varepsilon c}{\partial t}\right]_i \Delta x = L_i(c_0 ... c_{n-1}) \quad (182)$$

Dans ce cadre, les conditions initiale et aux limites se traduisent par :

- $c_i(0) = c_1(i)$
- $c_0(t) = c_0$
- $\left.\frac{\partial c(t)}{\partial t}\right|_{n-\frac{1}{2}} = 0$

Pour la discrétisation en temps, une discrétisation semi-implicite est utilisée. Elle correspond dans ce cas précis à une discrétisation centrée en temps :

$$\varepsilon.\Delta x \frac{c_i^{t+dt} - c_i^t}{\Delta t} = \frac{1}{2}L_i(c_0^t ... c_{n-1}^t) + \frac{1}{2}L_i(c_0^{t+dt} ... c_{n-1}^{t+dt}) \quad (183)$$

Le postulat suivant est posé : les valeurs à t sont considérées comme connues et comme inconnues à t+dt. L'équation (183) est transformée de manière à obtenir les éléments connus en fonction des éléments inconnus :

$$\varepsilon.\Delta x \frac{c_i^{t+dt}}{\Delta t} - \frac{1}{2}L_i(c_0^{t+dt} ... c_{n-1}^{t+dt}) = \frac{1}{2}L_i(c_0^t ... c_{n-1}^t) + \varepsilon.\Delta x \frac{c_i^t}{\Delta t} \quad (184)$$

En développant l'équation (184) pour les nœuds i avec i=1 à n-2, la concentration en t+dt est exprimée en fonction de la concentration en t par :

$$\begin{aligned} c_{i-1}^{t+dt}\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{D}{\Delta x}+U\right)\right] + c_i^{t+dt}\left[\frac{\varepsilon.\Delta x}{\Delta t} + \frac{D}{\Delta x} + \frac{U}{2}\right] + c_{i+1}^{t+dt}\left(-\frac{1}{2}\frac{D}{\Delta x}\right) \\ = c_{i-1}^{t}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{D}{\Delta x}+U\right)\right] + c_i^{t}\left[\frac{\varepsilon.\Delta x}{\Delta t} - \frac{D}{\Delta x} - \frac{U}{2}\right] + c_{i+1}^{t}\left(\frac{1}{2}\frac{D}{\Delta x}\right) \end{aligned} \quad (185)$$

L'équation pour le nœud 0 est présentée ci-dessous :

$$c_0^t = c_0 \quad (186)$$

L'équation pour le nœud n-1 est présentée ci-dessous :

$$c_{n-2}^{t+dt}\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{D}{\Delta x}+U\right)\right]+c_{n-1}^{t+dt}\left[\frac{\varepsilon.\Delta x}{\Delta t}+\frac{1}{2}\left(\frac{D}{\Delta x}+U\right)\right]=c_{n-2}^{t}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{D}{\Delta x}+U\right)\right]+c_{n-1}^{t}\left[\frac{\varepsilon.\Delta x}{\Delta t}-\frac{1}{2}\left(\frac{D}{\Delta x}+U\right)\right] \quad (187)$$

Ces équations s'écrivent sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix}\alpha_{00} & \alpha_{01} & 0 & 0 & 0\\ \alpha_{10} & \alpha_{11} & \ddots & 0 & 0\\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0\\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots\\ 0 & 0 & 0 & \ddots & \alpha_{(n-1)(n-1)}\end{pmatrix}\begin{bmatrix}c_0^{t+dt}\\ c_1^{t+dt}\\ .\\ .\\ c_{n-1}^{t+dt}\end{bmatrix}=\begin{pmatrix}\beta_{00} & \beta_{01} & 0 & 0 & 0\\ \beta_{10} & \beta_{11} & \ddots & 0 & 0\\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0\\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots\\ 0 & 0 & 0 & \ddots & \beta_{(n-1)(n-1)}\end{pmatrix}\begin{bmatrix}c_0^{t}\\ c_1^{t}\\ .\\ .\\ c_{n-1}^{t}\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}c_0\\ 0\\ .\\ .\\ 0\end{bmatrix} \quad (188)$$

A partir des équations (185), (186) et (187), il est possible d'identifier les expressions des coefficients α_{ij} :

- pour l'équation associée au nœud i=0 :

$$\alpha_{00}=1 \quad (189)$$

$$\alpha_{01}=0 \quad (190)$$

- pour les équations associées aux nœuds i=1 à n-2

$$\alpha_{i,i-1}=-\frac{1}{2}\left(\frac{D}{\Delta x}+U\right) \quad (191)$$

$$\alpha_{ii}=\frac{\varepsilon.\Delta x}{\Delta t}+\frac{D}{\Delta x}+\frac{U}{2} \quad (192)$$

$$\alpha_{i,i+1}=-\frac{1}{2}\frac{D}{\Delta x} \quad (193)$$

- pour l'équation associée au nœud i=n-1 :

$$\alpha_{n-1,n-2}=-\frac{1}{2}\left(\frac{D}{\Delta x}+U\right) \quad (194)$$

$$\alpha_{n-1,n-1}=\frac{\varepsilon.\Delta x}{\Delta t}+\frac{1}{2}\left(\frac{D}{\Delta x}+U\right) \quad (195)$$

De même, les coefficients β_{ij} sont identifiés :

- pour l'équation associée au nœud i=0 :

$$\beta_{00}=0 \quad (196)$$

$$\beta_{01}=0 \quad (197)$$

- pour les équations associées aux nœuds i=1 à n-2

$$\beta_{i,i-1}=\frac{1}{2}\left(\frac{D}{\Delta x}+U\right) \quad (198)$$

$$\beta_{ii}=\frac{\varepsilon.\Delta x}{\Delta t}-\frac{D}{\Delta x}-\frac{U}{2} \quad (199)$$

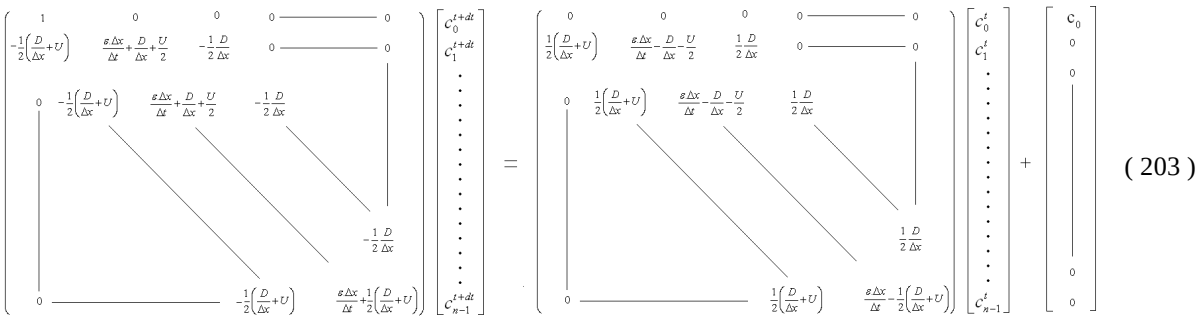
$$\beta_{i,i+1}=\frac{1}{2}\frac{D}{\Delta x} \quad (200)$$

- pour l'équation associée au nœud i=n-1 :

$$\beta_{n-1,n-2}=\frac{1}{2}\left(\frac{D}{\Delta x}+U\right) \quad (201)$$

$$\beta_{n-1,n-1}=\frac{\varepsilon.\Delta x}{\Delta t}-\frac{1}{2}\left(\frac{D}{\Delta x}+U\right) \quad (202)$$

La forme matricielle de cette équation en considérant les conditions initiale et aux limites s'écrit donc :



(203)

Il s'agit là d'un système linéaire à inverser pour déterminer c(t+dt) en fonction de c(t), soit une expression résolvable numériquement. Le transport permet de calculer la concentration totale d'espèces au point i. Ces concentrations totales seront utilisées par la suite dans le cadre de la chimie.

II.5.1.2 Chimie dans OPTIPUR

La chimie dans OPTIPUR est dérivée de CHESS qui est un logiciel de spéciation chimique.

L'ensemble des réactions peut être présenté sous la forme suivante :

$$\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D \qquad (204)$$

La constante correspondant à cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$K = \frac{a_C^{\gamma} a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} a_B^{\beta}} \qquad (205)$$

Des espèces de base sont choisies. Les espèces dérivées sont exprimées à partir des espèces de base.

Pour tout M_x (nombre d'espèce secondaire en phase aqueuse) :

$$\sum_{j=1}^{N_a} \alpha_{ij} B_j \rightleftharpoons A_i \qquad (206)$$

N_a : nombre d'espèce de base en phase aqueuse

α_{ij} : coefficient stœchiométrique associé à l'espèce dérivée A_i et à l'espèce de base B_j

A_i : espèce dérivée (assimilable à des concentrations)

B_j : espèce de base (assimilable à des concentrations)

Pour définir les espèces dérivées, la loi d'action de masse est utilisée. Elle correspond à l'expression de K, constante d'équilibre.

Pour tout i =1….M_x :

$$K_i = \frac{a_{A_i}}{\prod_{k=1}^{N_a} a_B{}^{\alpha_{ij}}} \qquad (207)$$

$$a_{A_i} = K_i \times \prod_{k=1}^{N_a} a_B{}^{\alpha_{ij}} \qquad (208)$$

L'équation de la conservation de la matière est utilisée pour chaque élément de base.

Pour tout j :

$$\left(B_j\right)_{total} = \left[B_j\right] + \sum_{i=1}^{M_x} \alpha_{ij} \left[A_i\right] \qquad (209)$$

Prenons une réaction du type :

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ \quad (210)$$

La constante thermodynamique associée à cette réaction :

$$K = \frac{a_{H^+} a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}} \quad (211)$$

Pour exemple, les espèces suivantes sont considérées comme des espèces de base [de Windt et al., 2005] :
HCO_3^- et H^+

Dans ce cas, l'espèce secondaire correspond à :
CO_3^{2-}

L'équation de la conservation de la matière peut s'écrire :

$$\left[HCO_3^-\right]_{analytique-totale} = \left[HCO_3^-\right] + \left[CO_3^{2-}\right] \quad (212)$$

La résolution du problème repose alors sur l'écriture de la conservation de la matière pour toutes les composantes de base. Dans ces équations, les concentrations des espèces dérivées sont substituées à l'aide de l'équation de la loi d'action de masse correspondante. Cela permet d'écrire un système d'équation non-linéaire de N_a équations à N_a inconnues, avec pour contrainte que les concentrations totales de chaque composante de base soient invariantes. La résolution de ce système permet d'obtenir la spéciation complète.

II.5.2 Les différentes options d'OPTIPUR

II.5.2.1 Option équilibre d'OPTIPUR : le couplage chimie-transport

L'équation du transport convectif-dispersif s'écrit :

$$\frac{\partial \varepsilon \overline{B}}{\partial t} = div\left(D\overrightarrow{grad}\tilde{B} - \tilde{B}\,\vec{U}\right) \quad (213)$$

avec $\overline{B} = \tilde{B} + \hat{B}$ (214)

$\overline{B}$: concentration totale en mol.m^{-3}

$\tilde{B}$: concentration totale aqueuse en mol.m^{-3}

$\hat{B}$: concentration totale fixée en mol.m^{-3}

La discrétisation spatiale de l'équation du transport convectif-dispersif est généralisée dans le cadre de l'utilisation des concentrations totales pour obtenir :

$$\Delta x \frac{\partial \varepsilon \overline{B}}{\partial t} = L(\tilde{B}_0 ... \tilde{B}_{n-1}) \quad (215)$$

$$\Delta x \frac{\partial \varepsilon \left(\tilde{B} + \hat{B}\right)}{\partial t} = L(\tilde{B}_0 ... \tilde{B}_{n-1}) \quad (216)$$

$$\Delta x \frac{\partial \varepsilon \tilde{B}}{\partial t} = L(\tilde{B}_0 ... \tilde{B}_{n-1}) - \Delta x \frac{\partial \varepsilon \hat{B}}{\partial t} \quad (217)$$

Cette équation est discrétisée en temps selon un schéma semi-explicite (½ t et ½ t+dt) :

$$\varepsilon.\Delta x \frac{\left(\tilde{B}^{t+dt} - \tilde{B}^t\right)}{\Delta t} = \frac{1}{2} L(\tilde{B}_0{}^t ... \tilde{B}_{n-1}{}^t) + \frac{1}{2} L(\tilde{B}_0{}^{t+dt} ... \tilde{B}_{n-1}{}^{t+dt}) - \varepsilon.\Delta x \frac{\left(\hat{B}^{t+dt} - \hat{B}^t\right)}{\Delta t} \quad (218)$$

Les conditions de départ sont établies pour chaque pas de temps à partir des valeurs au pas de temps précédent ou des valeurs initiales pour le pas de temps 0. L'initialisation permet de définir une première estimation des concentrations de chaque espèce en solution et de chaque espèce sorbée. Ces valeurs seront utilisées dans le cadre de la première itération de transport :

$$\hat{B}^{t+dt,0} = \hat{B}^{t} \qquad (219)$$

Chaque itération k se décompose en un calcul de transport (indice 2k+1) et un calcul de chimie (indice 2k+2) pour $k \geq 0$.

Par exemple, pour k=0, le système de transport (2k+1=1) est résolue :

$$\begin{aligned}
&\Delta x \frac{\varepsilon\left(\tilde{B}^{t+dt,1} - \tilde{B}^{t}\right)}{\Delta t} = \frac{1}{2} L(\tilde{B}_0{}^{t} \ldots \tilde{B}_{n-1}{}^{t}) + \frac{1}{2} L(\tilde{B}_0{}^{t+dt,1} \ldots \tilde{B}_{n-1}{}^{t+dt,1}) - \Delta x \frac{\varepsilon\left(\hat{B}^{t+dt,0} - \hat{B}^{t}\right)}{\Delta t} \\
&\tilde{B}^{t+dt,1} = \frac{\Delta t}{2\varepsilon\Delta x} L(\tilde{B}_0{}^{t} \ldots \tilde{B}_{n-1}{}^{t}) + \frac{\Delta t}{2\varepsilon\Delta x} L(\tilde{B}_0{}^{t+dt,1} \ldots \tilde{B}_{n-1}{}^{t+dt,1}) - \hat{B}^{t+dt,0} + \hat{B}^{t} + \tilde{B}^{t} \\
&\tilde{B}^{t+dt,1} - \frac{\Delta t}{2.\varepsilon.\Delta x} L(\tilde{B}_0{}^{t+dt,1} \ldots \tilde{B}_{n-1}{}^{t+dt,1}) = \frac{\Delta t}{2.\varepsilon.\Delta x} L(\tilde{B}_0{}^{t} \ldots \tilde{B}_{n}{}^{t}) + \tilde{B}^{t} - \hat{B}^{t+dt,0} + \hat{B}^{t}
\end{aligned} \qquad (220)$$

Il est ainsi possible d'obtenir la nouvelle évaluation de la concentration totale :

$$\overline{B}^{t+dt,1} = \tilde{B}^{t+dt,1} + \hat{B}^{t+dt,0} \qquad (221)$$

Après cette itération de transport prend place une itération de chimie pour (2k+2=2). Dans le cadre de cette dernière, la concentration totale est utilisée pour établir la concentration totale aqueuse $\tilde{B}^{t+dt,2}$ et surtout sorbée $\hat{B}^{t+dt,2}$ à partir de l'expression de la loi d'action de masse et de l'expression de la conservation de la matière. La valeur de la concentration totale sorbée est par la suite réinjectée dans le transport pour réaliser une nouvelle itération.

La forme générale pour une itération k est présentée ci-dessous pour le transport (2k+1) :

$$\begin{aligned}
&\Delta x \frac{\varepsilon\left(\tilde{B}^{t+dt,2k+1} - \tilde{B}^{t}\right)}{\Delta t} = \frac{1}{2} L(\tilde{B}_0{}^{t} \ldots \tilde{B}_{n-1}{}^{t}) + \frac{1}{2} L(\tilde{B}_0{}^{t+dt,2k+1} \ldots \tilde{B}_{n-1}{}^{t+dt,2k+1}) - \Delta x \frac{\varepsilon\left(\hat{B}^{t+dt,2k} - \hat{B}^{t}\right)}{\Delta t} \\
&\tilde{B}^{t+dt,2k+1} - \frac{\Delta t}{2.\varepsilon.\Delta x} L(\tilde{B}_0{}^{t+dt,2k+1} \ldots \tilde{B}_{n-1}{}^{t+dt,2k+1}) = \frac{\Delta t}{2.\varepsilon.\Delta x} L(\tilde{B}_0{}^{t} \ldots \tilde{B}_{n}{}^{t}) + \tilde{B}^{t} - \hat{B}^{t+dt,2k} + \hat{B}^{t}
\end{aligned} \qquad (222)$$

Tout comme précédemment, l'itération générale pour la chimie (2k+2) permet d'obtenir $\hat{B}^{t+dt,2k+2}$ à partir de la nouvelle concentration totale obtenue grâce à l'itération sur le transport.

Ceci continue jusqu'à ce que le système converge. La convergence a été définie par rapport à une variation maximale entre deux itérations de la concentration totale d'espèces sorbées.

Le schéma suivant (voir Figure 54) présente le couplage chimie-transport en concentration totale sorbée $\hat{B}$ et en solution $\tilde{B}$. Lors de la première itération, le transport entraîne une augmentation de la concentration totale d'espèces en solution puis la chimie entraîne une modification de la concentration totale d'espèce sorbée et en solution. La concentration totale sorbée va ainsi être modifiée par rapport à la concentration totale en solution. La concentration totale (somme de la concentration totale en solution et de la concentration totale sorbée) reste inchangée dans le cadre de la chimie. Les itérations continuent jusqu'à ce que le système converge.

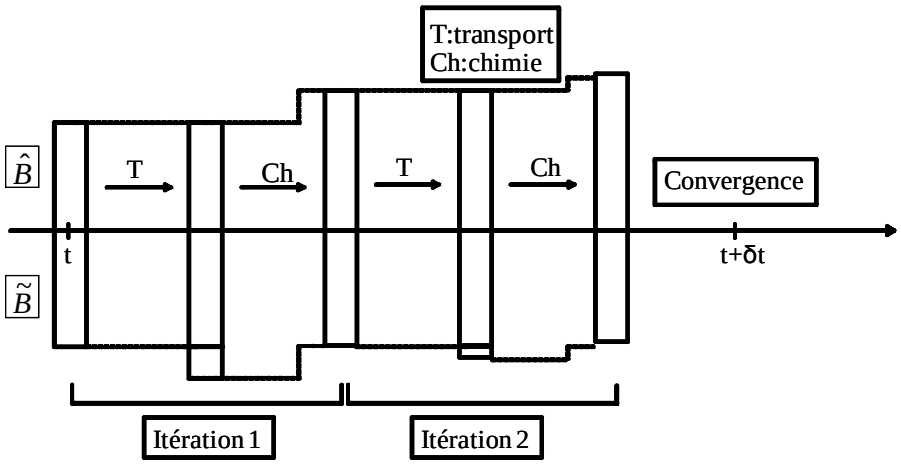


Figure 54 : Schéma représentatif de l'évolution de la phase sorbée et libre du module couplé chimie–transport dans OPTIPUR

II.5.2.2 Option MTC d'OPTIPUR : Ajout du terme diffusif

L'option MTC (Mass Transfer Coefficient) d'OPTIPUR consiste à ajouter un nouveau module qui traite la diffusion dans le film de Nernst (voir Figure 55).

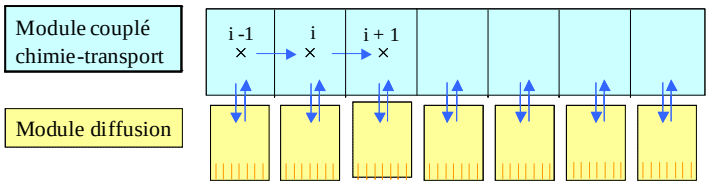


Figure 55 : Schéma représentatif de l'option équilibre d'OPTIPUR avec l'ajout du module de diffusion en parallèle du module couplé chimie-transport

Dans le module couplé chimie-transport, la sorption est enlevée en considérant l'accumulation en phase résine nulle pour ce module, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'adsorption dans la partie eau libre. Seul le transport et la chimie aqueuse sont pris en compte entre les billes de résine :

$$\frac{\partial \varepsilon \tilde{B}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial \tilde{B}}{\partial x} + \tilde{B}U_x \right) - \frac{\partial \varepsilon \hat{B}}{\partial t} + a_s(1-\varepsilon)J_{\tilde{\beta}} \qquad (223)$$

En contrepartie, un module diffusion est ajouté qui permet de simuler le transport diffusif dans le film de Nernst [Defives et Rojey, 1976] et la sorption sur les billes de résine. Il est caractérisé par un flux d'échange entre l'eau libre et le film de Nernst présent autour de la bille de résine :

$$-a_s(1-\varepsilon)J_{\tilde{\beta}} = \frac{\partial \varepsilon^* \overline{\beta}}{\partial t} \qquad (224)$$

ε^* : porosité (volume d'eau libre et immobile divisée par le volume total de la colonne)

Le coefficient de transfert de masse est utilisé pour caractériser le flux diffusif dans le film de Nernst :

$$J_{\tilde{\beta}} = k_\beta \Delta \tilde{\beta} \qquad (225)$$

$$\Leftrightarrow J_{\tilde{\beta}} = k_\beta \left(\tilde{\beta} - \tilde{\beta}^* \right) \qquad (226)$$

$\tilde{\beta}$: concentration totale aqueuse à l'interface film de Nernst-solution (mol.m^{-3}) (voir Figure 56)

$\tilde{\beta}^*$: concentration totale aqueuse à l'interface bille-film de Nernst (mol.m^{-3}) (voir Figure 56)

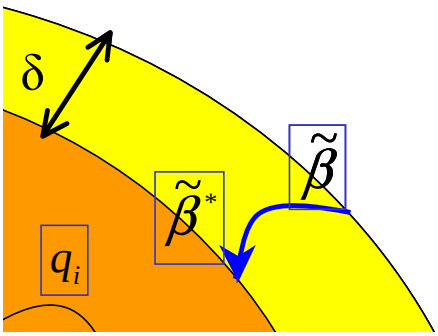


Figure 56 : Schéma représentatif des concentrations dans une bille de résine en fonction de leurs localisations

Le système obtenu est discrétisé et mis sous format matriciel afin de le résoudre.

Un seul coefficient de transfert de masse (donc un seul coefficient de diffusion) commun à toutes les espèces est utilisé pour définir le transport dans le film de Nernst entourant les billes de résine afin de conserver l'électroneutralité dans le cadre de l'utilisation des concentrations totales.

Cette approche permet de modéliser de façon satisfaisante l'ensemble de la courbe de sortie d'espèces ayant des coefficients de diffusion proches.

La limitation de cette option équilibre d'OPTIPUR réside dans son incapacité à simuler le comportement de solution multi-composant contenant des ions ayant des coefficients de transfert de masse différents.

II.5.2.3 Option NP d'OPTIPUR : Ajout du terme électro-diffusif

Dans cette option NP (Nernst-Planck) [de Dieuleveult et al., en préparation], le transfert dans le film de Nernst, calculé par le module diffusion est exprimé à l'aide des équations de Nernst-Planck.

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial \zeta} - u_i z_i c_i \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} \qquad (227)$$

avec :

$$u_i = \frac{D_i F}{RT} \qquad (228)$$

donc

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial \zeta} - \frac{D_i F}{RT} z_i c_i \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} \qquad (229)$$

Le premier terme de l'équation de Nernst-Planck représente le flux diffusif. Ce dernier, pris en compte seul, peut générer une différence de potentiel lorsque des ions ayant des coefficients de diffusion différents sont échangés. Afin de conserver l'électroneutralité, le flux électrique est donc pris en compte. Il s'agit du second terme de l'équation.

Dans cette option NP, des coefficients de diffusion différents pour chaque espèce sont introduits au niveau du film de Nernst. Le coefficient d'activité pour chaque espèce est considéré égal à 1.

Les autres directions que ζ pour le potentiel électrique sont exclues.

La condition d'électroneutralité est exprimée par l'équation suivante.

$$J_T = \sum_{i=1}^{m} z_i J_i = 0 \qquad (230)$$

Une expression du gradient de potentiel est ainsi obtenue.

$$\frac{\partial \phi}{\partial \zeta} = -\frac{RT}{F} \times \frac{\sum_{i=1}^{n} z_i D_i \frac{\partial c_i}{\partial \zeta}}{\sum_{i=1}^{n} z_i^2 D_i c_i} \qquad (231)$$

L'épaisseur moyenne du film de Nernst $\overline{\delta}$ est obtenue à l'aide de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay.

$$k_i = \frac{D_i}{d_p} \times Sc^{1/3} \times \mathrm{Re} \times \left[\frac{0{,}765}{(\varepsilon \mathrm{Re})^{0{,}820}} + \frac{0{,}365}{(\varepsilon \mathrm{Re})^{0{,}386}} \right] \qquad (171)$$

$$\Leftrightarrow \frac{D_i}{\overline{\delta}} = \frac{D_i}{d_p} \times Sc^{1/3} \times \mathrm{Re} \times \left[\frac{0{,}765}{(\varepsilon \mathrm{Re})^{0{,}820}} + \frac{0{,}365}{(\varepsilon \mathrm{Re})^{0{,}386}} \right] \qquad (232)$$

$$\Leftrightarrow \overline{\delta} = \left[\frac{1}{d_p} \times Sc^{1/3} \times \mathrm{Re} \times \left[\frac{0{,}765}{(\varepsilon \mathrm{Re})^{0{,}820}} + \frac{0{,}365}{(\varepsilon \mathrm{Re})^{0{,}386}} \right] \right]^{-1} \qquad (233)$$

$$\Leftrightarrow \overline{\delta} = \left[\frac{1}{d_p} \times \left(\frac{\nu}{D_r} \right)^{1/3} \times \mathrm{Re} \times \left[\frac{0{,}765}{(\varepsilon \mathrm{Re})^{0{,}820}} + \frac{0{,}365}{(\varepsilon \mathrm{Re})^{0{,}386}} \right] \right]^{-1} \qquad (234)$$

Le coefficient de diffusion effectif global D_r est défini de la manière suivante.

$$D_r = \frac{\sum_{i=1}^{n} J_i \delta}{\sum_{i=1}^{n} \left| c_i^* - c_i \right|} \qquad (235)$$

Ce dernier est réintroduit dans l'expression de l'épaisseur moyenne du film de Nernst pour obtenir celle-ci. A noter que si l'expression du coefficient effectif global s'exprime en fonction de l'épaisseur du film de Nernst, ce dernier paramètre est éliminé. En effet, l'expression du flux discrétisé fait apparaître l'épaisseur du film de Nernst au dénominateur.

L'expression de l'épaisseur du film de Nernst moyenne sera ré-introduite dans l'expression du flux en concentration totale.

Le flux en concentration totale s'exprime à partir de la somme des flux par espèce secondaire multipliée par le coefficient stœchiométrique correspondant à l'espèce et à la somme des flux des espèces de base associée.

$$J_{\tilde{\beta}_j} = \sum_{i=0}^{n} \alpha_{ij} J_i + \sum_{j=0}^{m} J_j \qquad (236)$$

soit :

$$J_{\tilde{\beta}_j} = -\frac{\partial D_{eff,j} \tilde{\beta}_j}{\partial \zeta} - \frac{D_{eff,j} F}{RT} z_{eff,j} \tilde{\beta}_j \times \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} \qquad (237)$$

avec :

$$D_{eff,j} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \alpha_{ij} D_i c_i}{\tilde{\beta}_j} \qquad (238)$$

et :

$$z_{eff,j} = \frac{\sum_{B=1}^{Nmob} \alpha_{ij} z_i D_i c_i}{D_{eff,j} \tilde{\beta}_j} \quad (239)$$

L'expression du gradient de potentiel est réintroduite dans l'équation du transport exprimée en fonction du flux en concentration totale.

$$J_{\tilde{\beta}_j} = -\frac{\partial D_{eff,j} \tilde{\beta}_j}{\partial \zeta} - D_{eff,j} z_{eff,j} \tilde{\beta}_j \frac{\sum_{i=1}^{n} z_i D_i \frac{\partial c_i}{\partial \zeta}}{\sum_{i=1}^{n} z_i^2 D_i c_i} \quad (240)$$

Il s'agit d'un modèle étendu, plus proche de la réalité puisqu'il prend en compte des coefficients de diffusion différents et les flux électriques à l'intérieur du film de Nernst.

II.5.3 Conclusion

Cette quatrième et dernière partie visait à présenter les modèles pris en compte dans le code OPTIPUR. La discrétisation spatiale et temporelle de l'équation du transport a été présentée. Puis, le fonctionnement de la chimie a été explicité. Par la suite, les différentes options d'OPTIPUR ont été présentées. L'option équilibre correspond au modèle de base couplé chimie-transport. Ce logiciel a par la suite subi deux modifications. Dans l'option MTC, un module de diffusion en parallèle du module couplé chimie-transport a été ajouté. Dans ce module diffusion, le transport est caractérisé par un flux diffusif modélisé par un seul et même coefficient de transfert de masse. Afin de conserver l'électro-neutralité, un seul et même coefficient de diffusion est utilisé pour représenter les flux de concentration total. Dans l'option NP, le transport dans le module diffusion est exprimé au travers de l'équation de Nernst-Planck. Il permet de prendre en compte un coefficient de diffusion par espèce et les flux électriques. Il s'agit d'un modèle plus perfectionné du fonctionnement du système, sans doute plus proche de la réalité.

II.6. Synthèse

L'objectif est de présenter une étude sur la compréhension et la prédiction du comportement d'une colonne remplie de REI. Les différents points développés par la suite ont pour but de mieux appréhender le fonctionnement du transport et de l'échange d'ions en milieu poreux ainsi que de présenter des modèles qui permettent de prévoir le comportement des REI.

Tout d'abord, les différents types de transport ont été définis afin d'exprimer l'équation générale du transport en milieu poreux. Cette équation est résolvable analytiquement dans certains cas particuliers. Puis, le transport a été étudié dans certaines parties de la colonne remplie de REI. Il y a la zone entre les billes de résine et la zone du film de Nernst autour des billes de REI. Le transport non réactif a été traité dans ces deux zones séparément puis le transport réactif à l'équilibre a été traité. L'ensemble de ces solutions a permis le développement d'un modèle prenant en compte la totalité de la colonne correspondant aux vides entre les billes et aux films de Nernst autour des billes. Il s'agit du modèle physico-chimique. A partir de ce modèle, on a obtenu une formule donnant la concentration de polluant en sortie. La solution obtenue est analogue à celle trouvée dans le cadre du modèle de limitation par transfert de masse. Cette solution a été développée afin d'obtenir un modèle représentatif de l'échange d'ions en milieux poreux global avec un débit important qui prend en compte la limitation au transfert du fait de la présence d'un film de Nernst.

La résolution analytique de l'équation de transport n'est possible que dans certains cas particuliers. Pour résoudre cette équation d'une manière plus complète et plus précise, une solution numérique a été développée et implémentée dans l'outil OPTIPUR. Le logiciel OPTIPUR résout la chimie en solution et l'équation générale du transport en utilisant une discrétisation spatiale et temporelle. Ce modèle couplé chimie-transport correspond à l'option équilibre d'OPTIPUR. Par la suite, l'option MTC d'OPTIPUR a été développée en ajoutant un module de diffusion permettant d'implémenter une limitation par transfert de masse. Et enfin, l'option NP d'OPTIPUR, est capable de traiter un échange multi-composant en traitant le transport dans le

module diffusion à l'aide de l'équation de Nernst-Planck. Il permet de prendre en compte un coefficient de diffusion par espèce et les flux électriques.

Dans la partie suivante, le volet expérimental sera abordé sous la forme d'une étude paramétrique du coefficient de transfert de masse. La corrélation de Dwivedi & Upadhyay sera testée pour vérifier sa validité dans le cadre de conditions type CNPE. Par la suite, les résultats expérimentaux obtenus pourront être comparés avec les simulations issues des différentes options d'OPTIPUR dans le cadre du volet modélisation.

Chapitre III. Etude expérimentale de la cinétique en colonne

L'objectif est d'étudier l'échange d'ions en colonne en condition CNPE. Les contaminants choisis doivent présenter un équilibre favorable avec ceux présents initialement dans l'échangeur d'ions afin de s'affranchir des facteurs liés à l'équilibre réactionnel. En effet, nous allons nous intéresser principalement à l'étude de la cinétique en colonne grâce à l'obtention de courbes de saturation (voir I.5.3.1) en début d'expérience. Ces dernières seront utiles pour mieux comprendre la cinétique en colonne mais aussi pour calibrer et valider le logiciel OPTIPUR.

Le logiciel OPTIPUR est capable de modéliser dans un cas général : soit un échange multi-composant avec des ions de mobilité et de valence différente (voir II.5.). Cet outil numérique repose sur l'utilisation du modèle de limitation par transfert de masse. Ce dernier est caractérisé par des coefficients de transfert de masse (Mass Transfer Coefficient ou MTC) qui ont été explicités (voir I.5.2.3.2.iii) et ont fait l'objet d'une étude théorique (voir II.4.1).

Nous allons aborder dans cette partie le volet expérimental de cette étude. Pour cela, nous allons étudier l'influence de certains paramètres sur la fuite ionique cinétique, mesurer les MTC correspondants et interpréter les résultats obtenus. Ceci se fera dans le cadre d'une étude paramétrique. Les paramètres testés ont été choisis avec soin en regard de leur influence sur la limitation au transfert de masse et des données récoltées au cours de l'étude bibliographique.

Des études sur la cinétique en colonne des REI limitée par la diffusion dans le film ont déjà été réalisées dont les conclusions principales sont présentées ci-après. L'étude de Frish et Kunin [Frish et Kunin, 1960] comparait l'influence de certains paramètres sur la courbe de saturation tels que le débit, la concentration en entrée, la hauteur de colonne, la température, le diamètre de particule (distribution) et le type de polluant. Par la suite, Harries [Harries et Ray, 1984] a travaillé sur la fuite ionique cinétique en utilisant des MTC. Ils ont comparé les performances de résines anioniques de type gel et macroporeuse en testant certains paramètres tels que le débit, la concentration en entrée, la hauteur de colonne, le diamètre de particule et la dégradation des REI. Par la suite, Harries [Harries, 1986] [Harries, 1990] a étudié les performances des lits mélangés. Par ailleurs, Ball [Ball et Harries, 1988] a mené une étude sur les paramètres primordiaux pour une bonne tenue dans des conditions type CNPE. Ces paramètres doivent limiter la dégradation. Il s'agit de la valeur de la CE, de la résistance de la bille, de l'uniformisation du diamètre des particules, de la densité des billes et d'une valeur limite de MTC. Une étude sur l'influence de la dégradation des REI sur les MTC a aussi été réalisée [Lee et al., 1997]. Le MTC est donc couramment utilisé pour étudier les procédés à base de REI.

Afin de vérifier les tendances observées dans la littérature et d'aller plus loin, nous avons réalisé une étude expérimentale sur la fuite ionique cinétique en utilisant les MTC. L'originalité de notre étude repose sur le fait que nous utiliserons les mêmes REI qu'en CNPE, des solutions présentant des composés similaires à ceux présents en CNPE mais dans des concentrations très supérieures à celles rencontrées en CNPE, et des conditions d'utilisation (vitesse de filtre et temps de contact) type CNPE. Nous essayerons donc de nous approcher le plus possible du contexte industriel de notre étude afin d'extrapoler facilement les données obtenues.

Tout d'abord, nous allons présenter le protocole expérimental puis les résultats expérimentaux obtenus et enfin leurs interprétations.

III.1. Protocole expérimental

Dans cette partie, le protocole expérimental utilisé dans le cadre des expériences de fuite ionique cinétique va être présenté. Pour commencer, la technique de préparation des solutions va être explicitée. Puis, le montage expérimental sera décrit. Et enfin, les outils d'analyse seront présentés ainsi que la méthode de validation utilisée pour vérifier leur exactitude.

III.1.1 Préparation des solutions

Les solutions préparées sont représentatives du fluide qui circule dans le circuit primaire lors de la mise à l'arrêt à froid. Les contaminants et leurs concentrations respectives lors de la MAF ont été présentés précédemment (voir I.3.2 et I.3.3). Ces solutions contiennent 2000 ppm de bore, du lithium et des contaminants en concentration moins importante (de l'ordre du ppm). Le lithium n'est pas présent dans nos solutions afin de ne pas créer de compétition avec les autres cations même si *a posteriori* nous savons que cela n'aurait pas eu d'influence (voir I.1.1.1.1.i et I.1.1.1.1.ii). L'absence de lithium a aussi un impact sur le pH. Ce dernier reste légèrement acide dans ce cas particulier.

Nous avons choisi d'étudier le nickel car il s'agit du contaminant en solution qui présente la plus grande concentration lors de la MAF. Seul le fer approche les valeurs de concentration du nickel et les dépasse même en fonctionnement en puissance (voir I.3.2). Ce dernier n'est pas étudié à cause des possibles contaminations par le media ambiant : en effet, le matériel de laboratoire en métal est principalement composé de fer. De plus, d'après une étude de spéciation du fer en milieu primaire, ce dernier précipiterait et ne serait donc pas présent sous forme soluble [Elain, 2004]. Le nickel présente aussi l'avantage de posséder des propriétés physico-chimiques analogues à celle du cobalt qui est l'élément présentant la plus importante dosimétrie. La valence et la rapidité (caractérisé par le coefficient de diffusion), propriétés analogues des deux éléments, sont importantes dans le cadre de l'étude de la cinétique en colonne (voir I.5.3.2). Dans le cadre de l'échange multi-composant, en plus du nickel, le césium a été étudié. Ce dernier a été choisi car il présente une valence et un coefficient de diffusion différent du nickel (voir Tableau 8). De plus, il s'agit de l'ion monovalent qui présente la plus forte dosimétrie et une des plus importantes concentrations (voir I.3.2). Dans les deux cas, l'équilibre est favorisé pour les contaminants présents en phase aqueuse externe puisque la REI est initialement sous forme proton (voir Tableau 8).

Tableau 8: Valence, coefficient de diffusion et constante de sélectivité des ions précédemment cités

Ions cités	Valence	Coefficient de diffusion x 10^{-9} ($m^2.s^{-1}$)	Constante de sélectivité $K_{H/i}$
Nickel	Divalent (Ni^{2+})	0,661	4,9
Cobalt	Divalent (Co^{2+})	0,732	4,7
Fer	Trivalent (Fe^{3+})	0,597	$>>K_{Ni/H}$
Césium	Monovalent (Cs^{+})	2,056	4,1
Lithium	Monovalent (Li^{+})	1.029	0,8
Proton	Monovalent (H^{+})	9,311	1

Dans ce milieu (représentatif du milieu primaire), l'étude de la spéciation du nickel démontre que le nickel est totalement solubilisé. Par contre, les avis divergent sur les espèces présentes. Pour certains [Bousher, 1995], l'espèce libre Ni^{2+} est largement majoritaire, alors que pour d'autres [Elain, 2004], il y a présence d'un complexe borate de nickel $[Ni(B(OH)_4]^{3-}$ en quantité non négligeable dans des proportions fonction du pH de la solution. Il est donc important de respecter la composition type du milieu primaire afin de respecter les conditions rencontrées en CNPE, soit les conditions réelles (ces conditions imposant déjà un nombre d'espèces ioniques variables selon les auteurs).

Afin de se placer dans des conditions similaires à la MAF, la solution doit contenir des composants similaires à ceux présents lors de la MAF. Le nickel ne peut donc pas être introduit sous forme de sel de nickel ($NiCl_2$) car la présence de chlorure altérerait la composition de la solution et pourrait perturber l'interprétation des résultats. Nous avons donc dissous du nickel sous forme de poudre ultra-pure à 99,998 % : le nickel (insoluble dans l'eau pure) est soluble dans des solutions acides. La poudre de nickel a été mélangée à une solution d'eau et d'acide borique (présentant une concentration de 2000 ppm de bore 99,8 %) dans un flacon fermé (en polyéthylène). Le flacon a été placé dans un banc de lixiviation étuve à une température de 50°C. La conjugaison d'un milieu chaud (50 °C), légèrement acide (pH = 4,9) et agité a permis de solubiliser une partie du nickel en respectant la composition d'une solution type MAF. Au bout d'un mois, la solution est filtrée sur Büchner (il est possible de récupérer le nickel poudre pour le réutiliser). Cette dernière présente une concentration de nickel de l'ordre de 50 ppm. Ces solutions peuvent être diluées pour être utilisées comme solution initiale lors des diverses expériences. Une autre technique consistant à faire percoler une solution de borate métallique sur une résine cationique chargée en nickel [Elain, 2004] n'a pas été retenue : il s'agit d'une technique demandant beaucoup plus de temps et qui présente des risques de contamination par le métal associé aux borates.

Pour l'échange multi-composant, l'hydroxyde de césium pur à 99,9 % a été ajouté aux solutions préparées précédemment ou bien uniquement dans des solutions d'eau avec 2000 ppm de bore (le césium hydroxyde est soluble en milieu aqueux). Le césium est présent dans des concentrations non représentatives de celles des CNPE. En effet, la concentration de césium présente dans les solutions utilisées pour ces expériences est largement supérieure afin de pouvoir vérifier l'influence de l'ajout de césium sur le comportement de l'élément nickel. Par la suite, le montage expérimental va être présenté.

III.1.2 Montage expérimental

Le montage expérimental choisi pour étudier la cinétique dépend directement du type de paramètre que l'on veut obtenir. Globalement, il y a trois types de montage expérimentaux : réacteur, petite colonne (colonne peu profonde) et grande colonne (colonne profonde).

Le montage en réacteur a été initialement développé par Kressman-Kitchener [Liberti, 1982]. Ce dernier consiste à placer un échantillon de REI au centre d'un agitateur mécanique, fermé à chaque extrémité par des filtres afin de permettre le passage du fluide par action centrifuge [Ly et al., 2007]. Ce type de montage permet de certifier l'étape qui contrôle la cinétique de l'échange d'ions et de confirmer expérimentalement des lois de vitesse théorique. Les données obtenues à l'aide du montage en réacteur sont fondamentales et utiles pour l'étude d'un procédé nouveau, ce qui n'est pas notre cas. En effet, il s'agit d'informations connues et présentées dans le cadre de l'étude qualitative (voir Chapitre I.). Enfin, ce procédé en réacteur ne permet pas de mesurer correctement les MTC.

Les pilotes (en général échelle réduite) de circuit d'épuration de CNPE permettent de suivre la courbe de saturation de plusieurs éléments. Il s'agit de montage grande colonne. En général, ils visent à reproduire des conditions opératoires similaires aux CNPE et ne permettent donc pas de mesurer les MTC (la fuite ionique cinétique n'étant pas détectable par les outils de mesures couramment utilisés en laboratoire). Ce type d'expérience est long, cher et entraine l'utilisation de quantités importantes de solution. Par ailleurs, ce type de montage a déjà été réalisé [Elain, 2004] [Tevissen et Philibert, 2007]. C'est pourquoi, nous nous servirons des données issues de montage en grande colonne pour valider les données numériques obtenues avec OPTIPUR (voir Chapitre IV.) sur des expériences publiées dans la littérature.

Le montage en petite colonne permet d'obtenir une fuite ionique cinétique et de mesurer les MTC. Il s'agit d'un montage destiné à l'étude de la cinétique en colonne et faisant suite à l'étude de l'équilibre réactionnel. Le montage en colonne peu profonde reproduit les conditions expérimentales rencontrées en CNPE à une échelle petite colonne. Pour être plus précis, il s'agirait d'un zoom sur la portion à l'extrémité basse de la colonne avec une saturation des billes de REI atteinte jusqu'au début de la portion de colonne (voir Figure 57).

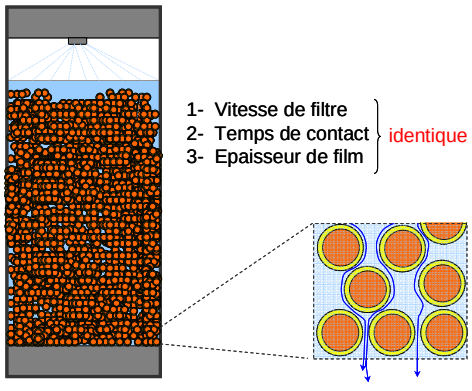


Figure 57 : Représentation schématique du zoom du montage petite colonne en regard d'une grande colonne de CNPE

Pour reproduire les conditions CNPE, il faut que la vitesse de filtre en petite colonne soit du même ordre de grandeur qu'en CNPE afin que la vitesse de migration (par conséquent le temps de contact) et l'épaisseur du film soient identiques aux deux échelles. Le fait d'être en colonne avec une vitesse analogue à celle des CNPE permet de se placer dans le cadre d'une hypothèse de volume de solution infini qui permet de ne pas considérer la concentration du contre-ion présent initialement en phase résine, dans la phase aqueuse. Cela

facilite les calculs et permet de mesurer facilement les MTC. Ces derniers sont mesurés dans des conditions analogues à celle des CNPE et pourront ainsi être extrapolés. Afin d'éviter les effets de bord, la petite colonne doit posséder un diamètre supérieur ou égal à 20 fois l'épaisseur du diamètre de la bille de REI [Gilliland et Baddour, 1952].

C'est le type de montage choisi dans le cadre de notre étude expérimentale. Le montage expérimental utilisé est une version simplifiée de celui développé par l'ASTM [ASTM, 2004]. Le montage en petite colonne est constitué d'une pompe péristaltique (Ismatec BVP) qui va permettre d'entraîner une solution initiale (de concentration connue) avec un débit constant au travers d'une colonne (placé à la verticale) de diamètre 1,5 cm (Omnifit en verre avec extrémités ajustables) contenant une certaine quantité de REI (correspondant à une certaine hauteur de colonne). Les REI choisies sont couramment utilisées en CNPE. Il s'agit de REI ayant reçues un agrément Produits et Matériaux Utilisables en Centrales (PMUC) qui atteste d'une grande pureté et d'un contrôle de leurs caractéristiques physico-chimiques. Les REI testées sont des Amberlite de chez Rohm et Hass. Nous avons travaillé sur l'IRN97H (voir Annexe 12) et sur l'IRN99H (voir Annexe 13) qui sont des résines cationiques de type gel. Ces deux REI sont toujours régénérées et rincées avant utilisation (voir Annexe 1). Les CE ont été mesurées afin de vérifier qu'elles sont en accord avec les données constructeurs. Les REI placées dans la colonne sont débarrassées des bulles d'air par de l'eau ultra-pure qui circule à contre-courant. Les échantillons sont collectés au bout de deux minutes en sortie de colonne pour être analysés à l'aide d'outils de mesure quantitatifs. Il est ainsi possible d'obtenir une mesure de la fuite ionique cinétique en début d'expérience et donc les MTC correspondants. Le montage expérimental est schématisé sur la figure suivante (voir Figure 58).

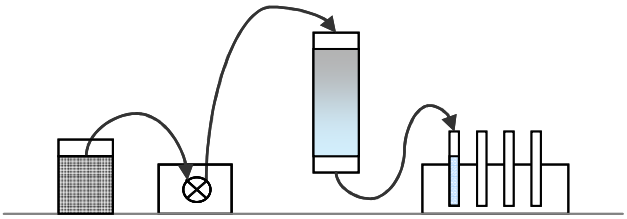


Figure 58 : Montage expérimental utilisé pour les expériences de cinétique en colonne

Le montage en petite colonne permet de mesurer la concentration en sortie de colonne en fonction du temps. Il s'agit d'une mesure indirecte de ce qui se passe dans la REI. Des mesures directes (non réalisées dans le cadre de ce travail) permettent de vérifier ce qui se passe en phase résine. Par exemple, la minéralisation des échantillons (grâce à une attaque acide couplée à un réchauffement par micro-ondes) permet de solubiliser les billes de REI et de mesurer la concentration en phase résine. De plus, il est aussi possible de suivre par radiographie le chargement d'un contaminant dans les particules de REI en fonction du temps [Höll, 2000].

Les outils de mesures utilisés dans le cadre de la mesure en sortie de petite colonne seront présentés dans la partie suivante ainsi que leur validation.

III.1.3 Outils d'analyse

Pour mesurer la concentration des échantillons en sortie de colonne, nous avons utilisé deux outils de mesure quantitatifs. Un ICP-AES (Spectromètre d'Emission Atomique dont la source Plasma est générée par un Couplage Inductif) a été utilisé pour mesurer la concentration des échantillons contenant du nickel (mais pas de césium). Il s'agissait du iCAP 6500 de chez Thermo Scientific. Un ICP-MS (Spectromètre de Masse dont la source Plasma est générée par un Couplage Inductif) a été utilisé pour mesurer la concentration des échantillons contenant du césium. Il s'agissait du Varian 820-MS. Les principes d'utilisation de ces deux outils de mesure sont résumés dans la partie suivante.

III.1.3.1 Description de l'ICP-AES et de l'ICP-MS

III.1.3.1.1 Fonctionnement de l'ICP-AES

L'échantillon est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique vers un nébuliseur. Ce dernier fait passer l'échantillon de l'état liquide à l'état d'aérosol (gouttelettes d'un diamètre maximum de l'ordre de 200 micromètres). L'échantillon est alors dirigé vers la chambre cyclonique dans laquelle la force centrifuge (créée par la formation d'un vortex) va entraîner les micro-gouttelettes (diamètre supérieur à une dizaine de microns) vers la paroi (voir Figure 59). Les micro-gouttelettes vont coalescer et constituer une micelle par gravité permettant ainsi leurs évacuations. Les micro-gouttelettes restantes sont alors entraînées vers le plasma.

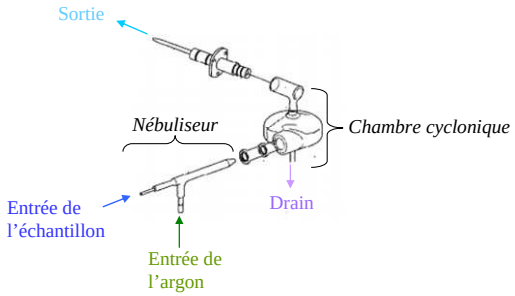


Figure 59 : Présentation du nébuliseur et de la chambre cyclonique

Le plasma (état de la matière similaire à un gaz plus ou moins ionisé généré à haute température entre 7000 K et 15000 K) est initié grâce à l'envoi d'une décharge électrique dans le bas de la torche. Puis, il est entretenu à l'aide d'une bobine qui induit un champ magnétique qui va confiner la matière. Les collisions vont entraîner l'évaporation de l'échantillon, puis sa désolvatation, et enfin son excitation va provoquer l'atomisation voire l'ionisation de l'échantillon. Le composant analysé est ionisé si son énergie d'ionisation est inférieure au potentiel d'ionisation de l'argon (c'est le cas du nickel). Chaque atome ou ion excité émet plusieurs photons (rayonnement lumineux) à des longueurs d'onde qui lui sont propres lors de son retour à l'état fondamental.

La lumière est dirigée vers le caisson optique dans lequel le faisceau lumineux va être focalisé sur un prisme à l'aide de miroirs sphériques. Ensuite, cette lumière est envoyée vers un réseau échelle dont la résolution spectrale est très élevée de l'ordre du picomètre. Les signaux d'analyse sont mesurés par un capteur CID (Dispositif à Injection de Charge) dont le rôle est de convertir les photons en électrons par effet photoélectrique. Ce capteur possède une plage dynamique importante, un très faible niveau de bruit et permet l'analyse de longueur d'onde allant de 166 à 847 nm. Un dosage quantitatif des électrons peut ainsi être effectué après étalonnage pour une longueur d'onde donnée et pour un élément donné (voir Figure 60).

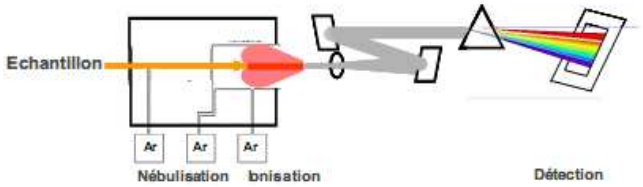


Figure 60 : Schéma de présentation de l'ICP-MS [Gressier, 2008]

III.1.3.1.2 Fonctionnement de l'ICP-MS

Le fonctionnement est le suivant. L'échantillon est introduit par une pompe péristaltique. L'échantillon sous forme liquide est alors transformé en aérosol au moyen d'un nébuliseur puis envoyé dans une chambre de Scott (fonctionnement analogue à celui d'une chambre cyclonique mais forme différente) dont le but est d'éliminer les plus grosses gouttelettes. Le nébulisât arrive dans le plasma pour subir une désolvatation, atomisation puis ionisation autour de 8000 °C avec la création de cations caractérisés par le ratio m (masse) / Z (valence). Ces cations sont extraits du plasma par l'interface puis transitent dans l'optique ionique dont le rôle est d'homogénéiser et focaliser ces ions sur le détecteur de masse. L'interface d'un ICP-MS est constituée par deux cônes ayant de multiples rôles : modifier la pression, réduire la température et extraire les cations vers l'optique ionique. Dans ce détecteur les ions sont filtrés selon le ratio m/Z à différents temps T. Ces ions percutent le détecteur qui génère et multiplie des électrons dont le nombre est directement proportionnel à la concentration de l'analyte de départ. Le facteur de proportionnalité est déterminé en mesurant le signal de

solutions d'étalonnages avec l'aide d'un étalon interne afin de s'affranchir d'une éventuelle dérive de l'appareil [Mercier, 2011] (voir Figure 61).

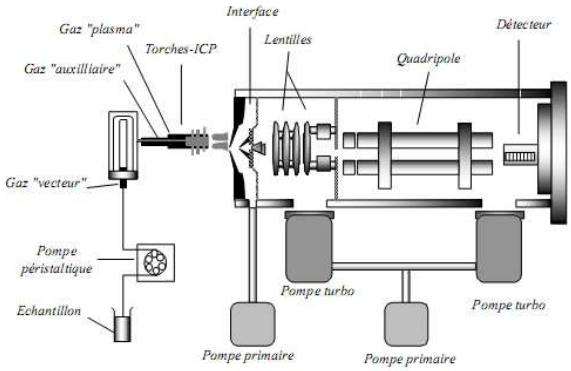


Figure 61 : Schéma de présentation de l'ICP-MS [Bouhnik-Le Coz et al., 2001]

Les analyses quantitatives sont obtenues à l'aide d'une méthode analytique mise au point dans le cadre d'un protocole expérimental en fonction des concentrations attendues dans les échantillons. Dans un premier temps, la validation de la méthode analytique choisie en ICP-AES sera présentée. Dans un deuxième temps, les résultats obtenus en ICP-AES et en ICP-MS seront inter-comparés. La validation et l'inter-comparaison seront présentées dans la partie suivante.

III.1.3.2 Validation des outils de mesure

III.1.3.2.1 Validation de la méthode utilisée en ICP-AES

Une description exhaustive de la validation de méthode pour l'ICP-AES a été réalisée dans le cadre d'un rapport publié dans la bibliothèque EDF [Mabrouk, 2012]. Nous en rappelons certaines informations et conclusions nécessaires pour démontrer la justesse des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse.

La validation permet d'établir si les valeurs obtenues seront suffisamment proches de la valeur vraie, à l'aide d'outils statistiques. La méthode de validation choisie est le profil d'exactitude, mis au point à partir de la norme NF V 03-110 [AFNOR, 2010]. Le profil d'exactitude repose sur le concept d'erreur totale : somme de l'erreur systématique (qui correspond à la justesse) et de l'erreur aléatoire (qui correspond à la fidélité) représentées sur la figure suivante (voir Figure 62).

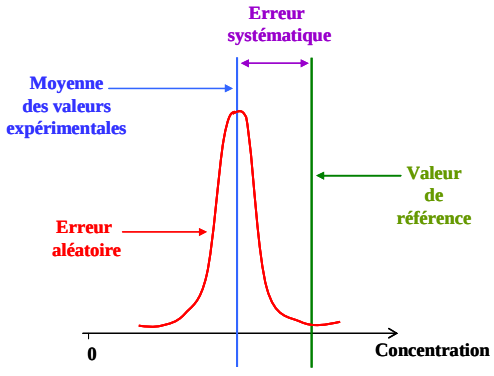


Figure 62 : Représentation schématique de la justesse et de la fidélité

La représentation graphique de l'exactitude s'exprime en fonction du biais qui correspond au pourcentage de récupération auquel s'ajoute ou se soustrait la fidélité intermédiaire. Le calcul de l'intervalle de tolérance est établi à partir des pourcentages de récupération supérieur et inférieur. Il permet de déterminer la zone dans laquelle une proportion élevée des résultats futurs sera comprise (voir Annexe 14). Lorsque cet

intervalle est lui-même compris dans les limites d'acceptabilité, la méthode est déclarée valide et fiable pour quantifier les échantillons d'une manière exacte et fidèle [Mermet, 2010].

Dans un premier temps, il a été établi que la concentration d'acide borique ne provoquait pas d'interférence sur le signal du nickel. Pour cela, deux courbes d'étalonnage pour le dosage du nickel l'une en milieu primaire (2000 ppm d'acide borique) et l'autre en eau ont été comparées : elles sont statistiquement identiques sur les ordonnées à l'origine et sur les pentes (voir Annexe 15).

La méthode qui doit être validée comprend les échantillons suivant : 25, 50, 250, 500 ppb de nickel. Le domaine de validité choisi correspond donc à une gamme de concentration en nickel comprise entre 25 et 500 ppb. La limite d'acceptabilité est fixée à 15 % pour 25 ppb de nickel et 10 % à partir de 50 ppb jusqu'à 500 ppb. L'intervalle de tolérance est choisi égal à 95 % dans le cadre de cette validation afin que l'acceptabilité soit valable pour plus de 95 % des échantillons présentés.

Les étalons et les témoins de validations ont les mêmes concentrations. Ils ont été préparés à partir de solutions mères différentes. Les témoins de validations ainsi que les échantillons sont repréparés tous les jours. Le tableau suivant (voir Tableau 9) présente un récapitulatif du protocole d'expérience.

Tableau 9 : Récapitulatif du protocole d'expérience

Matrice des échantillons	Bore à 2000 ppm et 1% d'HCl
Domaine de validité	entre 25 et 500 ppb de Ni
Nombre de niveaux de concentration (K)	K=4, soit 25 – 50 – 250 – 500 ppb de Ni
Nombre de jour (p)	p=5 avec 5 jours
Nombre de répétitions par jour (J)	J = 3, soit 3 étalonnages successifs

A partir des résultats obtenus, le taux de recouvrement puis les limites de tolérance basse et haute sont calculés afin de construire le profil d'exactitude présenté sur la figure suivante (voir Figure 63). Les calculs des principaux paramètres utilisés, afin d'établir le profil d'exactitude, sont présentés en annexe (voir Annexe 16).

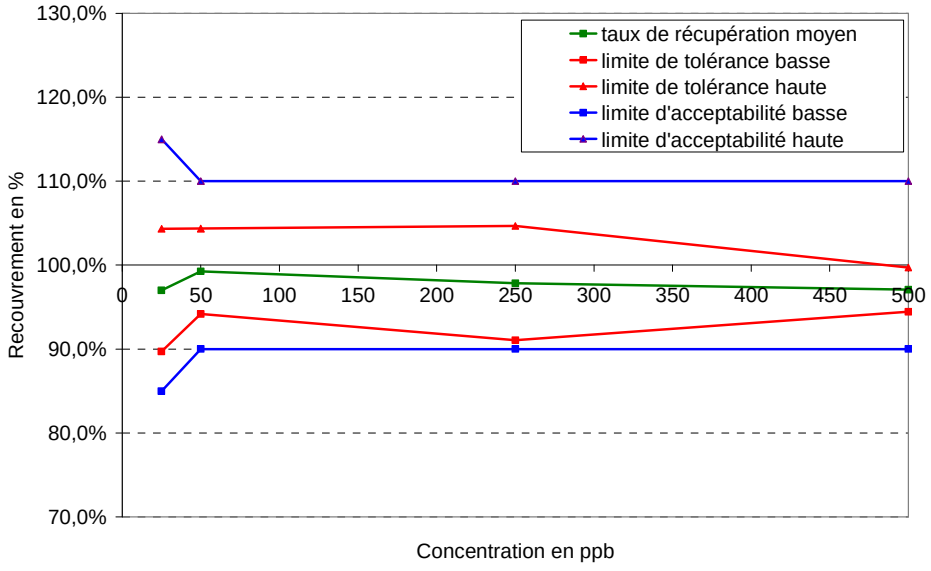


Figure 63 : Profil d'exactitude du nickel établi avec une probabilité de 95 %

La méthode de dosage est validée suivant nos critères de performances entre 25 et 500 ppb car les limites de tolérance sont comprises dans les limites d'acceptabilité. En mode routine 95% des résultats seront compris dans des intervalles d'acceptabilité de 15% pour 25 ppb et de 10% de 50 à 500 ppb. Les taux de recouvrement sont excellents avec un minimum de 97 % ce qui prouve que le dosage est juste. Les biais sont toujours positifs ce qui signifie que la quantité de nickel dans les échantillons est inférieure à celle dans les étalons. A partir du taux de recouvrement et de l'intervalle de tolérance relatif, une expression de l'incertitude par domaine est exprimée dans le tableau suivant (voir Tableau 10).

Tableau 10 : Présentation des domaines avec leurs taux de recouvrement et leurs intervalles de tolérance associés qui permettent d'évaluer l'incertitude par domaine

Domaine (ppb)	25 – 50	50 – 250	250 – 500
Taux de recouvrement (%)	97,0	97,8	97,1
Amplitude intervalle de Tolérance (%)	15	14	14
Résultats (ppb)	(C x 1,03) +/- 7,3 %	(C x 1,02) +/- 6,9 %	(C x 1,03) +/- 6,9 %

Grâce à la validation de la méthode d'analyse utilisée à l'ICP-AES, les mesures obtenues en ICP-AES sont donc considérées valides.

Dans le cadre de l'étude sur la caractérisation des résines échangeuses d'ions, lorsque les échantillons mesurés contiennent du césium ou que leur concentration se trouve dans une gamme plus faible, ces derniers sont analysés par ICP-MS. Afin de vérifier que les résultats obtenus en ICP-AES et en ICP-MS sont comparables à la valeur de référence et donc entre eux, il faut réaliser une inter-comparaison. Cette dernière est présentée dans la partie suivante.

III.1.3.2.2 Inter-comparaison de méthode utilisée en ICP-AES et en ICP-MS

Une description exhaustive de l'inter-comparaison a été réalisée dans le cadre d'un rapport publié dans la bibliothèque EDF [Mabrouk, 2012]. Nous en rappelons certaines informations et conclusions nécessaires pour démontrer la justesse des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse.

La méthode choisie est identique à celle utilisée dans le cadre des circuits d'inter-comparaison organisés par le CEA selon la norme de référence ISO 43-1 [Chartier et Granier, 2010]. Suivant cette méthode, une inter-comparaison des résultats obtenus par ICP-MS impliquant plusieurs laboratoires a déjà été réalisée [Mercier, 2011].

Pour valider l'inter-comparaison, les incertitudes (calculées à partir de la norme NF XP T 90-210 [AFNOR, 1999]) et les écarts-types doivent être calculés afin d'exprimer l'intervalle de confiance autour des valeurs obtenues (voir Annexe 17). L'inter-comparaison peut-être validée grâce aux calculs du critère de performance (En) et d'une valeur normalisée par rapport à un certain écart (Z score) (voir Tableau 11) (voir Annexe 18).

Tableau 11 : Critère de performance (En) et écart (Z score) obtenus en ICP-AES et en ICP-MS

	Valeurs	Appréciation	Couleur
En	<1	satisfaisant	
	>1	non satisfaisant	
Z	0<Z<1	très satisfaisant	
	1<Z<2	satisfaisant	
	2<Z<3	moyen	
	3<Z	non satisfaisant	

La solution certifiée par la CETAMA (Commission d'ETAblissement des Méthodes d'Analyse) est donnée avec une concentration en nickel de 804 ± 26 ppb, soit un intervalle de confiance de ± 3,6 %. Cette solution a été diluée pour être mesurée dans la gamme d'utilisation de l'ICP-AES et de l'ICP-MS (voir Figure 64). Les manipulations ont été réalisées par deux opérateurs différents.

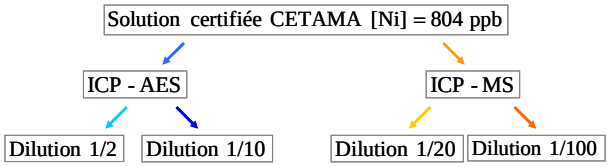


Figure 64 : Présentation du protocole expérimental pour l'inter-comparaison

Les concentrations des solutions ont été mesurées 3 fois dans la journée (en utilisant des étalons en nickel). Les résultats obtenus en ICP-AES et en ICP-MS présentent des valeurs comprises dans un intervalle de confiance pour les mesures d'ICP-AES de ± 6,8 % et pour l'ICP-MS de ± 9,2 % (voir Annexe 19). De plus, les résultats obtenus en ICP-AES et en ICP-MS sont très proches.

Le graphique suivant (voir Figure 65) présente les écarts-types relatifs correspondants aux concentrations obtenues.

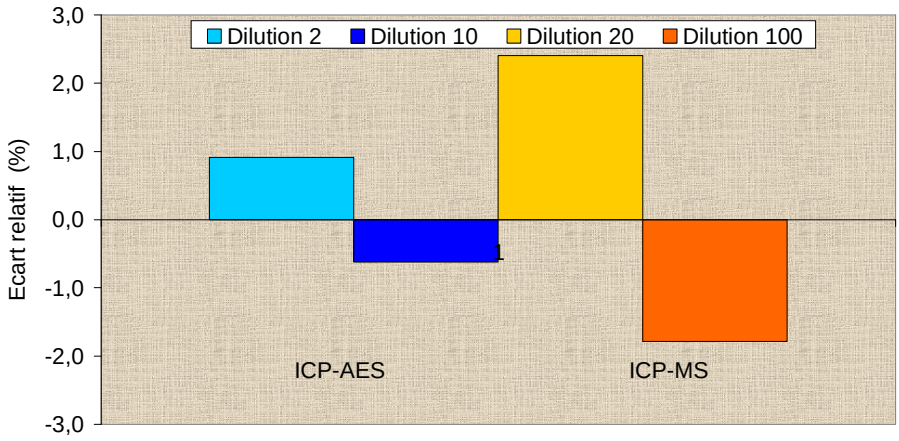


Figure 65 : Ecarts-types relatifs obtenus lors de l'inter-comparaison ICP-AES et ICP-MS

Le biais est plus important lorsque la dilution augmente. Le biais est aléatoirement positif ou négatif, il n'y a donc pas de surestimation des résultats.

Le calcul du En et Z score sont présentés en annexe (voir Annexe 19). Les résultats obtenus pour En et Z score en ICP-AES et en ICP-MS sont présentés ci-dessous (voir Tableau 12).

Tableau 12 : En et Z score obtenus en ICP-AES et en ICP-MS

ICP- AES	En	0,08	0,12
	Z score	0,12	0,18
ICP- MS	En	0,24	0,18
	Z score	0,48	0,35

Ces résultats sont satisfaisants. L'inter-comparaison entre l'ICP-AES et l'ICP-MS est validée. Les résultats obtenus en ICP-AES et en ICP-MS sont très proches de la valeur de la solution de référence CETAMA et donc entre eux. Les résultats obtenus en ICP-AES et en ICP-MS peuvent être comparés.

Une étude complémentaire a été réalisée sur la porosité. Cette dernière est présentée dans la partie suivante.

III.1.4 Etude complémentaire sur la porosité

Nous avons décidé de réaliser une étude complémentaire sur la porosité car cette dernière présente des valeurs variables selon les auteurs. De plus, la valeur est toujours donnée dans le cadre d'une estimation. En général, les valeurs sont situées entre 0,35 et 0,39. Cette donnée est pourtant importante puisqu'elle intervient directement dans la plupart des formules que se soit au niveau du coefficient de transfert de masse (voir II.4.1) ou dans le logiciel OPTIPUR au niveau de l'équation de continuité (voir II.5.). De plus la valeur de la dispersivité est aussi prise en compte dans le cadre de l'équation de continuité utilisée dans OPTIPUR. Nous avons jugé que la dispersivité était négligeable dans le cadre du modèle du coefficient de transfert de masse (voir II.4.1). Cependant certains auteurs [Roth, 1984] travaillent avec des valeurs de dispersivité non négligeables. D'après Helfferich, la dispersion d'Eddy pourrait avoir lieu dans un milieu poreux constitué de bille de REI [Helfferich, 1962]. L'objectif de cette étude complémentaire est donc de mesurer la valeur de la porosité et de la dispersivité dans des petites colonnes représentatives des conditions CNPE.

La porosité de la REI doit être mesurée lorsque cette dernière est humide. En effet, la REI gonfle et son volume varie en fonction de sa forme (voir I.4.3.2.3). Les techniques habituelles de mesure de la porosité tel que le BET (théorie de Brunauer, Emmet et Teller) qui consiste à mesurer par manométrie d'adsorption-désorption la quantité d'azote ou de dioxyde de carbone, la mesure de porosimétrie au mercure, ou la technique de Knudsen doivent être réalisées à sec [Lieto, 2004]. Ces techniques ne sont donc pas adaptées à la mesure de la porosité des REI. La technique employée par Hélène Lorcet [Lorcet, 2006] permet de déterminer la porosité par des mesures de perte charge en fonction du débit. Dans ce cadre, le milieu poreux est assimilé à un ensemble de capillaire. Les conditions opératoires imposent un débit plus important que ce que nous imposons. C'est pourquoi, ce n'est pas l'équation issue de loi de Kozeny-Carman (5) (voir I.4.3.2.1) qui est utilisée mais l'équation issue de loi d'Ergun [Lieto, 2004]. Indépendamment du choix de technique de mesure, effectué dans cette étude, il y est démontré que la porosité de résines de type lit mélangés varie en fonction de la saturation de la résine.

Nous avons cherché à mesurer la porosité de la résine cationique IRN97H. Dans un premier temps, nous avons simplement utilisé des mesures de dessication afin de mesurer la porosité totale [ASTM, 1982]. Pour cela, nous avons pesé la quantité des résines humides présentes dans une petite colonne puis après un passage à l'étuve de 24h, le poids des REI sèches. Une ATG (Analyse ThermoGravimétrique) nous aurait sans doute permis d'observer plus finement l'évolution du poids en fonction de la température. Nous avons décidé de nous orienter vers des mesures par Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton [Humborstad, 1997] afin de distinguer le volume d'eau représentatif de la porosité intra-granulaire, du volume d'eau représentatif de la porosité inter-granulaire. Pour terminer, nous avons utilisé un protocole expérimental dérivé de celui utilisé par Vincent Lagneau dans le cadre de sa thèse [Lagneau, 2000]. Ce protocole permet d'estimer la porosité inter-granulaire et la dispersivité.

Pour cela, il faut mesurer la courbe d'élution d'un traceur en sortie de colonne en fonction du temps. Afin de pouvoir la mesurer, une solution est préparée. Le traceur choisi est un anion chlorure qui ne réagirait pas avec la résine cationique. Ce dernier est préparé à l'aide d'une solution Normadose d'acide chlorhydrique (1 $mol.L^{-1}$). L'acide chlorhydrique est formé de protons et de chlorure en présence d'eau. La REI est initialement sous forme protonique. L'équilibre réactionnel n'est donc pas perturbé par un contre-ion qui pourrait s'échanger avec la REI. Cette solution percole avec un débit de 1 $mL.min^{-1}$ grâce à une pompe volumétrique (Syringue Pump Model 260D de chez ISCO) couplé à un outil de contrôle alpha-numérique (Pump Controller Series D de chez ISCO). Les colonnes remplies de résine cationique ont été préparées dans les mêmes conditions que pour une expérience en petite colonne. Il s'agissait de colonne de différentes hauteurs, du même type que celles utilisées pour mesurer l'influence de la hauteur de colonne. La solution en sortie de colonne est analysée à l'aide d'une électrode chlorure (modèle d'électrode ionique IonSur de chez Thermo Scientific). La mesure est suivie en continue grâce à un appareil de mesure (multi-parameter analyser C864 de chez Consort) relié à un ordinateur portable muni d'un logiciel de lecture (Data Information System Version 1.6.32 de chez Consort). Le montage expérimental est le suivant (voir Figure 66).

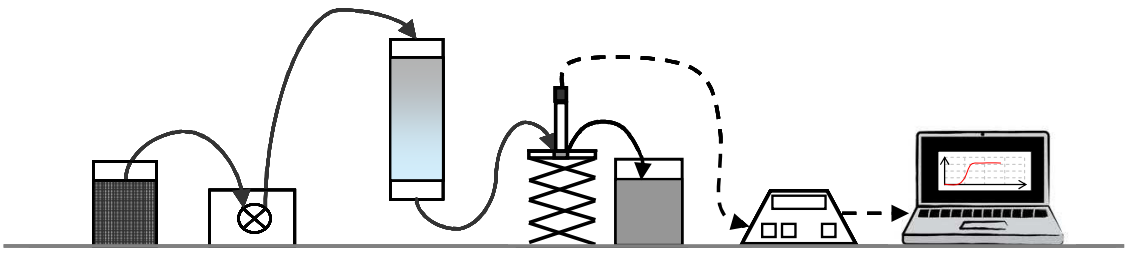


Figure 66 : Montage expérimental utilisé pour les expériences de mesure de porosité

La courbe d'élution théorique peut-être tracée grâce à une solution analytique [de Marsily, 1981] :

$$c(z,t) = \frac{c_0}{2}\left[\operatorname{erfc}\left(\frac{z - Ut/\varepsilon}{2\sqrt{Dt/\varepsilon}}\right) + \exp\left(\frac{Uz}{D}\right).\operatorname{erfc}\left(\frac{z + Ut/\varepsilon}{2\sqrt{Dt/\varepsilon}}\right)\right] \quad (241)$$

La courbe théorique est ajustée en regard de la courbe expérimentale en jouant sur la valeur de la porosité et de la dispersivité de manière à réduire au maximum l'écart-type obtenu à partir des valeurs de concentrations des deux courbes.

Avant de présenter les résultats expérimentaux de l'étude de cinétique en colonne, nous allons commencer par expliciter la méthode de mesure utilisée.

III.2. Méthode de mesure

Les grandeurs mesurées dans le cadre des expériences de fuite ionique cinétique sont la concentration en entrée, l'efficacité et le MTC. Ces dernières sont présentées ci-dessous.

III.2.1 Grandeurs mesurées

Dans le but de mieux comprendre la cinétique en colonne, nous avons décidé de travailler sur la fuite ionique cinétique qui a lieu en début d'expérience. Cette fuite ionique cinétique correspond au passage de certains ions issus de la solution d'alimentation qui n'ont pu être adsorbés par la REI. Il faut distinguer la fuite ionique cinétique, de la fuite à l'équilibre qui a lieu lorsque la REI atteint le seuil de saturation et provient du facteur thermodynamique lié à la constante d'équilibre réactionnelle. La fuite ionique cinétique est le fruit de deux phénomènes concomitants. D'une part, il s'agit de la vitesse de filtre qui va jouer sur le temps de contact et d'autre part de l'échange d'ions qui est contrôlé par la diffusion dans le film de Nernst autour de la particule de REI.

La fuite ionique cinétique correspond à la mesure de la **concentration en sortie** en début d'expérience.

A partir de la concentration en sortie et de la concentration en entrée, il est possible d'obtenir l'**efficacité** grâce à l'équation suivante :

$$Efficacité = 1 - \frac{1}{F_{di}} \quad (242)$$

$$\text{avec } F_{di} = \frac{c_i^{entrée}}{c_i^{sortie}} \quad (243)$$

F_{di} : facteur de décontamination (244)

La fuite ionique cinétique peut être caractérisée grâce à un paramètre : le **coefficient de transfert de masse** (MTC) (voir I.5.2.3.2.iii). Le MTC est une grandeur globale qui nous permet de qualifier le phénomène de limitation au transfert de masse et de l'interpréter. Le MTC repose sur des hypothèses développées dans le chapitre précédent (voir II.4.1). Le MTC n'est pas directement mesurable, il est déterminé expérimentalement à partir des mesures de la concentration en sortie en début d'expérience ($c_{isortie}$) et d'autres données connues tels que le diamètre de particule (obtenu grâce aux données fabricants), la porosité (donnée dans la bibliographie [Hussey et Foutch, 2004]), la vitesse de filtre (U_z) (obtenue grâce au débit (Q) et à la section de la colonne (S), la hauteur de colonne (L) et la concentration en entrée (c_0). La concentration en sortie de colonne est mesurée puis à partir de cette dernière et des autres données connues, le MTC est calculé à partir de l'équation (245) (dont le développement a été présenté dans le chapitre précédent) selon les unités du systéme internationnal :

$$k_i = -\left(\frac{d_p}{6(1-\varepsilon)}\right)\frac{U_z}{L}\ln\left(\frac{c_i^{sortie}}{c_i^{entrée}}\right) \quad (245)$$

Afin de vérifier l'influence de certains paramètres sur la fuite ionique cinétique et donc sur la limitation au transfert de masse, nous allons présenter une étude paramétrique qui a pour but d'observer l'influence d'un paramètre en conservant les autres paramètres constants. Cette étude paramétrique est réalisée en regard

du MTC. Ce dernier est une grandeur multi-dépendante. C'est pourquoi l'étude paramétrique est aussi accompagnée d'une présentation de l'influence du paramètre testée vis-à-vis de grandeur telle que la concentration en sortie et l'efficacité.

III.2.2 Description du cas de référence

Les paramètres imposés pour le cas de référence de l'étude de l'IRN97H sont présentés dans le tableau suivant (voir Tableau 13).

Tableau 13 : Paramètres utilisés pour le cas de référence de l'étude de l'IRN97H

	L (m)	U_z (m/s)	$C_{Ni}^{entrée}$ (ppm)	ε	d_p (m)
Cas de référence	$4{,}4.10^{-2}$	$1{,}13.10^{-2}$	21,5	0,35	$5{,}23.10^{-4}$

L'incertitude globale du MTC tourne autour de 10% avec une contribution respectivement de 2% liée aux mesures de concentration, de 2% liée à la mesure de la hauteur de colonne et pour finir 5% liée à la mesure de la vitesse de filtre. Les incertitudes liées aux outils d'analyses ont été présentées dans la partie précédente et sont caratérisées par l'incertitude sur la mesure de concentration. Les valeurs de concentration en sortie obtenues dans le cadre de cette étude font suite à deux prélèvements l'un à 1 min 30 s et l'autre à 2 min afin de vérifier la constance de mesures effectuées. Les échantillons correspondants sont analysés quatre fois par l'outil de mesure. Les valeurs sont mesurées par rapport à une régression linéaire déduite de la courbe d'étalonnage. La différence entre valeur théorique et expérimentale de l'étalonnage est toujours minime sinon l'étalonnage est re-préparé. Nous vérifions toujours que le coefficient de variation (écart-type divisé par la moyenne) qui représente une image de la dispersion des réplicas, est faible. Les autres incertitudes sont directement liées au montage expérimental. Les incertitudes liées aux diamètres de particule et à la porosité ont été jugées négligeables dans un premier temps.

La concentration en sortie est directement mesurée. Pour le cas de référence, elle correspond à :

$$c_{Ni}^{sortie} = 1{,}31 \text{ ppm} \qquad (246)$$

A partir de la concentration en sortie, il est possible de calculer l'efficacité pour le cas de référence :

$$Efficacité = 1 - \frac{1}{\left(F_{di} = \frac{21{,}5}{1{,}31}\right)} = 93\,\% \qquad (247)$$

A partir de la concentration en sortie de nickel, il est aussi possible de calculer le MTC du nickel pour le cas de référence grâce à l'équation (245) :

$$k_{Ni} = -\left(\frac{5{,}23.10^{-4}}{6(1-0{,}35)}\right)\frac{1{,}13.10^{-2}}{4{,}4.10^{-2}}\ln\left(\frac{1{,}31}{21{,}5}\right) = 9{,}7.10^{-5}\, m.s^{-1} \qquad (248)$$

Le MTC du nickel obtenu pour le cas de référence est présenté dans la figure suivante (voir Figure 67).

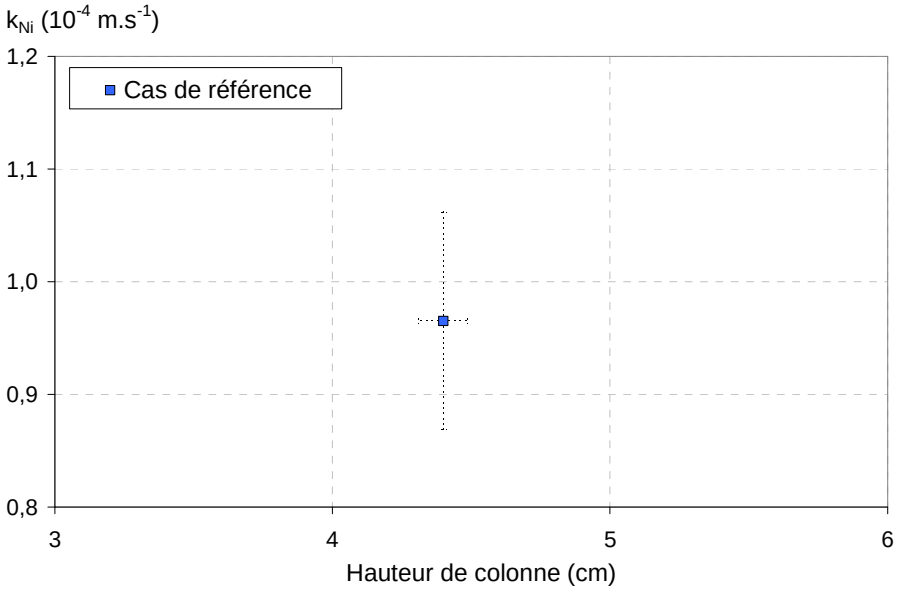


Figure 67 : Calcul du MTC du Nickel réalisée dans le cadre du **cas de référence** pour l'IRN97H (d_p = 5,23.10^{-4} m et ε = 0,35), avec une hauteur de 4,4 cm (■), une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm et une vitesse de filtre de 1,13.10^{-2} m.s^{-1}.

Afin de mettre au point un protocole d'étude de la fuite ionique cinétique robuste, la reproductibilité et la répétabilité des résultats ont été vérifiées. Ces résultats sont présentés dans la parte suivante.

III.2.3 Répétabilité et reproductibilité du cas de référence

Les essais préalables regroupent d'une part les essais de répétabilité et d'autre part de reproductibilité. Les essais de répétabilité sont réalisés sur la même colonne. L'expérience est simplement répétée trois fois de suite. Les résultats exprimés sous forme d'un MTC à l'aide de l'équation (245) sont présentés dans la figure suivante (Figure 68).

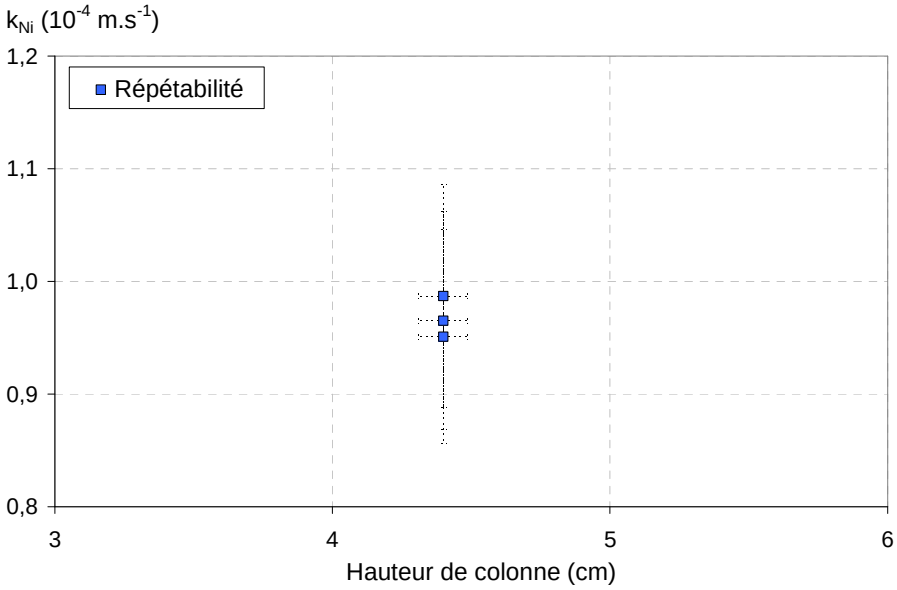


Figure 68 : Essai de répétabilité sur le MTC du Nickel réalisé trois fois de suite sur la même colonne remplie d'IRN97H sur une hauteur de 4,4 cm (colonne 1 ■), avec une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm et une vitesse de filtre de 1,13.10^{-2} m.s^{-1}

La répétabilité est bonne puisque l'ensemble des résultats obtenus est compris dans l'intervalle de confiance.

Des essais de reproductibité ont aussi été réalisés sur des colonnes différentes. Les résultats sont présentés dans la Figure 69.

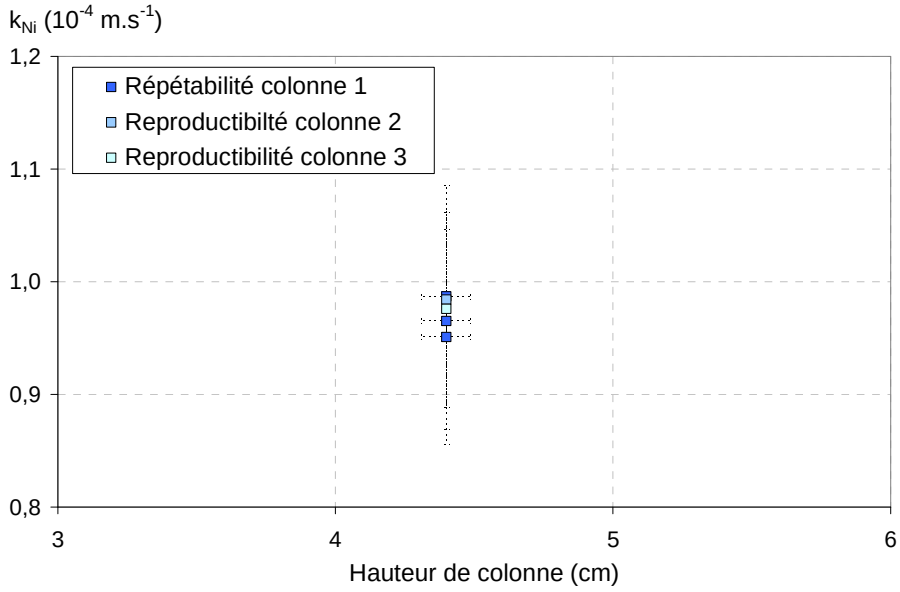


Figure 69 : Essai de répétabilité et de reproductibilité sur le MTC du Nickel pour une hauteur d'IRN97H de 4,5 cm (colonne 1 ■, colonne 2 □ et colonne 3 □), avec une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm et une vitesse de filtre de 1,13.10^{-2} m.s^{-1}.

Les essais de reproductibilité confirment la tendance déjà observée sur les essais de répétabilité. En effet, la reproductibilité est bonne puisque l'ensemble des résultats obtenus est compris dans l'intervalle de confiance. Nous avons déterminé notre erreur aléatoire et vérifié qu'elle se situait dans l'intervalle de confiance prédéterminé par le calcul de l'incertitude.

Dans la partie suivante, nous allons présenter les résultats de l'étude paramétrique en commençant par l'influence de la vitesse de filtre.

III.3. Etude paramétrique

Pour réaliser notre étude paramétrique, nous avons d'abord identifié les paramètres dont la valeur varie en CNPE. Il s'agit de la concentration de Nickel en entrée et du débit (donc de la vitesse de filtre). La non **influence de la hauteur de colonne** sur le MTC doit être vérifiée afin de pouvoir extrapoler les résultats à plus grande échelle. De plus, nous avons vu que le transport dans le film est une interdiffusion d'ions (voir I.5.2.3), il était donc important de caractériser **l'influence de la présence d'un autre ion** en quantité variable sur le MTC d'un composant donné différent. Un autre type de REI a été testé afin de caractériser **l'influence du diamètre de particule** et de la **porosité**. La **température** a été testée en tant que paramètre extérieur pouvant influencer les mesures. Pour terminer, une étude complémentaire a été réalisée avec pour but : la détermination de la porosité et de la dispersivité.

III.3.1 Echange binaire: Ni^{2+} vs H^{+}

III.3.1.1 Influence de la vitesse de filtre

Dans un premier temps, nous avons décidé d'étudier l'influence de la vitesse de filtre exprimée sous forme adimensionnelle par le nombre de Reynolds (voir II.4.3). En CNPE, selon les phases de fonctionnement le débit peut varier. C'est pourquoi il s'agit d'une donnée intéressante à tester. Ce débit

correspond à une certaine vitesse de filtre que nous avons reportée à l'échelle du montage en petite colonne afin de conserver une hydrodynamique similaire à celle rencontrée en CNPE. Lorsque la vitesse de filtre augmente, l'hydrodynamique du fluide est modifiée par la diminution du temps de contact et de l'épaisseur du film autour des billes de REI.

Dans la figure suivante (voir Figure 70), l'influence de la vitesse de filtre sur la concentration en sortie de Nickel est présentée.

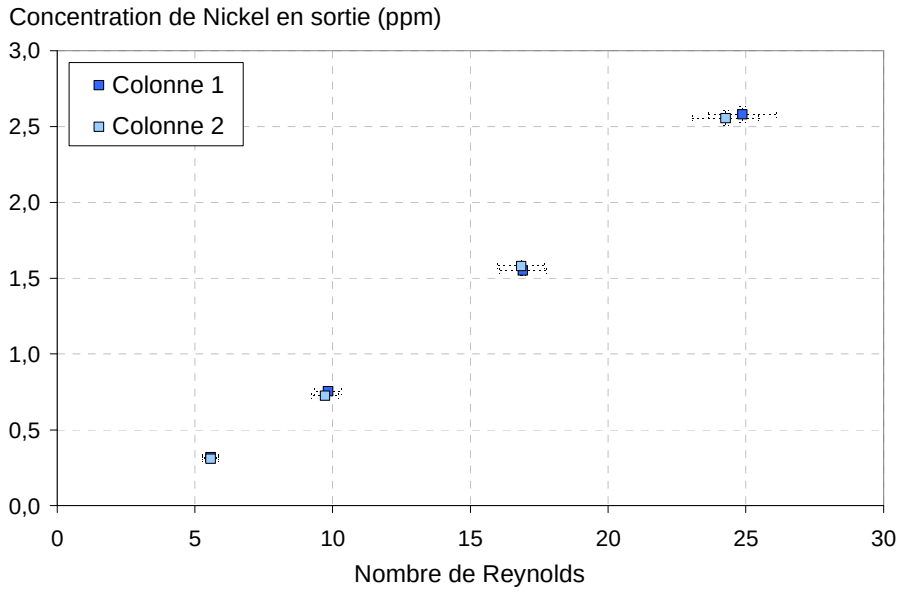


Figure 70 : Evolution de la concentration de Nickel en sortie en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre $3{,}72.10^{-3}$ et $1{,}66.10^{-2}$ $m.s^{-1}$), pour une hauteur d'IRN97H de 4,5 cm (Colonne 1 ■) et de 4,4 cm (Colonne 2 □), avec une concentration de Nickel en entrée de 20,3 ppm

La concentration de Nickel en sortie de colonne augmente lorsque le nombre de Reynolds augmente (soit la vitesse de filtre). En effet, lorsque la vitesse de filtre augmente le temps de contact des éléments à échanger est fortement réduit et par conséquent, il y a une plus importante proportion de contaminant dans la solution en sortie de colonne.

Par la suite, nous avons choisi d'exprimer l'influence de la vitesse de filtre sur l'efficacité qui est un paramètre couramment utilisé pour évaluer un procédé (voir Figure 71).

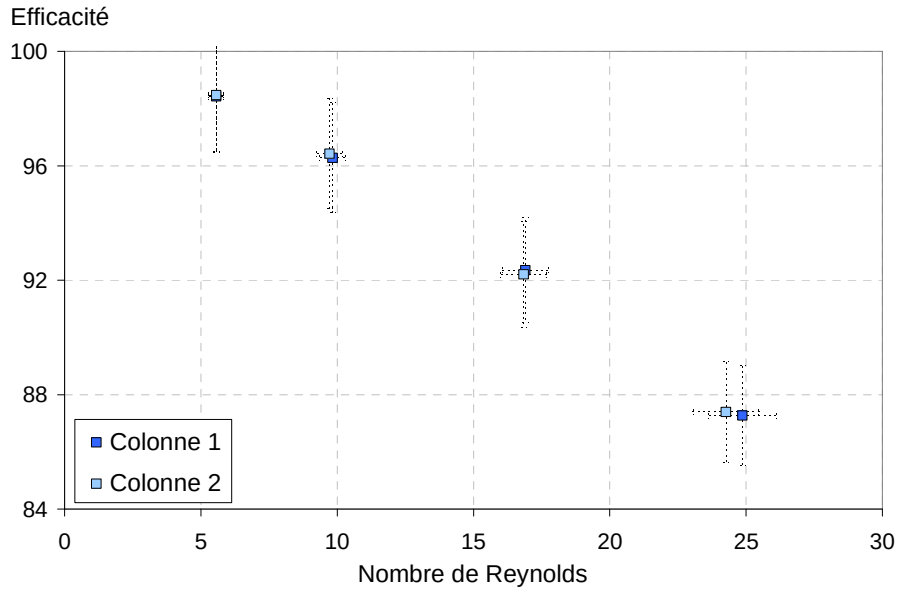


Figure 71 : Evolution de l'efficacité en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre $3{,}72.10^{-3}$ et $1{,}66.10^{-2}$ $m.s^{-1}$), pour une hauteur d'IRN97H de 4,5 cm (Colonne 1 ■) et de 4,4 cm (Colonne 2 □), avec une concentration de Nickel en entrée de 20,3 ppm

L'efficacité diminue lorsque la vitesse de filtre augmente. Ce résultat est en accord avec le fait que la concentration en sortie augmente avec la vitesse de filtre. La REI voit ses capacités d'adsorption diminuées lorsque la vitesse de filtre augmente et au contraire l'efficacité approche les 100% lorsque le nombre de Reynolds vaut 5.

Pour comprendre le phénomène à l'origine de cette diminution de l'efficacité, nous avons tracé l'évolution du MTC du nickel en fonction de la vitesse de filtre (voir Figure 72).

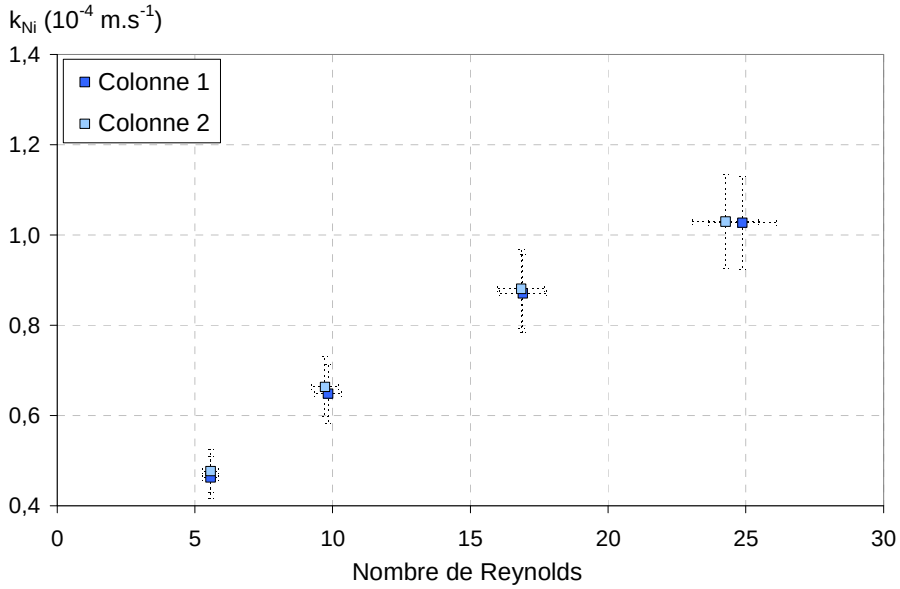


Figure 72 : Evolution du MTC du Nickel en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre 3,72.10^{-3} et 1,66.10^{-2} m.s^{-1}), pour une hauteur d'IRN97H de 4,5 cm (Colonne 1 ■) et de 4,4 cm (Colonne 2 □), avec une concentration de Nickel en entrée de 20,3 ppm

Le MTC du nickel augmente lorsque la vitesse de filtre augmente. La limitation au transfert de masse est donc plus importante. Le transfert vers la phase aqueuse externe augmente. Le fait que le MTC augmente lorsque la vitesse de filtre augmente confirme une cinétique limitée par la diffusion dans le film. En effet, le MTC est égal au rapport du coefficient de diffusion sur l'épaisseur du film. Cette dernière est proportionnelle à la vitesse de filtre. Lorsque la vitesse de filtre augmente, l'épaisseur du film diminue. Si l'épaisseur du film diminue, alors le MTC augmente.

Dans la partie suivante, nous allons étudier l'influence de la concentration en entrée sur : la concentration en sortie, l'efficacité et le MTC du nickel.

III.3.1.2 Influence de la concentration en entrée

La concentration en entrée varie en CNPE notamment selon les phases de fonctionnement. Le pic de concentration a lieu lors de la MAF (voir I.3.2). C'est pourquoi nous avons préparé des solutions de composition similaire pour ce qui est du nickel et de l'acide borique. La variation de la concentration en entrée n'affecte pas les propriétés hydrodynamiques du fluide. Dans ce cas, le temps de contact et l'épaisseur du film sont constants. La concentration pourrait cependant jouer sur le coefficient de diffusion et affecter le transport dans le film.

La figure suivante (voir Figure 73) présente l'influence de la concentration en entrée sur la concentration en sortie (fuite ionique cinétique).

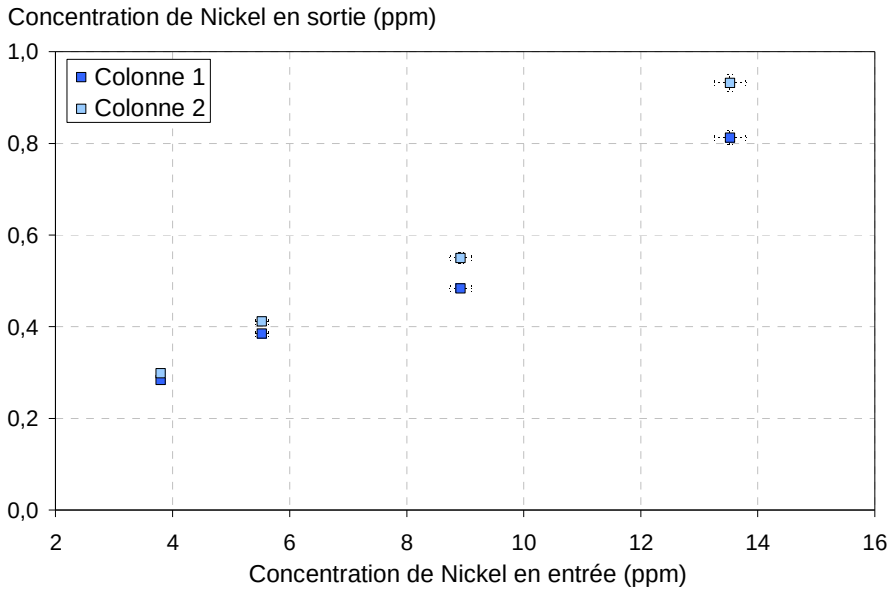


Figure 73 : Evolution de la concentration de Nickel en sortie en fonction de la concentration de Nickel en entrée (comprise entre 3,8 et 13,5 ppm), pour une hauteur d'IRN97H de 4,6 cm (Colonne 1 ■) et de 4,4 cm (Colonne 2 □), avec une vitesse de filtre de $1{,}02.10^{-2}$ $m.s^{-1}$

Lorsque la concentration de nickel en entrée augmente, la concentration en sortie augmente. A première vue, si on considère que le temps de contact est le même, la proportion de fluide non vue par la résine est identique sauf que la concentration dans cette proportion est plus importante. Il est donc cohérent d'observer une fuite plus importante.

L'influence de la concentration en entrée sur l'efficacité est présentée ci-dessous (voir Figure 74).

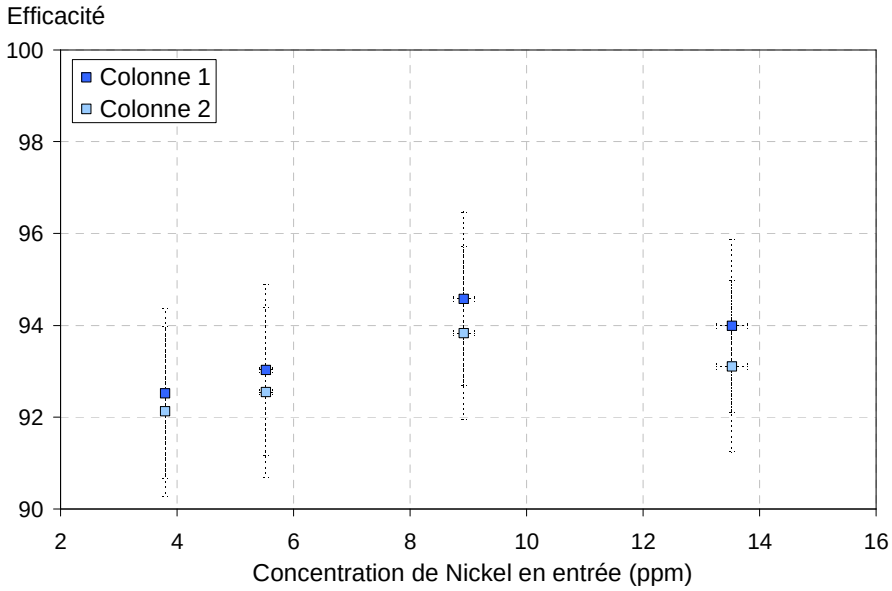


Figure 74 : Evolution de l'efficacité en fonction de la concentration de Nickel en entrée (comprise entre 3,8 et 13,5 ppm), pour une hauteur d'IRN97H de 4,6 cm (Colonne 1 ■) et de 4,4 cm (Colonne 2 □), avec une vitesse de filtre de $1{,}02.10^{-2}$ $m.s^{-1}$

L'efficacité ne montre pas de tendance particulière lorsque la concentration en entrée augmente. La proportion de fluide épurée reste donc la même.

L'influence de la concentration en entrée du nickel sur le MTC du nickel est présentée ci-dessous (voir Figure 75).

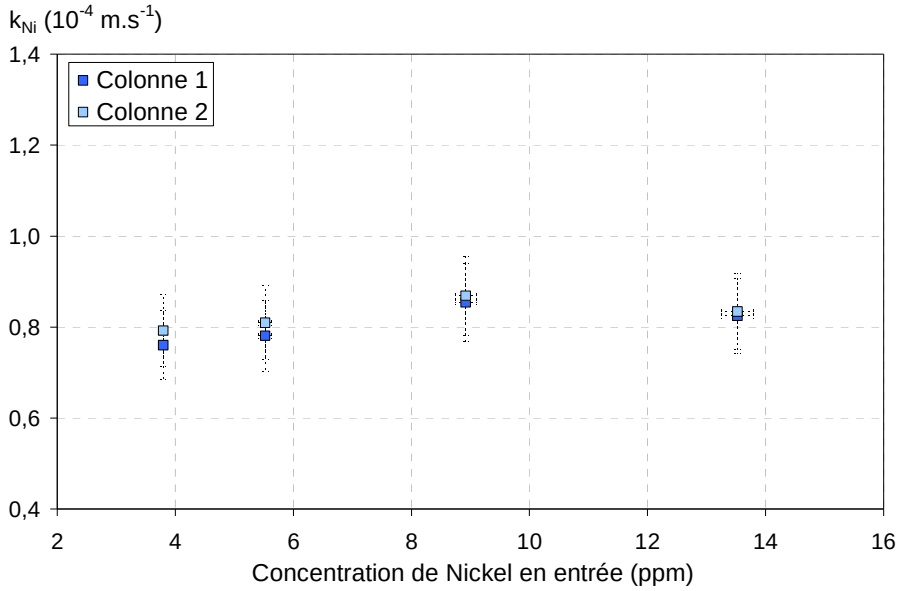


Figure 75 : Evolution du MTC du Nickel en fonction de la concentration de Nickel en entrée (comprise entre 3,8 et 13,5 ppm), pour une hauteur d'IRN97H de 4,6 cm (Colonne 1 ■) et de 4,4 cm (Colonne 2 □), avec une vitesse de filtre de 1,02.10^{-2} m.s^{-1}

La concentration du nickel n'a pas d'influence significative sur le MTC du Nickel dans la gamme étudiée. La limitation au transfert de masse est constante. Il n'y a pas d'influence de la concentration en entrée sur l'hydrodynamique. De plus, il semblerait que le coefficient de diffusion (voir I.5.2.3.1.ii) qui représente la diffusion d'un ion (ici le nickel) dans un solvant (ici l'eau) ne soit pas affecté par une concentration de nickel plus importante (condition de dilution infinie) pour la gamme de concentration étudiée. Le coefficient d'interdiffusion dans le film n'est pas fonction des concentrations (voir I.5.2.3) et des coefficients de diffusion des ions échangés. En effet, l'ion nickel est minoritaire vis-à-vis des protons présents en phase REI, il contrôle donc la diffusion de l'échange et n'est pas affecté quelque soit la concentration d'entrée (dans une gamme de ppm) car il reste minoritaire vis à vis des protons dans toute la gamme testée.

Cette tendance du MTC à être constant en fonction de la concentration en entrée (lorsque cette dernière est de l'ordre du ppm) est confirmée par la bibliographie [Harries, 1984] [Lee et al., 1997]. Cependant pour ces mêmes auteurs, une diminution du MTC est observée lorsque la gamme de concentration en entrée est plus faible (de l'ordre du ppb). L'explication avancée par Hussey [Hussey, 2000] dans le cadre de sa thèse désignerait « une erreur d'origine expérimentale ou une origine hydrodynamique ».

Une autre étude paramétrique a été réalisée sur le césium pour des concentrations moins importantes afin de conserver une composition similaire à celle de la MAF dans le circuit primaire. L'influence de la concentration en entrée de Césium (gamme ppm puis gamme ppb) sur le MTC du Césium est présentée ci-dessous (voir Figure 76).

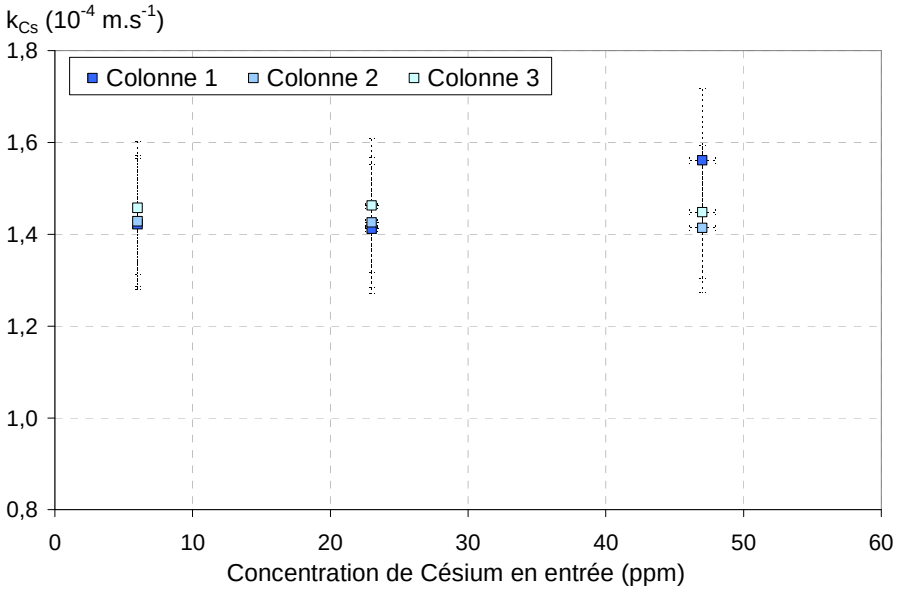


Figure 76 : Evolution du MTC du Césium en fonction de la concentration de Césium en entrée (comprise entre 4 et 41 **ppm**), pour une hauteur d'IRN97H de 4,7 cm (Colonne 1 ; Colonne 2 ; Colonne 3), avec une vitesse de filtre de $1{,}16.10^{-2}$ m.s^{-1}

La valeur du MTC du césium est constante dans la gamme de concentration testée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment pour le nickel dont la gamme de concentration était aussi en ppm.

Par la suite, l'influence de la concentration en entrée de césium pour une gamme en ppb sur le MTC du césium a été testée et représentée sur la figure suivante (voir Figure 77).

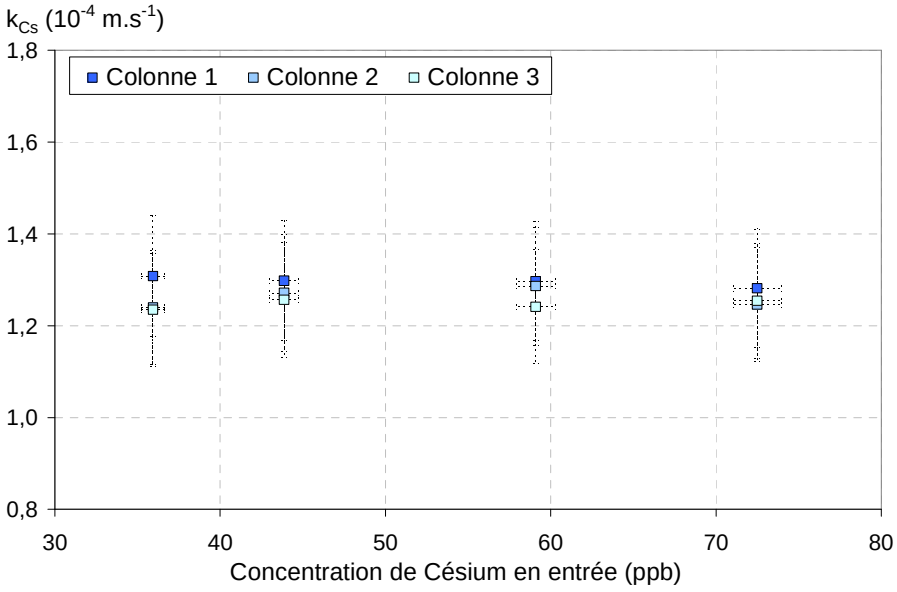


Figure 77 : Evolution du MTC du Césium en fonction de la concentration de Césium en entrée (comprise entre 36 et 72 **ppb**), pour une hauteur d'IRN97H de 4,7 cm (Colonne 1), de 4,6 cm (Colonne 2) et de 4,7 cm (Colonne 3), avec une vitesse de filtre de $1{,}18.10^{-2}$ m.s^{-1}

La concentration de césium en entrée dans une gamme ppb n'a pas d'influence sur le MTC du césium qui reste constant dans la gamme de concentration testée. Cependant, les valeurs des MTC obtenues pour cette série de mesure avec une concentration en entrée en ppb sont inférieures à celles obtenues précédemment avec une gamme de concentration en ppm.

Globalement, nous observons une légère diminution du MTC si on compare les gammes en ppm vis à vis des gammes en ppb. Les différences entre les deux gammes sont comprises dans l'intervalle de confiance. Il

ne s'agit donc pas d'une variation significative. Nous pensons que ces résultats ont pour origine une erreur expérimentale. En effet, nous avons observé au cours de nos essais une disparition du césium dans les solutions initiales lorsque le contenant est en verre. Par la suite, en utilisant un contenant en polyéthylène à usage unique et en préparant les solutions juste avant utilisation, cet effet a disparu mais nous étions alors dans une gamme en ppm. Il est possible de mettre en place ces conditions pour le césium qui est soluble dans l'eau. Notre hypothèse est que si le césium se sorbe sur le contenant, alors la concentration dans la solution initiale pourrait diminuer et donc par conséquent le MTC aussi. Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait refaire la série d'expérience dans la gamme ppb en préparant la totalité des solutions dans des contenants en polyéthylène juste avant l'expérience et mesurer les échantillons juste après leur passage en colonne afin d'éviter le stockage au maximum, ce qui n'a pas été réalisable dans le temps imparti. Le cas échéant, il faudrait envisager un phénomène lié à l'interdiffusion du contaminant dans le film qui serait favorisé par le transport des protons.

L'influence de la vitesse de filtre et de la concentration en entrée a été caractérisée grâce au modèle de limitation par transfert de masse. Afin de vérifier que les MTC des expériences en petite colonne sont extrapolables aux bidons utilisés dans les CNPE, nous allons tester l'influence de la hauteur de colonne.

III.3.1.3 Influence de la hauteur de colonne

Dans cette partie, nous avons testé l'influence de la hauteur de colonne. La hauteur de colonne ne devrait pas influencer l'hydrodynamique du fluide que se soit au niveau du temps de contact ou de la diffusion dans le film de Nernst.

Dans la figure suivante (voir Figure 78), l'influence de la hauteur de colonne sur la concentration de nickel en sortie est présentée.

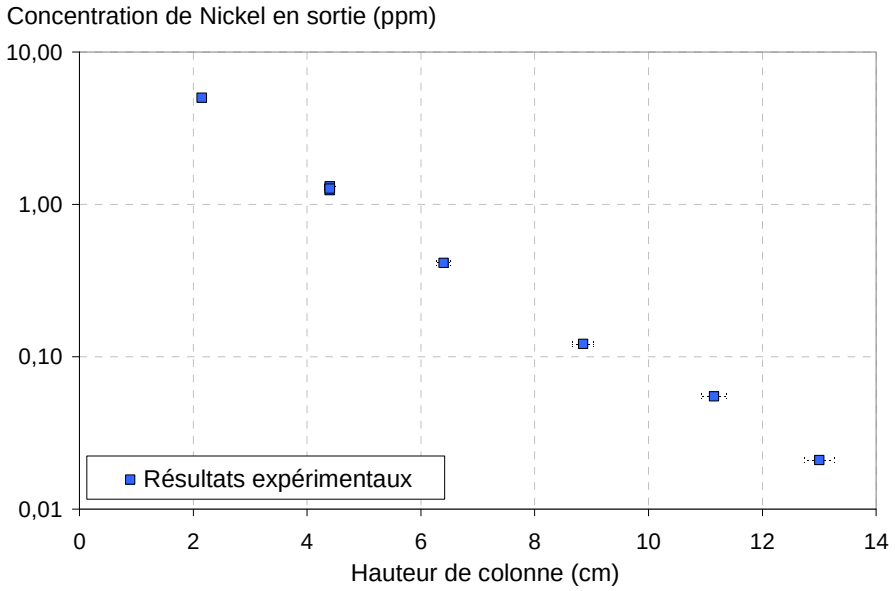


Figure 78 : Evolution de la concentration de Nickel en sortie en fonction de la hauteur de colonne (comprise entre 2,2 et 13 cm), avec une vitesse de filtre de $1{,}13.10^{-2}$ $m.s^{-1}$ et une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm

La concentration de Nickel en sortie diminue en fonction de la hauteur de colonne. La quantité de REI est directement reliée à la hauteur de colonne. Lorsque la quantité de REI augmente, la zone d'échange augmente aussi et par conséquent la concentration en sortie est donc moins importante

La figure suivante (voir Figure 79) présente l'efficacité en fonction de la hauteur de colonne.

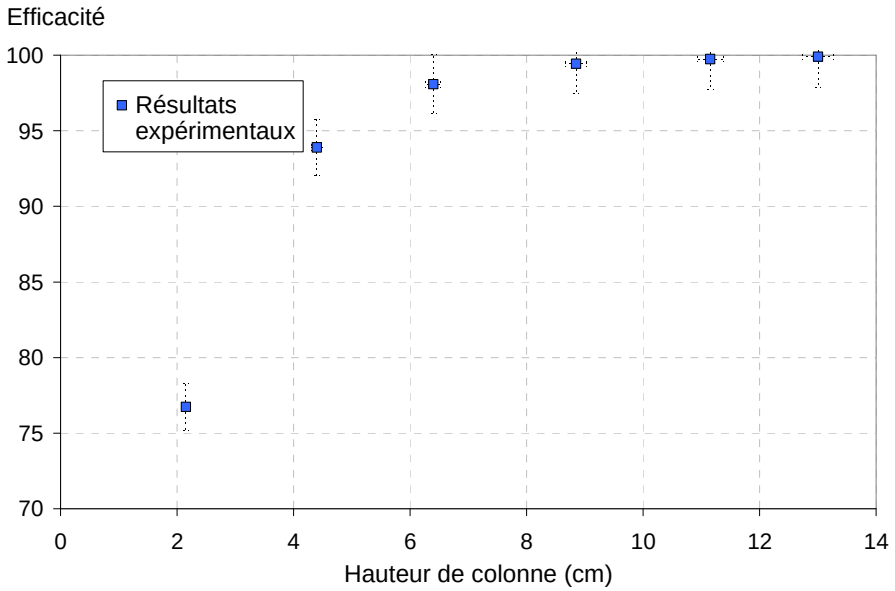


Figure 79 : Evolution de l'efficacité en fonction de la hauteur de colonne ■ (comprise entre 2,2 et 13 cm), avec une vitesse de filtre de $1{,}13.10^{-2}$ $m.s^{-1}$ et une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm

L'efficacité augmente avec la hauteur de colonne et avoisine les 100 % pour une hauteur de 12 cm. En CNPE, il n'y pas de fuite initiale seulement une micro-fuite. Cette dernière peut être estimée à partir du MTC si ce dernier est transposable de petite colonne à grande colonne. C'est ce que nous voulons démontrer en étudiant l'influence de la hauteur de colonne. Ceci est important puisque la fuite ionique cinétique joue sur le temps au bout duquel a lieu la saturation et donc sur la durée d'utilisation de la REI.

L'influence de la hauteur de colonne sur le MTC du Nickel est présentée ci-dessous (voir Figure 80).

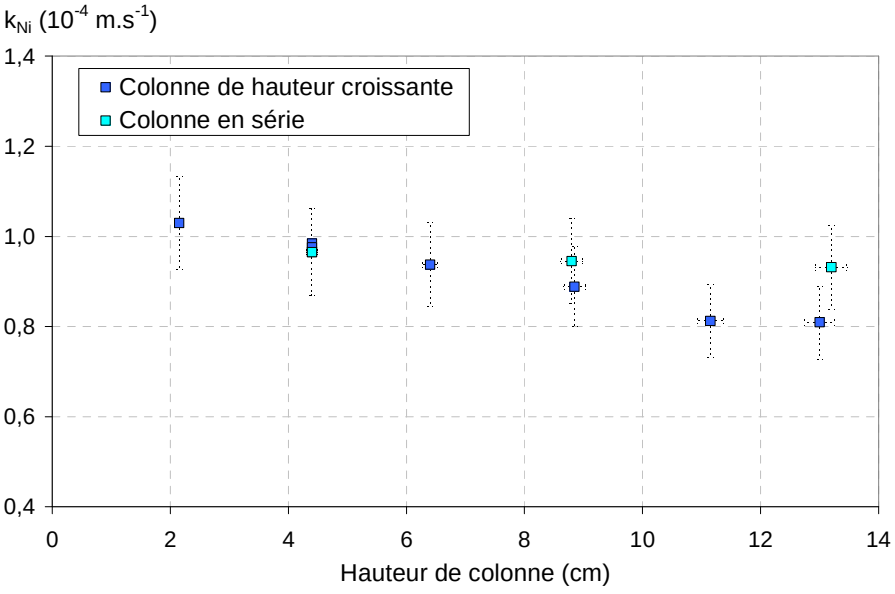


Figure 80 : Evolution du MTC du Nickel en fonction de la hauteur de colonne ■ (comprise entre 2,2 et 13 cm), et des colonnes en série ■ (4,4 cm ; 2 x 4,4 et 3 x 4,4 cm) avec une vitesse de filtre de $1{,}13.10^{-2}$ $m.s^{-1}$ et une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm

Le MTC du Nickel (carré bleu foncé) diminue lorsque la hauteur de colonne augmente (colonne de hauteur croissante). D'après Gilliland [Gilliland et Baddour, 1952], de nombreux auteurs ont reporté un effet de la hauteur de colonne sur le MTC, mais ses propres expériences ne montrent pas d'effet de la hauteur de colonne en conservant un diamètre supérieur à 20 fois le diamètre d'une bille de REI.

Ce phénomène n'est pas conforme à la théorie, sauf si les paramètres permettant de calculer le MTC ne sont pas constants en fonction des longueurs de colonne. Les paramètres U_z, d_p, $c_i^{entrée}$ et L de l'équation (245) n'ont pas de raison de varier. Au contraire, le paramètre porosité peut varier si l'assemblage des grains se modifie en fonction de la hauteur de colonne. Plus la hauteur serait grande, plus la proportion à porosité élevée en début de colonne serait faible. Si la porosité augmente lorsque la hauteur de colonne augmente alors d'après la formule pour obtenir le MTC, ce dernier va diminuer.

Pour vérifier cette hypothèse, une mesure spécifique de la porosité a été effectuée (voir III.4.). En outre, une expérience a été testée avec des colonnes placées en série : dans ce cas, les colonnes n'ont pas de raison d'avoir des porosités différentes. Les MTC calculés pour les différentes longueurs en série sont constants (points bleu turquoise). Cela conforte l'idée de l'influence d'une dépendance de la porosité à la longueur de la colonne, dont l'effet se répercuterait *in fine* sur le MTC. Nous avons donc considéré que le MTC n'était pas influencé par la hauteur de colonne sauf lorsqu'une variation de porosité intervient (voir III.3.1.3).

Dans la partie suivante, l'influence de plusieurs paramètres est présentée sur un même graphe afin de caractériser le paramètre dont l'influence est la plus marquée.

III.3.1.4 Comparaison de l'influence des paramètres

L'influence de la concentration en entrée et de la vitesse de filtre sur le MTC du nickel est présentée ci-dessous (voir Figure 81).

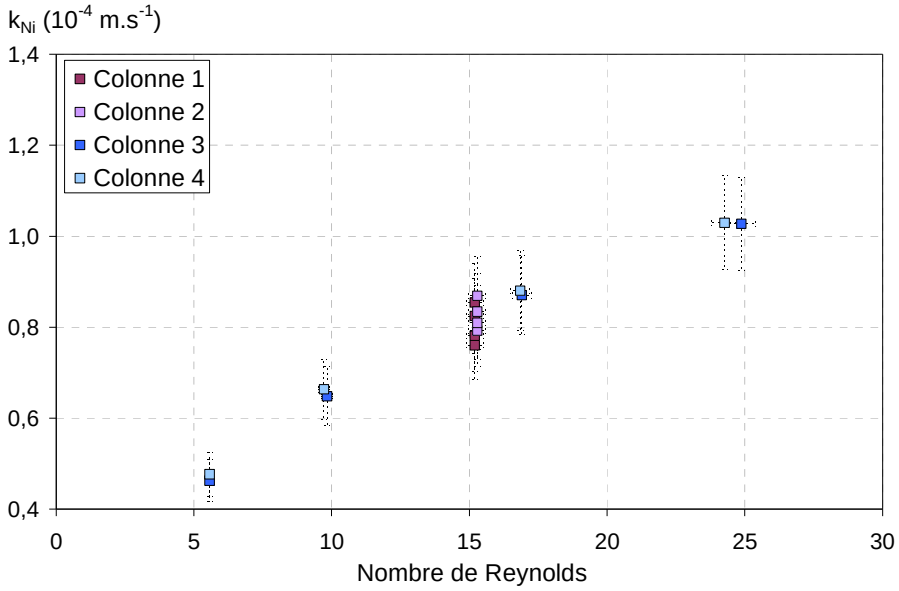


Figure 81 : Evolution du MTC du Nickel en fonction du nombre de Reynolds avec dans un premier temps : une vitesse de filtre variable (pour une vitesse de filtre comprise entre $3{,}72.10^{-3}$ et $1{,}66.10^{-2}$ m.s^{-1}), une hauteur d'IRN97H de 4,5 cm (Colonne 3) et de 4,4 cm (Colonne 4), et une concentration de Nickel en entrée de 20,3 ppm; Et dans un deuxième temps : une concentration de Nickel en entrée variable (comprise entre 3,8 et 13,5 ppm), pour une hauteur d'IRN97H de 4,6 cm (Colonne 1) et de 4,4 cm (Colonne 2), avec une vitesse de filtre de $1{,}02.10^{-2}$ m.s^{-1}

Cette Figure 81 rappelle que la vitesse de filtre est le paramètre le plus influent sur la limitation au transfert de masse. L'influence de la concentration en entrée rappelle les essais de répétabilité où la mesure obtenue se situe dans l'intervalle de confiance.

La figure suivante (voir Figure 82) correspond à un plan d'expérience qui visait à optimiser les conditions dans lequel le procédé à base de REI est utilisé. Pour le réaliser, deux niveaux (un faible et un fort) ont été définis pour les trois paramètres testés (hauteur de colonne, vitesse de filtre et concentration de nickel en entrée).

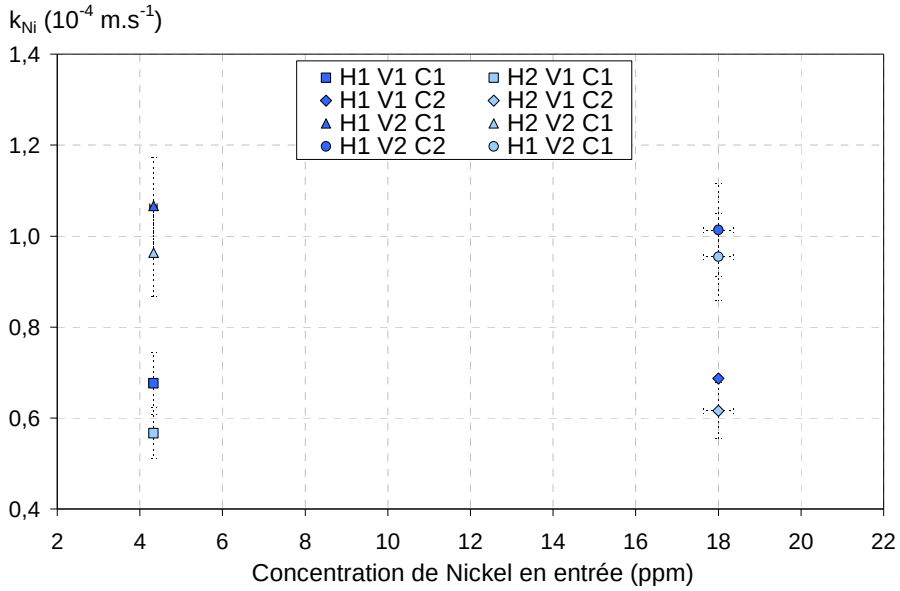


Figure 82 : Plan d'expérience réalisé sur de l'IRN 97 H (■ et □) pour des concentrations en entrée de 4,3 ppm (=C1) et 18 ppm (=C2), des vitesses de filtre de $6{,}6.10^{-3}$ m.s^{-1} (=V1) et $1{,}6.10^{-2}$ m.s^{-1} (=V2), et des hauteurs de colonne de 4,6 cm (=H1) et de 8,5 cm (=H2)

La concentration en entrée n'a pas d'influence sur le MTC. La hauteur de colonne a une faible influence sur les MTC sans doute due à la légère modification de l'assemblage des grains de REI comme nous l'avons vu précédemment. La vitesse de filtre est un facteur important sur la limitation au transfert de masse qui augmente lorsque la vitesse de filtre augmente. Il n'y a pas de couplage, ces paramètres sont indépendants.

Dans la partie suivante, une autre REI a été testée afin de vérifier l'influence du diamètre de particule.

III.3.1.5 Autre type de REI

L'autre REI testée est l'IRN99H (voir Annexe 13). Cette dernière présente un diamètre de particule moins grand et une CE plus importante en regard de l'IRN97H. Le diamètre moyen de particule moins important peut influencer le MTC en modifiant le diamètre de particule et la porosité et la perte de charge. De plus, pour un même poids de REI, le volume occupé sera moins grand et par conséquent la hauteur de colonne va diminuer. La vitesse de filtre et la hauteur de colonne sont calculées pendant l'expérience, leurs influences sont jugées négligeables. Il reste deux paramètres : le diamètre de particule et la porosité. Cette dernière diminue à cause de la compaction qui diminue le volume de vide. Au lieu du 0,35 habituel, nous avons donc utilisé une porosié de 0,34 pour l'IRN99H Ces deux paramètres ont un effet inverse sur le MTC. Le MTC diminue lorsque le diamètre de particule diminue alors que le MTC augmente lorsque la porosité diminue. En comparant les valeurs de MTC obtenues pour l'IRN97H et celles obtenues pour l'IRN99H, nous allons observer lequel de ces deux paramètres affecte le MTC

Le plan d'expérience a aussi été réalisé sur l'IRN99H, les résultats sont présentés sur la figure qui représentait le plan d'expérience de l'IRN97H pour pouvoir comparer les deux plans d'expériences (voir Figure 83).

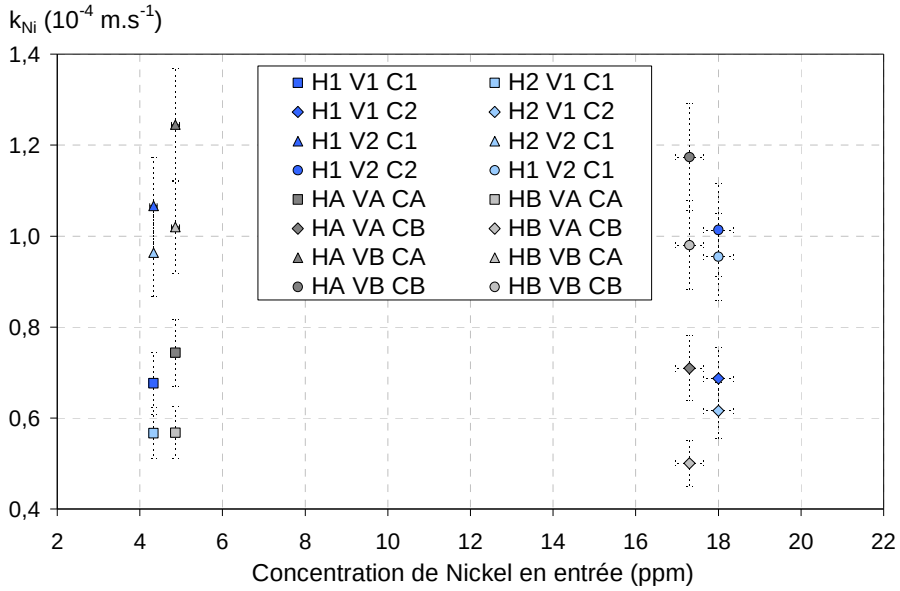


Figure 83 : Plan d'expérience réalisé sur l'IRN97H (■ et □) pour des concentrations en entrée de 4,3 ppm (=C1) et 18 ppm (=C2), des vitesses de filtre de 6,6.10^{-3} m.s^{-1} (=V1) et 1,7.10^{-2} m.s^{-1} (=V2), et des hauteurs de colonne d'IRN97H de 4,6 cm (=H1) et de 8,5 cm (=H2) ; Et sur l'IRN99H (■ et □) pour des concentrations en entrée de 4,9 ppm (=CA) et 17,3 ppm (=CB), des vitesses de filtre de 6,5.10^{-3} m.s^{-1} (=VA) et 1,7.10^{-2} m.s^{-1} (=VB), et des hauteurs de colonne d'IRN97H de 4,3 cm (=HA) et de 8,6 cm (=HB)

Les tendances observées pour l'IRN99H sont les mêmes que pour l'IRN97H. La seule différence provient d'une légère augmentation du MTC sur 7/8 des valeurs. Cela confirmerait une probable influence de la porosité mais pas très marquée. Ce qui apparait comme probable puisque si la porosité diminue, la vitesse de pore va augmenter. Si cette dernière augmente alors l'épaisseur du film de Nernst va diminuer. Si l'épaisseur du film diminue alors le MTC augmente. L'influence du diamètre de particule a été étudiée mais sur une courbe de saturation [Rice, 1990]. Les résultats obtenus montrent une pente plus raide (augmente la durée d'utilisation possible des REI) lorsque le diamètre de particule diminue. Nous pouvons extrapoler ces résultats à la fuite ionique cinétique et ainsi conclure que cette dernière diminue lorsque le diamètre de particule diminue. Nous sommes donc en accord avec la littérature.

L'influence de la température sur le MTC a été testée.

III.3.1.6 Influence de la température

L'influence de la température sur la courbe de saturation a déjà été étudiée. Robert Kunin [Kunin, 1960] a montré que la saturation a lieu plus tôt lorsque la température augmente. Par la suite, l'effet de la température a été testé sur des lits mélangés avec des concentrations de contaminants faibles (ppb) [Divekar et al, 1987]. La température a une influence sur quatre paramètres : le coefficient de sélectivité, la dissociation de l'eau, la viscosité et le coefficient de diffusion. Au niveau de la fuite ionique cinétique, l'influence du coefficient de sélectivité et de la dissociation de l'eau auraient tendance à augmenter la concentration en sortie et donc à diminuer le MTC. Etant donné que le MTC augmente, l'influence de la température sur ces deux paramètres peut donc être négligée. En effet, la constante de sélectivité a une influence au moment du seuil de saturation et la dissociation de l'eau n'affecte pas la cinétique en début d'expérience car il y a de nombreux sites libres en phase résine. Comme nous l'avons vu précédemment, l'hydrodynamique est le principal facteur qui affecte le MTC. Lorsque la température augmente, la viscosité diminue entrainant une diminution de l'épaisseur du film et l'augmentation de la température entraine une augmentation du coefficient de diffusion [Son Nguyen, 2006] (voir I.5.2.3.1.ii) et donc de la vitesse de diffusion. Ces deux facteurs favorisent l'augmentation du MTC. Nous pouvons l'observer sur la figure suivante (voir Figure 84) qui présente l'évolution du MTC en fonction de la température.

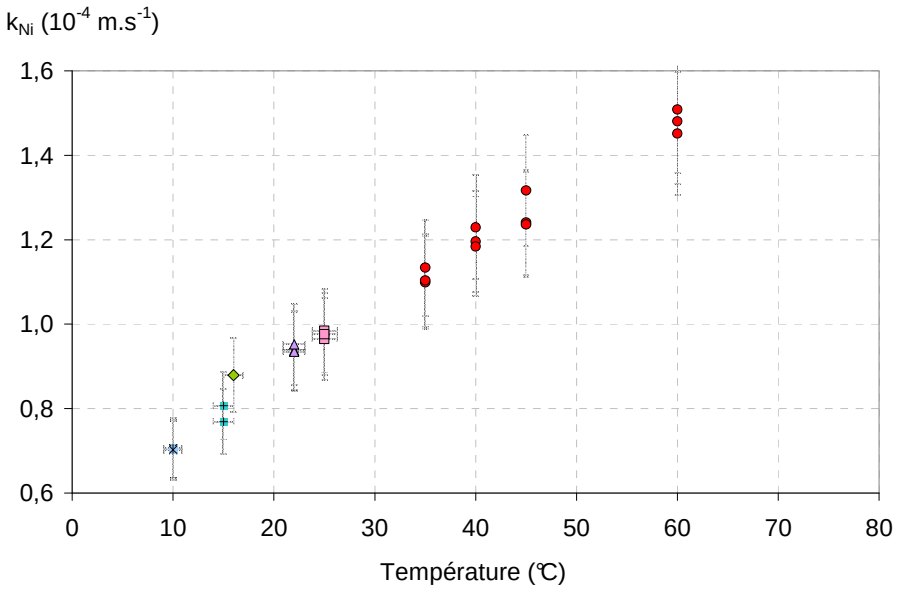


Figure 84 : Evolution du MTC du Nickel en fonction de la température sur la même colonne (●) remplie d'IRN97H sur une hauteur de 4,4 cm, avec une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm et une vitesse de filtre de 1,13.10^{-2} m.s^{-1} et sur d'autres colonnes dans des conditions analogues en août (■), en mai (▲), en avril (◆), en mars (+) et test de vérification à 10°C (×)

Le MTC augmente avec la température. L'efficacité d'une colonne de REI est plus importante lorsque la température augmente. Cependant la dégradation des REI accélère aussi donc il faudrait caractériser cette influence au cours du temps pour la confirmer. La figure précédente (voir Figure 84) montre des MTC mesurés dans les mêmes conditions expérimentales (hauteur de colonne, vitesse de filtre, concentration en entrée) à l'exception du fait que ces mesures ont été effectuées durant différent mois de l'année et donc à des températures différentes. Cela n'affecte pas les tendances observées précédemment puisque les expériences sont réalisées sur une même journée. L'exception concerne la Figure 81 mais les deux séries ont été réalisées à peu de jours près en février.

Dans le cadre de l'étude paramétrique, les expériences effectuées sur chaque paramètre ont été réalisées sur la même journée. La température n'influence donc pas directement les résultats. Le MTC obtenu pour le cas de référence varie cependant en fonction de la température externe. Cet effet est visible lorsque les MTC obtenus à partir du cas de référence sont comparés pour chaque paramètre étudié.

Pour terminer l'étude paramétrique, nous avons décidé de tester l'influence de la présence d'un autre composé sur le MTC.

III.3.2 Echange ternaire : Ni^{2+} + Cs^{+} vs H^{+}

Pour vérifier l'influence d'un autre composé, nous avons choisi d'introduire du césium en plus du nickel. Cela a été réalisé afin de tester l'influence du coefficient d'interdiffusion. En 1982, Friedrich Helfferich traite le coefficient d'interdiffusion dans le cadre d'un échange binaire, il précise que ce dernier est fonction des concentrations des ions présents en solution (voir I.5.2.3.2). Lorsque l'un des composants est largement minoritaire alors le coefficient d'interdiffusion peut être considéré comme égal au coefficient de diffusion de cet ion. Dans le cadre d'un échange multi-composant, Friedrich Helfferich observe l'influence du composé minoritaire sur tous les autres composants. La raison physique est assez simple. La diffusion est un phénomène purement statistique dans lequel aucune force physique n'intervient. La diffusion génère un gradient de potentiel qui doit être compensé par un flux d'électro-migration afin de maintenir l'électroneutralité. Cette force corrective est une véritable force physique, qui agit sur chaque ion, affectant plus fortement les ions majoritairement présents. Dans ce cas, l'espèce présente en minorité contrôle la vitesse d'interdiffusion. Il s'agit de la « minority rule ».

Le tableau suivant (voir Tableau 14) présente les concentrations de nickel et de césium en entrée dans les trois cas testés.

Tableau 14: Récapitulatif des concentrations en entrée de l'expérience multi-composant

Cas	$[Ni]_{entrée}$ (ppm)	$[Cs]_{entrée}$ (ppm)
1	22	6
2	23	23
3	22	47

Nous allons observer l'influence d'un échange multi-composant (nickel et césium) sur les MTC du Nickel et du Césium (pour deux espèces présentes en concentration très minoritaires vis-à-vis de la concentration de protons initialement présents en phase résine). Les deux espèces ne présentent pas le même coefficient de diffusion. Nous allons observer l'influence de ces conditions sur les MTC (voir Figure 85).

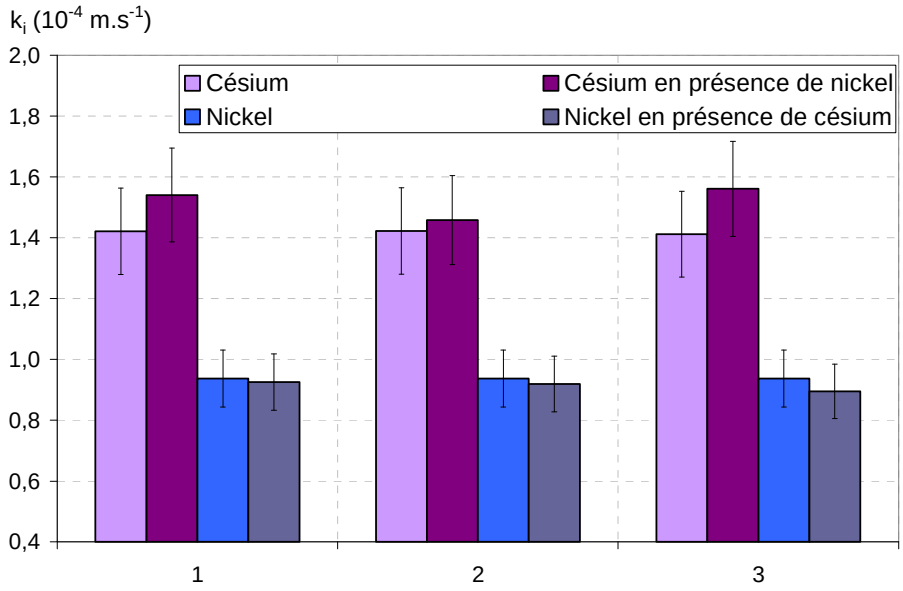


Figure 85 : Evolution du MTC du Nickel et du Césium en fonction des constituants présents dans la solution initiale

Le MTC du nickel n'est pas affecté par la présence du césium. De même, le MTC du césium n'est pas affecté par la présence du nickel. Les coefficients de diffusion du nickel et du césium ne sont pas affectés dans ce cadre. Lorsque les deux ions sont minoritaires, leurs coefficients d'interdiffusion sont indépendants et égaux au coefficient de diffusion de l'ion considéré dans de l'eau pure.

Une étude complémentaire a été réalisée afin de mesurer la porosité sur des colonnes remplies de REI IRN97 H sur des hauteurs différentes.

III.4. Etude complémentaire sur la porosité des résines

La porosité totale d'une colonne remplie de REI correspond au rapport du volume d'eau sur le volume total de la zone définie. Cette porosité totale se compose des porosités intra-granulaire et inter-granulaire. La porosité intra-granulaire correspond au volume d'eau dans les billes de résine, divisé par le volume total de la zone, la porosité inter-granulaire correspond au volume d'eau entre les billes de résines, divisé par le volume total de zone (voir I.4.3.2.3). C'est cette dernière grandeur que l'on cherche à mesurer expérimentalement.

Une première technique reposant sur un procédé de dessiccation [ASTM, 1982] a été utilisée (voir partie précédente) avec une étuve à 50°C au lieu des 110°C prévu dans le procédé. Nous avons ainsi obtenu une porosité totale de 45,6 %. Nous cherchons cependant ici à connaitre la valeur de la porosité inter-granulaire par opposition à la porosité totale, c'est pourquoi nous nous sommes tournés vers une autre technique.

Une seconde mesure a été réalisée avec une RMN proton dont les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous (voir Tableau 15).

Tableau 15 : Résultats d'analyse de la porosité par RMN proton

	Porosité totale	Porosité inter-granulaire	Porosité intra-granulaire
Essai 1	61,7 ± 10 %	32,5 ± 10 %	29,2 ± 10 %
Essai 2	61,6 ± 10 %	30,2 ± 10 %	31,4 ± 10 %

La RMN donne une valeur de porosité inter-granulaire autour de 30 % mais l'incertitude est trop importante pour que nous nous arrêtions à cette technique.

La troisième technique utilisée (voir III.1.4) consistait à établir expérimentalement le profil de concentration en sortie de colonne d'un traceur et de le comparer avec le profil théorique [de Marsily, 1981] (en réduisant l'écart-type entre les résultats des deux courbes au maximum) pour en déduire la valeur de la porosité et de la dispersivité. Les profils de concentration pour des hauteurs de colonnes différentes (comprises entre 2,15 et 8,8 cm) sont présentés sur la figure suivante (voir Figure 86).

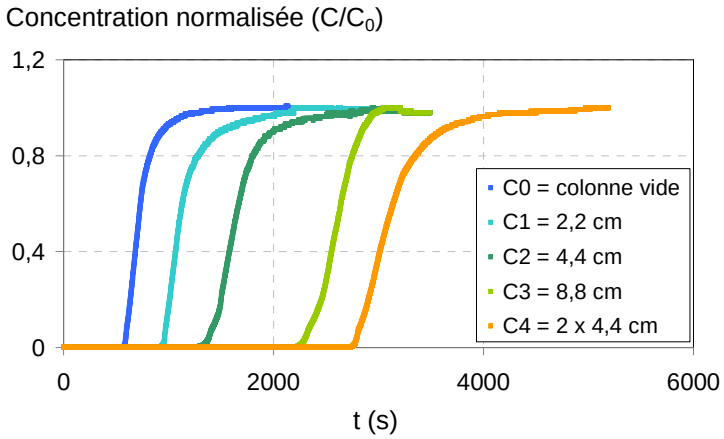


Figure 86 : Courbe d'élution du traceur (chlorure) obtenue expérimentalement pour des colonnes de hauteur variable (comprise entre 0 et 8,8 cm)

Pour rappel (voir II.2.1), lorsque la porosité augmente, le traceur sort moins vite et la pente de l'isochrone de concentration est légèrement aplanie. La dispersion joue directement sur la pente qui s'aplanit lorsque le coefficient de dispersion augmente. Cette variation entraîne un étalement de la sortie du traceur. Les graphes montrent la même allure sauf le premier graphe qui semble avoir une pente plus raide. Le temps de retard augmente en fonction de la longueur de la colonne, ce qui est cohérent puisque la quantité de solution initiale d'eau ultra-pure augmente.

La porosité et la dispersivité sont calculées en ajustant la courbe de percée théorique (valable dans des cas advectifs/dispersifs en milieu semi-infini) tracée à partir de l'équation précédente (249) sur les courbes expérimentales. Pour rappel, l'équation (249) [de Marsily, 1981] s'écrit :

$$c(z,t) = \frac{c_0}{2}\left[\operatorname{erfc}\left(\frac{z - Ut/\varepsilon}{2\sqrt{Dt/\varepsilon}}\right) + \exp\left(\frac{Uz}{D}\right).\operatorname{erfc}\left(\frac{z + Ut/\varepsilon}{2\sqrt{Dt/\varepsilon}}\right)\right] \qquad (249)$$

La superposition du profil théorique sur les profils expérimentaux (pour une colonne de 4,4 cm de hauteur) est présentée sur la figure suivante (voir Figure 87).

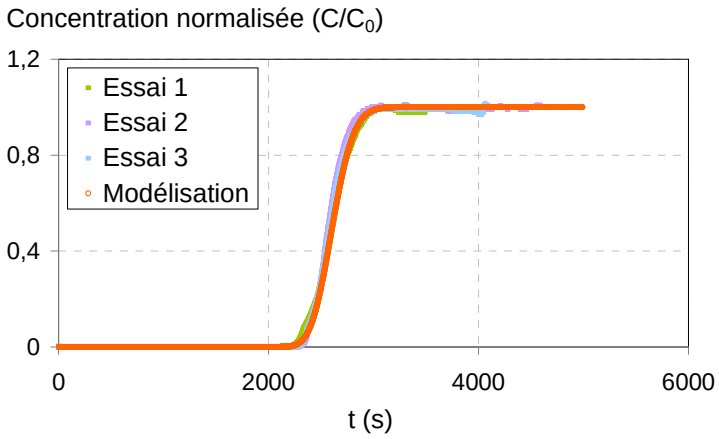


Figure 87 : Isochrones de concentration du traceur obtenue expérimentalement (essai 1 - ; essai 2 - et essai 3 -) sur une même colonne de hauteur de colonne de 4,4 cm et - modélisation à l'aide de l'équation théorique [de Marsily, 1981]

Les résultats obtenus pour la porosité et le coefficient de dispersion sont présentés ainsi que la variance entre profil théorique et expérimental dans le tableau suivant (voir Tableau 16). Cette dernière a été réduite au maximum afin d'ajuster au plus près : profil théorique et résultats expérimentaux.

Tableau 16 : Résultats obtenus pour la porosité et le coefficient de dispersion en fonction de la hauteur de colonne (de 0 à 8,8 cm)

Numéro de colonne	Porosité	Coefficient de dispersion ($m^2.s^{-1}$)	Variance entre profil théorique et expérimental
C0 = colonne vide	1	$9{,}0.10^{-9}$	$2{,}7.10^{-3}$
C1 = 2,2 cm	0,45	$2{,}2\ 10^{-8}$	$2{,}5.10^{-3}$
C2 = 4,4 cm	0,45	$2{,}5.10^{-8}$	$2{,}2.10^{-3}$
C3 = 8,8 cm	0,45	$5{,}0.10^{-9}$	$2{,}2.10^{-4}$
C4 = 2 x 4,4 cm	0,45	$1{,}5.10^{-8}$	$1{,}4.10^{-3}$

Pour les différentes hauteurs de colonne, la porosité et la dispersivité ne varient pas de manière significative. La dispersivité est négligeable comme nous l'avions postulé. Les valeurs de porosité inter-granulaire obtenues sont constantes et égales à 0,45.

La porosité prend une valeur élevée. Il est possible d'expliquer ce résultat par une modification de l'assemblage des billes de REI. En effet, le débit très lent (1 $mL.min^{-1}$) n'entraine pas de tassement de la REI. Cette dernière adopte donc un assemblage moins compact. La porosité de la REI est très importante lorsque le débit est très faible. Avec ce débit très lent, la porosité ne varie pas en fonction de la hauteur de colonne.

Ce résultat semble démontrer que la porosité est indépendante de la hauteur de la colonne, mais ce résultat est obtenu pour des conditions différentes de celles rencontrées en CNPE. En effet dans ce cas, il y a de forts débits qui sont de nature à compacter la REI. Dans ces conditions, cela pourrait expliquer l'évolution du MTC en fonction du débit. À défaut d'une mesure de porosité sous fort débit, irréalisable avec notre dispositif, une expérience permet de supporter notre hypothèse: avec des hauteurs de colonne croissante et des colonnes en série. Les MTC varient pour des colonnes de hauteur croissante. Pour expliquer ce résultat, nous avions postulé une variation de la porosité (le débit imposé pour tasser la REI au départ n'affectant que la partie haute de la colonne). Dans ce cas, la porosité augmente lorsque la hauteur de colonne augmente. Le débit imposé affecte donc la porosité de chaque colonne différemment en fonction de leur hauteur respective. Pour des colonnes en série, le débit imposé pour tasser la colonne au départ est le même. La porosité est donc la même pour une colonne, deux colonnes en série ou trois colonnes en série.

Le coefficient de dispersion varie entre $2{,}15.10^{-8}$ et 5.10^{-9} $m^2.s^{-1}$. Il est donc négligeable dans le cadre de ces essais. Si on se réfère à l'étude réalisée par Hélène Lorcet [Lorcet, 2006], le comportement d'une colonne remplie de REI est du type réacteur piston. La Détermination du Temps de Séjour a permis de suivre l'évolution d'une impulsion de traceur en sortie de colonne. Sans originalité, le résultat obtenu était un Dirac

suivi d'une trainée. La présence de la trainée à la suite du Dirac témoigne de la présence de volume mort. Le Dirac était un peu flouté, caractéristique de volume mort et/ou d'une valeur de la dispersivité non négligeable mais rappelons que l'étude avait été réalisée avec une vitesse de filtre de 3.10^{-2} $m.s^{-1}$, soit un nombre de Reynolds de 45 (au-dessus de notre gamme). La dispersivité d'Eddy [Helfferich, 1962] peut être présente dans des colonnes remplies de REI. La couche limite peut aussi se décoller dans le sillage en aval du corps car la REI en tant que corps sphérique est mal profilée pour ce type de régime [Guyon et al., 2001]. Il faudrait une bille de REI oblong (comme des ailes d'avion) pour obtenir une couche limite uniforme, ce qui est irréaliste.

III.5. Discussion

Dans cette partie consacrée au volet expérimental, nous avons détaillé le protocole expérimental d'étude de la fuite ionique cinétique, représentatif des conditions CNPE (préparation des solutions, montage expérimental et présentation des outils d'analyses).

Une étude expérimentale a été réalisée afin de vérifier l'influence d'une série de paramètre sur la concentration en sortie de colonne, l'efficacité et le coefficient de transfert de masse. Ce dernier caractérise la limitation au transfert de masse et est couramment utilisé pour comparer des procédés à base de REI. Les MTC obtenus dans le cadre de cette étude sont présentés sous forme de tableau en annexe (voir Annexe 20). Il est directement calculable à partir de la concentration en sortie de colonne. Il nous a permis de mieux appréhender les phénomènes à l'origine de la fuite ionique cinétique. De plus, le MTC est utilisé dans le logiciel OPTIPUR : seul moyen de modéliser des courbes de saturation pour des échanges multi-composant d'ions ayant des propriétés différentes.

Dans l'étude paramétrique, l'influence de la vitesse de filtre sur le MTC nous a permis de vérifier que nous étions bien dans le cadre d'une cinétique de film, bien représentée par ce paramètre. La vitesse de filtre est le paramètre qui influence majoritairement la valeur du MTC en modifiant l'hydrodynamique du fluide. La vitesse de filtre joue sur l'épaisseur du film de Nernst. Par la suite, l'étude de l'influence de la concentration en entrée a permis de voir que le MTC reste constant dans une gamme de concentration ppm et diminue lorsque la gamme est en ppb. Ces résultats sont en accord avec la littérature [Lee et al., 1997]. Physiquement, il ne semble pas y avoir d'explication. L'hydrodynamique du fluide ne semble pas modifiée *a priori*. Une possible erreur expérimentale n'est pas à proscrire avec pour origine vraisemblable une sorption des composants de la solution initiale sur les parois des contenants en verre ou une influence de la température. Cependant, l'erreur se répétant dans plusieurs laboratoires différents, il est possible qu'il y ait une autre explication. Par exemple, l'interdiffusion du contaminant dans le film de Nernst pourrait être favorisée par le transport des protons. La hauteur de colonne n'a pas d'influence sur le MTC lorsque les colonnes testées sont utilisées en série. Dans le cas contraire, une évolution est constatée en fonction de la longueur de colonne; celle-ci a été reliée à de possibles différences de tassement (sous l'effet des forts débits) et donc de la porosité, bien que nous ne l'ayons pas mesurée expérimentalement dans les conditions de fort débit type CNPE. Le coefficient de dispersion obtenu était négligeable dans le cadre de ces essais à faible débit. Il est à noter cependant que d'autres auteurs ont eu des résultats différents. Ils ont montré que lorsque la vitesse augmente, il peut se créer une zone de turbulence en aval de la bille de résine et des phénomènes de dispersivité d'Eddy en milieu type REI. Un autre type de REI a été testé afin de vérifier l'influence du diamètre de particule et de la porosité. Cette dernière est le paramètre le plus influent même si cette influence est bien moindre vis-à-vis de celle liée à la vitesse de filtre. La température comme la vitesse de filtre a une incidence directe sur l'hydrodynamique du fluide en réduisant la viscosité (donc l'épaisseur du film) et en augmentant la valeur du coefficient de diffusion (donc la vitesse de diffusion dans le film). Lorsque la température augmente, le MTC augmente. Il faut tenir compte de l'influence de la température. Un échange multi-composant a été étudié. Ce dernier obéit normalement à la « minority rule » [Helfferich, 1982] qui dit que : lorsque l'un des composés est minoritaire, ce dernier gouverne la vitesse de l'échange d'ions. Dans les solutions représentatives de CNPE, la plupart des ions sont dans des concentrations qui les rendent minoritaires vis-à-vis de l'ion initialement présent en phase résine. Parmi ces ions minoritaires lequels gouvernent l'échange d'ions ? Dans le cadre d'un échange multi-composant, les MTC de chaque ion ne sont pas influencés par la présence d'un autre ion. La présence d'un autre composant minoritaire ne joue donc pas sur le coefficient d'inter-diffusion. Ce dernier reste proportionnel au coefficient de diffusion de l'ion considéré et indépendant des autres ions même si ces derniers sont aussi dans des compositions minoritaires.

Nos résultats expérimentaux ont mis en évidence l'influence forte du débit sur le MTC. Cette dépendance a été notée par plusieurs auteurs, dont certains ont proposé des corrélations empiriques entre le MTC et le

débit. Nous avons utilisé les MTC obtenus dans le cadre de cette étude expérimentale pour tester le domaine de validité de la corrélation empirique de Dwivedi & Upadhyay [Dwivedi et Upadhyay, 1977]. La corrélation de Dwivedi & Upadhyay [Dwivedi et Upadhyay, 1977] a été choisie car d'après Chowdiah [Chowdiah, 2003], elle est adaptée au domaine de l'ultra-épuration de l'eau. La formule de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay permet de prédire la valeur du MTC grâce à la formule suivante :

$$k_i = \frac{D_e}{d_p} \times Sc^{1/3} \times \mathrm{Re} \times \left[\frac{0{,}765}{(\varepsilon \mathrm{Re})^{0{,}820}} + \frac{0{,}365}{(\varepsilon \mathrm{Re})^{0{,}386}} \right] \quad (171)$$

avec :

$$Sc = \frac{\nu}{D_i} \quad (172)$$

ν : viscosité cinématique en $m^2.s^{-1}$

et avec

$$\mathrm{Re} = \frac{d_p.\rho.u}{\varepsilon.\mu} \quad (173)$$

ρ : masse volumique en $kg.m^{-3}$

μ : viscosité dynamique en $kg.s^{-1}$

Son unique limite de validité correspond à un nombre de Reynolds compris entre 0,03 et 42000. Cependant, la corrélation de Dwivedi & Upadhyay demande l'utilisation du coefficient de diffusion de l'ion échangé dans une solution qui pourrait avoir une incidence sur sa valeur. Dans le cadre de nos conditions d'utilisation, les contaminants sont présents à l'état de trace. Dans ce cas, le coefficient de diffusion peut être considéré comme égal au coefficient de diffusion de l'espèce étudiée dans l'eau pure d'après les résultats obtenus dans le cadre de l'échange multi-composant. Nous vérifierons la validité de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay en comparant les MTC obtenus grâce à cette dernière et ceux obtenus expérimentalement dans le cadre de l'étude paramétrique. Ces derniers ont été calculés à partir de la formule suivante :

$$k_i = -\left(\frac{d_p}{6(1-\varepsilon)} \right) \frac{U_z}{L} d_p \ln\left(\frac{c_i^{sortie}}{c_i^{entrée}} \right) \quad (245)$$

Dans le cadre de l'étude paramétrique, nous avons choisi pour valider la corrélation de Dwivedi et Upadhyay de regarder les essais réalisés pour tester l'influence de la vitesse de filtre sur l'IRN97H et l'IRN99H ; de la concentration en entrée sur l'IRN97H et l'IRN99H ; et de la hauteur de colonne sur l'IRN97H.

La figure suivante (voir Figure 88) présente l'évolution du MTC du Nickel en fonction de la vitesse de filtre pour l'IRN97H avec d'une part les résultats obtenus expérimentalement et d'autre part à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay.

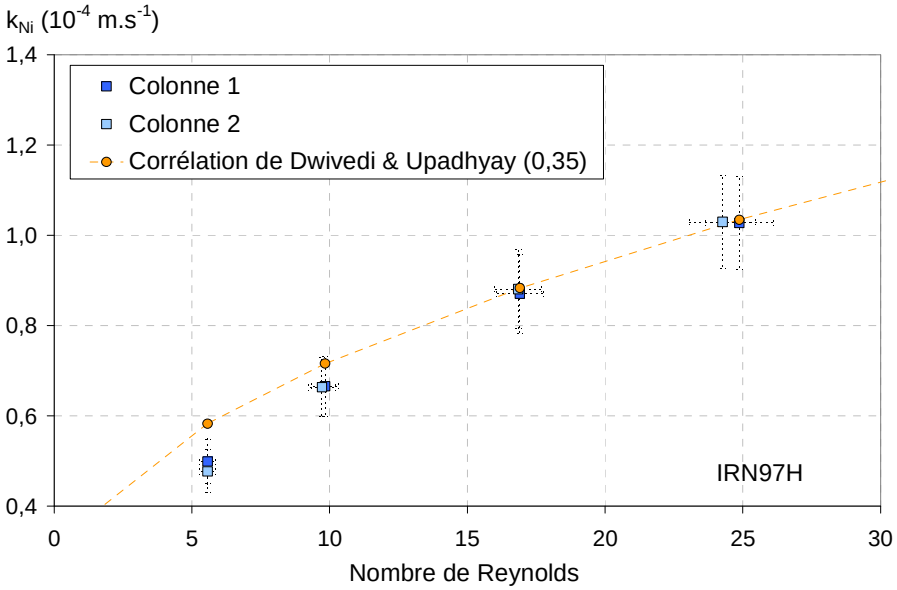


Figure 88 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 ■, 2 □) et à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay (avec une porosité de 0,35 ● pour la Colonne 1) en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre $3{,}72.10^{-3}$ et $1{,}66.10^{-2}$ m.s^{-1}), pour une hauteur d'IRN97H de 4,5 cm (Colonne 1 ■) et de 4,4 cm (Colonne 2 □), avec une concentration de Nickel en entrée de 20,3 ppm ;

Pour l'IRN99H, l'influence de la vitesse de filtre sur les MTC du Nickel obtenus grâce aux résultats expérimentaux et à la corrélation de Dwivedi & Upadhyay est présentée ci-dessous (voir Figure 113).

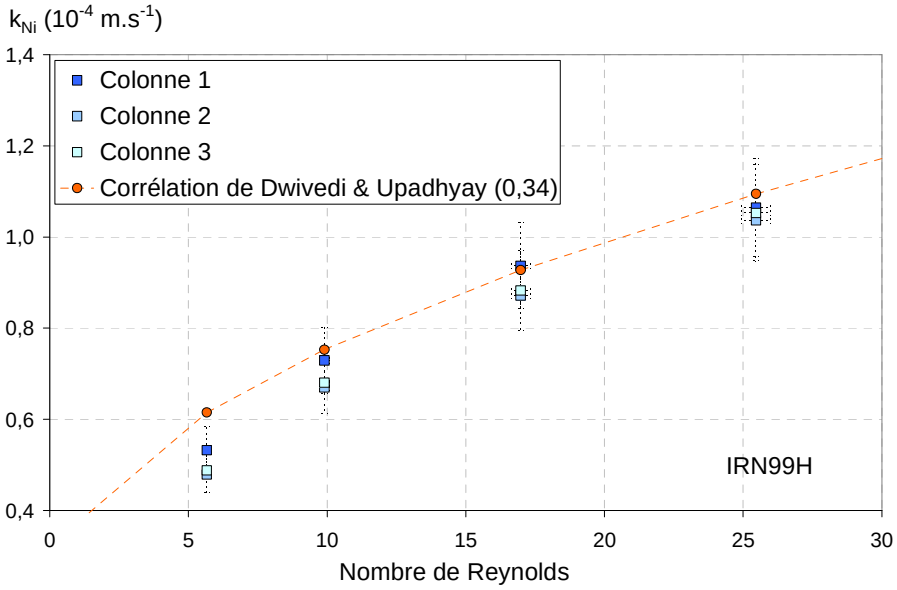


Figure 89 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 ■, 2 □ et 3 □) et à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay (avec une porosité de 0,34 ● pour la Colonne 1) en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre $3{,}77.10^{-3}$ et $1{,}70.10^{-2}$ m.s^{-1}), avec une concentration de Nickel en entrée de 18,40 ppm et pour une hauteur d'IRN99H de 4,4 cm (Colonne 1 ■) et de 4,3 cm (Colonne 2 □), et de 4,2 cm (Colonne 3 □),

Les résultats expérimentaux et issus de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay suivent la même tendance pour les deux REI : l'IRN97H et l'IRN99H. C'est-à-dire que le MTC augmente avec le nombre de Reynolds pour les résultats expérimentaux et obtenus à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay. Il faut noter une légère déviation de la valeur obtenue grâce à la corrélation de Dwivedi & Upadhyay pour les plus faibles nombres de Reynolds. Cette déviation est peu marquée pour un nombre de Reynolds de 9, l'est beaucoup plus pour un nombre de Reynolds de 6.

Il a été démontré dans la partie précédente que la vitesse de filtre est le paramètre le plus influent au niveau de la cinétique en colonne (voir III.3.1.3). Cette influence est bien représentée par la corrélation de Dwivedi et Upadhayay même si cette dernière a tendance à dévier pour les deux plus faibles nombres de Reynolds. D'après l'étude complémentaire sur la porosité (voir III.4.), nous avons vu que pour un débit très faible, la porosité augmentait pour atteindre une valeur de 0,45. Nous pouvons donc postuler que la dérive de la corrélation pourrait venir d'une porosité sous-évaluée pour les faibles nombres de Reynolds. En effet, les valeurs de la porosité fournies par la bibliographie sont variables (voir I.4.3.2.3). Nous avons choisi une valeur de porosité de 0,35 pour l'IRN97H et de 0,34 pour l'IRN99H (qui présente un diamètre de particule légèrement inférieur). Cependant si la porosité est influencée par les conditions expérimentales (c'est-à-dire la hauteur de colonne et le débit imposé au cours de l'expérience), alors la porosité devient un paramètre d'ajustement qu'il faut déterminer. En l'absence de mesures de ces porosités, nous avons tenté de les ajuster en faisant varier la porosité utilisée pour calculer la valeur des MTC obtenus à l'aide de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay et obtenus expérimentalement. Pour cela, nous supposerons que la corrélation est correcte, et proposerons de corriger les MTC mesurés (plus exactement calculés à partir des mesures de concentration en sortie) avec un paramètre (la porosité) non mesuré. Ce point sera à nouveau abordé, de manière plus satisfaisante dans le chapitre suivant (voir IV.5.1), notamment avec le formalisme Nernst-Planck (option NP) qui permet de calculer directement le MTC sans hypothèse ni corrélation.

L'influence de la concentration en entrée a été testée dans le cadre de conditions expérimentales où la porosité choisie doit être représentative de celle rencontrée expérimentalement. En effet, le débit et la hauteur de colonne sont les mêmes que pour le cas de référence. La porosité de 0,35 doit donc être adoptée. Nous allons essayer de vérifier cette hypothèse par la suite.

L'évolution des MTC obtenus expérimentalement et par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay est présentée pour l'IRN97H sur la figure suivante (voir Figure 90).

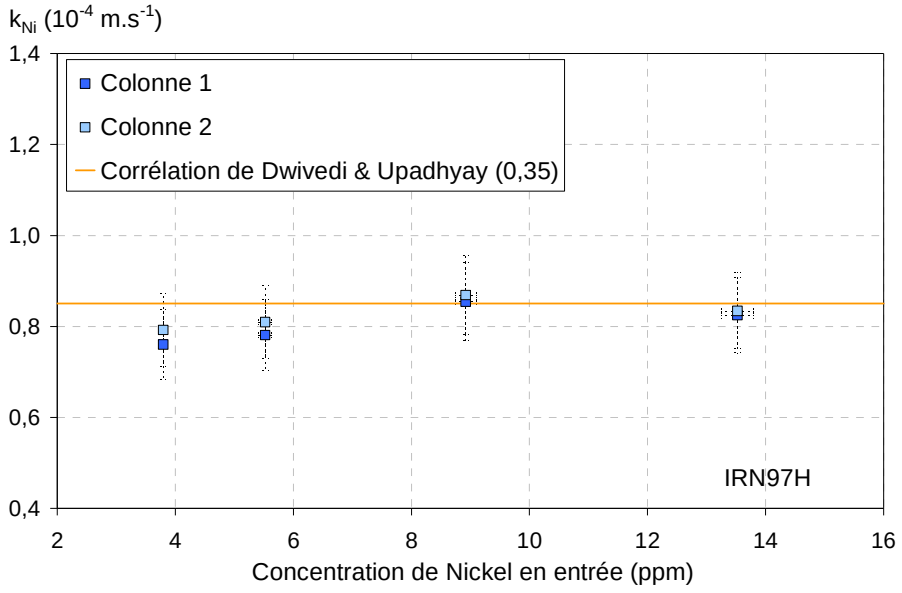


Figure 90 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 ■ et 2 □)et à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay (pour la Colonne 1 — avec une porosité de 0,35) en fonction de la concentration de Nickel en entrée (comprise entre 3,8 et 13,5 ppm), avec une vitesse de filtre de 1,02.10^{-2} m.s^{-1}, pour une hauteur d'IRN97H de 4,6 cm (Colonne 1 ■) et de 4,4 cm (Colonne 2 □)

Dans le cadre de l'étude de l'IRN99H, l'influence de la concentration en entrée sur les MTC du nickel obtenus expérimentalement et par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay est présentée ci-dessous (voir Figure 91).

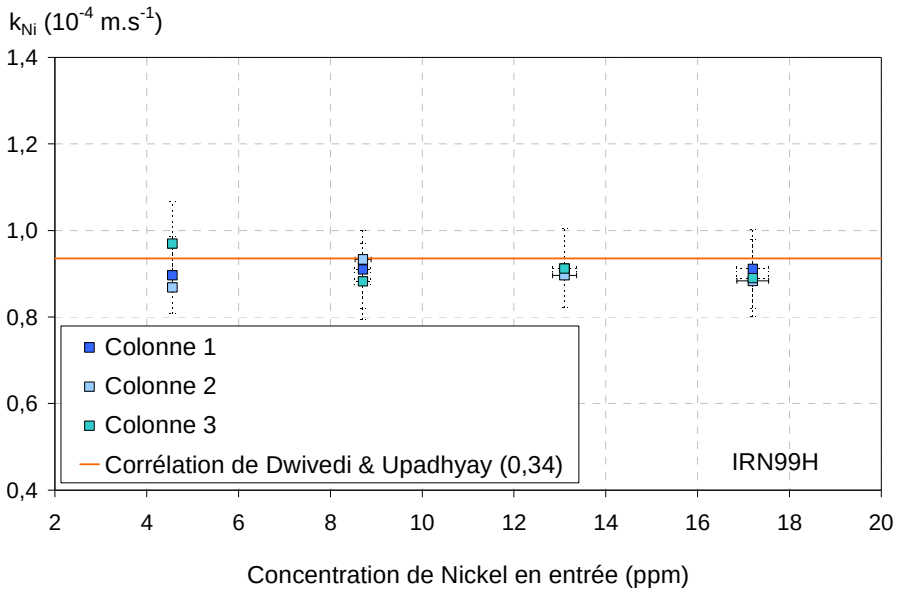


Figure 91 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 ■, 2 □ et 3 ■)et à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay (pour la Colonne 1 — avec une porosité calibrée de 0,34) en fonction de la concentration de Nickel en entrée (comprise entre 3,8 et 13,5 ppm), avec une vitesse de filtre de $1{,}02.10^{-2}$ m.s^{-1}, pour une hauteur d'IRN97H de 4,4 cm (Colonne 1 ■), de 4,4 cm (Colonne 2 □) et de 4,2 cm (Colonne 3 ■)

L'expression de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay (171) ne tient pas compte de la concentration en entrée (171) : le MTC est constant (en orange). Les résultats expérimentaux (en bleu) présentent des barres d'erreur comprenant les valeurs obtenues grâce à la corrélation de Dwivedi & Upadhyay. La porosité de 0,35 est bien adaptée. La corrélation de Dwivedi & Upadhyay est donc validée pour cette gamme de concentration pour l'IRN97H et l'IRN99H.

Le dernier paramètre testé est la hauteur de colonne. Dans la partie suivante, nous allons vérifier si la corrélation de Dwivedi et Upadhyay est capable de représenter son influence

L'influence de la hauteur de colonne sur les MTC du Nickel obtenus expérimentalement et grâce à la corrélation de Dwivedi & Upadhyay est présentée pour l'IRN97H uniquement, dans le graphique suivant (voir Figure 92).

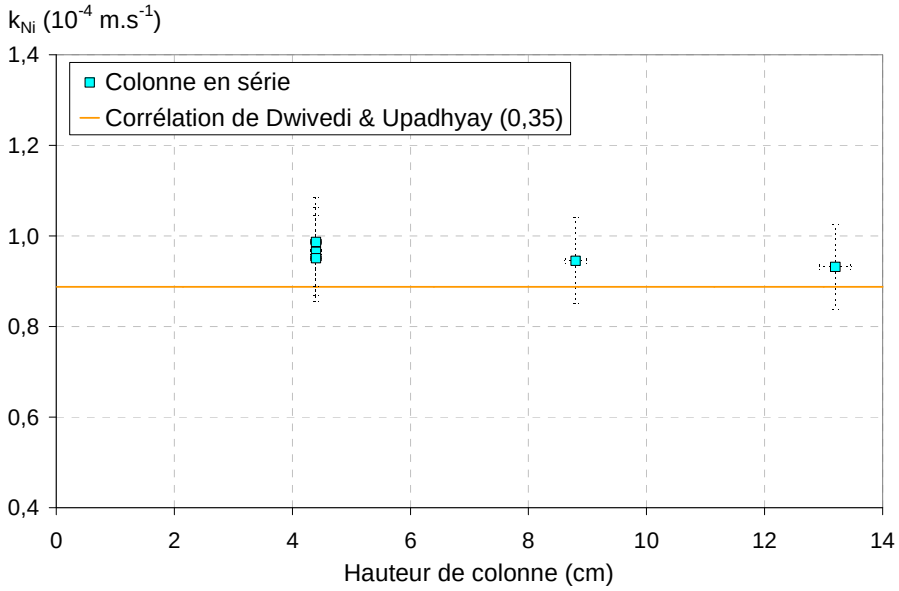


Figure 92 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (colonnes en série) et à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay (pour la Colonne 1 avec une porosité de 0,35) en fonction de la hauteur de colonnes en série (4,4 cm ; 2 x 4,4 et 3 x 4,4 cm) avec une vitesse de filtre de $1{,}13.10^{-2}$ m/s et une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm

La corrélation de Dwivedi & Upadhyay ne prend pas en compte la hauteur de la colonne dans l'équation (171) qui la définit. La valeur obtenue pour le MTC à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay est une constante (en rouge). Expérimentalement, lorsque les colonnes sont placées en série, la valeur du MTC est aussi constante quelle que soit la hauteur de la colonne (carré bleu turquoise).

De manière générale, la corrélation de Dwivedi & Upadhyay donne des valeurs de MTC inférieures mais comprises dans l'intervalle de confiance des résultats expérimentaux. Ceci est particulièrement visible pour le cas de référence (pour 4,4 cm). Ce dernier présente une différence plus importante entre les valeurs de MTC obtenus expérimentalement et par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay que les précédentes études (influence de la vitesse de filtre et de la concentration). Cette différence provient de la température externe plus élevée lors de cette série d'expérience. Cette gamme de résultats obtenus expérimentalement présente donc des valeurs plus élevées à cause de la température. La différence est cependant comprise dans l'intervalle de confiance sauf pour la plus petite hauteur de colonne (2,2 cm). La corrélation de Dwivedi & Upadhyay est donc considérée comme valide dans cette gamme de hauteur de colonne. Pour une meilleure représentativité de la corrélation de Dwivedi et Upadhyay, il faudrait prendre en compte l'influence de la température sur la viscosité et le coefficient de diffusion. Ce dernier est fortement influencé par la température comme nous l'avons vu précédemment (voir III.3.1.6).

La corrélation de Dwivedi et Upadhyay suit globalement les tendances observées expérimentalement pour l'influence de la vitesse de filtre, de la concentration en entrée et de la hauteur de colonne (que se soit pour l'IRN97H ou pour l'IRN99H). C'est-à-dire que la corrélation de Dwivedi et Upadhyay augmente lorsque la vitesse de filtre augmente. Cependant, la corrélation de Dwivedi et Upadhyay dévie pour les nombres de Reynolds inférieurs à 10. Nous avons postulé pour une influence de la porosité qui doit être ajustée. Les valeurs obtenues grâce à la corrélation de Dwivedi et Upadhyay sont comprises dans les barres d'erreurs des résultats expérimentaux. Il faut cependant noter que ce n'est pas le cas pour la plus petite hauteur de colonne testée, soit 2,2 cm. De plus, les résultats issus de la corrélation de Dwivedi et Upadhyay obtenus dans le cadre du test de l'influence de la hauteur de colonne en série sont inférieurs à ceux obtenus expérimentalement. Ceci est du à l'influence de la température que nous n'avons pas pris en compte dans le cadre de la corrélation. Si les tests sur la hauteur de colonne avaient été pratiqués à 25°C, alors les résultats obtenus à partir de la corrélation de Dwivedi et Upadhyay auraient été plus représentatifs. La validité de la corrélation de Dwivedi et Upadhyay a été vérifiée pour nos conditions d'utilisation particulières.

Cette corrélation nous permettra de prédire la valeur des MTC et de s'affranchir de la réalisation d'une expérience pour l'obtention d'un MTC. Ce dernier permet d'estimer la fuite ionique cinétique. Au-delà de cette fonction, il est nécessaire pour utiliser l'option MTC d'OPTIPUR de renseigner un MTC afin de tracer la courbe de saturation dans son entier. L'utilisation de l'option NP d'OPTIPUR ne requiert pas de fournir un

MTC. Dans ce cas, le MTC est calculé directement par le code à partir notamment d'une épaisseur moyenne de film, des coefficients de diffusion des espèces et de leurs concentrations relatives. La comparaison des résultats de calcul avec les options MTC et NP donnera des indications complémentaires sur les paramètres de contrôle du MTC, notamment la porosité. L'augmentation de la température ne sera pas prise en compte car il est assez compliqué de l'ajuster dans OPTIPUR comme nous le verrons dans la suite (voir IV.5.2.1.4). Au contraire de la porosité, cette dernière sera ajustée dans la partie suivante (voir IV.5.1).

Chapitre IV. Modélisation de la cinétique en colonne

Dans le chapitre 1, une étude qualitative a été présentée qui avait pour but de mieux comprendre le comportement d'une REI dans le cadre de son utilisation en colonne. Cette étude qualitative a permis de décrire *a priori* de manière non quantitative le comportement d'une colonne remplie de REI. Par la suite, des solutions analytiques ont été développées dans le chapitre 2 afin d'obtenir des résultats quantitatifs. Ces solutions ne sont valables que pour des cas particuliers. Une solution analytique générale n'existe pas pour modéliser le comportement d'une colonne remplie de REI dans le cadre des conditions CNPE. C'est-à-dire un échange multi-composant (avec des ions aux propriétés différentes en termes de valence et de coefficient de diffusion). Nous avons donc décidé de réaliser une étude expérimentale (présentée dans le chapitre 3) afin d'une part de mieux comprendre la cinétique en colonne et d'autre part d'utiliser les résultats obtenus dans le cadre de la calibration et de la validation d'un outil logiciel : OPTIPUR. Ce dernier chapitre est donc consacré à la modélisation de la cinétique en colonne grâce à l'outil de simulation OPTIPUR.

IV.1. Pourquoi OPTIPUR ?

La modélisation de la cinétique en colonne n'est possible que dans des cas particuliers. Une solution analytique générale n'a pas pu être développée à cause du nombre de paramètres trop important. De même, une étude expérimentale demanderait un volume d'expérience colossal afin de tester le comportement de la REI dans de nombreux cas de figure. Ces expériences seraient longues (si elles se déroulent jusqu'à la saturation de la REI), coûteuses (en temps et en argent) et pourraient nécessiter la mise en place de conditions opératoires particulières (afin de tester l'influence des contaminants radioactifs). C'est pourquoi la modélisation à l'aide d'un outil logiciel (appelée simulation par la suite) a été envisagée.

Ce dernier doit être capable de prendre en compte les nombreux paramètres qui influencent le comportement du procédé à base de REI en conditions CNPE. Tout d'abord, la chimie dans la phase aqueuse doit être prise en compte afin de connaitre les espèces chargées et solubles qui interagiront avec la REI. Puis, le transport de ces espèces doit être traité le long de la colonne. Enfin, l'adsorption dans la REI fait intervenir principalement : la cinétique, la sélectivité et la capacité d'échange. La modélisation doit faire intervenir tous les paramètres liés à ces phénomènes. Ceci n'est possible que grâce à un outil numérique.

Ce dernier doit nous permettre de prédire le comportement du procédé en condition CNPE. C'est à dire de suivre la performance du système afin de déterminer son efficacité. L'étude de l'influence de divers paramètres sur le procédé devrait permettre d'en estimer l'influence, afin de pouvoir les optimiser et améliorer ainsi l'efficacité de l'épuration. De plus, un outil de simulation permettrait de prédire la durée d'utilisation des REI en fonction des conditions opératoires et donc de rationaliser leur durée d'utilisation. Enfin, pour de nouveaux systèmes à base de REI, il serait possible d'évaluer leur efficacité générale avant de les acheter.

C'est pour toutes ces raisons que l'industriel EDF a choisi de se tourner vers un outil numérique. Le cahier des charges du logiciel [Ung, 2009] explicitait la volonté d'un outil dédié aux REI, possédant une interface graphique simple d'utilisation et dont le code soit robuste au niveau de la cinétique (ce dernier facteur ayant une influence primordiale sur la fuite ionique cinétique). L'outil logiciel OPTIPUR a été développé dans le cadre d'un partenariat entre EDF R&D et l'Ecole des Mines de Paris.

En modélisation, le principe de départ est toujours la recherche d'une loi fondamentale fonction des phénomènes physiques à l'origine du comportement étudié. La solution obtenue se doit d'être extrêmement flexible pour être valable dans tous les cas. Ce type de loi n'existe pas dans notre cas. Nous nous sommes donc tournés vers une solution empirique. Ce type de solution est mise au point grâce aux données d'entrée et de sortie. Une solution empirique est spécifique du domaine étudié et doit par conséquent être vérifiée dans le cadre des conditions CNPE. Dans ce cas, la solution empirique ne caractérise que la fuite ionique cinétique en début d'expérience. En vue d'obtenir une solution générale, l'équation générale du transport et la corrélation empirique ont été combinées. Cette approche a été choisie dans le cadre du développement d'OPTIPUR.

Pour schématiser, l'outil logiciel OPTIPUR pourrait être représenté comme un « véhicule » de transport numérique dont la conduite serait assistée par ordinateur et le carburant du sans plomb type « équations

différentielles partielles ». Ce véhicule serait capable d'intégrer sous certaines hypothèses restrictives, avec une certaine géométrie et des paramètres de distribution variables. Ce « véhicule » devrait nous permettre de suivre la route de l'échange d'ions en colonne afin d'observer ce qui se passe dans la colonne et en sortie de colonne.

Le logiciel OPTIPUR est basé sur la combinaison de modèles éprouvés (voir Chapitre 1) dont la programmation et le traitement ont été présentés (voir Chapitre 2). OPTIPUR est un logiciel dédié aux REI, avec une interface permettant de saisir les données très facilement. Ses deux grands avantages sont la robustesse de la résolution numérique dérivée de l'outil HYTEC et l'utilisation de bases de données dédiées à la chimie des CNPE. La théorie sur laquelle repose OPTIPUR a été présentée dans le chapitre 2. Dans ce chapitre 4, le fonctionnement d'OPTIPUR sera présenté d'un point de vue utilisateur. Puis, la modélisation sera réalisée d'une part par la validation d'une corrélation empirique représentative de la fuite ionique cinétique et d'autre part grâce à la simulation numérique sur un outil dédié aux REI : OPTIPUR. La calibration de l'outil sera présentée. La validation sera réalisée sur le modèle calibré, en modélisant les résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre précédent. Dans ce cadre, une étude de validation-sensibilité consistant à observer l'influence de la variation d'un paramètre sur les autres sera réalisée. Une vérification sera aussi présentée afin de regarder si OPTIPUR est capable de prédire le comportement des REI en fonction du temps. La dernière étape consistera à estimer l'incertitude des données obtenues à partir de l'outil logiciel OPTIPUR.

Avant de commencer l'étude de la modélisation, nous allons présenter d'autres logiciels afin de comprendre où se place OPTIPUR dans l'arborescence de la simulation numérique applicable à l'échange d'ions.

IV.2. Les autres logiciels ?

Historiquement, deux grands types de modèles ont été développés pour étudier le comportement des REI en colonne. Le premier présente des similitudes avec celui utilisé pour décrire le comportement des colonnes à distiller. Il repose sur le principe des étages théoriques. Les deux phases (la phase aqueuse externe et la phase résine) sont considérées en équilibre thermodynamique. Les MTC ne sont donc pas pris en compte. Ce type de modèle ne prend donc pas en compte l'influence du débit et donne de mauvais résultats pour des forts débits et de faibles concentrations [Hussey et Foutch, 2004] [Helfferich, 1962]. Il s'agit d'un modèle à la mise en place aisée, simple d'utilisation et rapide mais qui se révèle inexact lorsque la cinétique doit être prise en compte (comme dans nos conditions type CNPE). Nous ne nous intéresserons pas aux outils développés pour ce type de modèle.

Le second type de modèle permet de représenter la résistance au transfert entre deux phases. Les phases sont traitées séparément et ne sont pas considérées en équilibre l'une avec l'autre. Ce type de modèle prend en compte la cinétique. Le lien entre les phases est réalisé grâce à la prise en compte d'un flux interfacial qui peut être limité (prise en compte du facteur cinétique). La résolution repose sur l'expression des flux, la loi de vitesse et les bilans de matières qui permettent de calculer les concentrations des phases à l'équilibre de part et d'autre de l'interface. Il s'agit d'un modèle plus précis pour nos conditions type CNPE (présentant des débits importants et de faibles concentrations). Pour résoudre numériquement ce type de modèle, il est possible d'utiliser une méthode par différence finie ou la collocation orthogonale [Le Van et al., 2008]. Cette dernière est rapide mais moins juste à cause des oscillations au niveau des résultats. OPTIPUR fait partie de cette catégorie de modèle.

Différents outils numériques sont disponibles pour modéliser le comportement de colonnes remplies de REI. Certains outils ne peuvent simuler que le transport ou la chimie dans la colonne remplie de REI. Le transport peut être simulé grâce au logiciel FLUENT auquel certaines réactions chimiques peuvent être ajoutées. De même, le logiciel COMSOL peut simuler le transport. Le logiciel MODPATH/PATH3D peut servir pour simuler le transport et le logiciel MT3DMS s'applique au transport de solutés plus particulièrement [Zheng et Bennet, 2002]. La spéciation chimique peut être simulée par CHESS ou Phreeqc.

Des logiciels couplant chimie et transport existent : CHEMTRN, PHASEQL/FLOW et TRANQL [Jauzein et al., 1989]. Il y a aussi RT3D [Zheng et Bennet, 2002]. Le logiciel CHEMTRAP du LNHE prend en compte la chimie grâce à METACHESS et le transport grâce à SUBIEF. Pour nos conditions, ces modèles présentent la particularité d'être trop simplifiés dans leur traitement de l'hydrodynamique ou de la spéciation chimique.

Le logiciel IMPACT [Jauzein et al., 1989] permet de modéliser le transport de solutés en milieu poreux. Il s'agit d'un code de calcul de génie chimique qui utilise des cellules considérées comme parfaitement mélangées, placées en série. Une analogie peut être faite avec des réacteurs en série (RPAC). Ce logiciel aurait pu être utilisé comme outil préalable afin de vérifier les hypothèses retenues pour définir le modèle utilisé dans OPTIPUR. Notre étude qualitative nous a cependant déjà permis d'obtenir ces informations (voir chapitre 1). Ce logiciel permet de suivre la concentration en sortie de colonne. Le logiciel Aspen d'HYSYS permet de simuler le comportement des principaux éléments utilisés dans les usines. Cet outil possède une application pour les catalyseurs de réacteur à lit fixe qui présente certaines similitudes au niveau du comportement avec des réacteurs remplis de REI. Il est possible d'ajouter un élément (dédié aux REI) en codant une application en Fortran. Un autre logiciel [Meyer et al., 1998] a été développé pour modéliser le transfert de matière multi-constituant avec un concept d'étages qui ne sont pas considérés comme à l'équilibre. Il s'agit d'un modèle généraliste reposant sur la théorie du double film. Ce modèle s'applique à l'adsorption. Il permet de visualiser uniquement les isochrones de concentration. Ces trois logiciels doivent être adaptés pour traiter des REI en colonne. Ils peuvent prendre en compte la cinétique et la sélectivité mais il faudrait programmer des équations supplémentaires pour les adapter. De plus, ces logiciels ne possèdent pas les bases de données spécifiques à la chimie des CNPE. Ils demandent un investissement qui a été réalisé sur OPTIPUR : outil dérivé d'HYTEC et de CHESS qui utilise des bases de données adaptées (utilisées pour décrire la chimie des CNPE). OPTIPUR est dédié aux REI et possède une interface. Il s'agit d'avantages non négligeables vis-à-vis des logiciels précédemment cités.

Les logiciels suivants sont dédiés aux CNPE. Ces logiciels ont été spécifiquement développés pour le secteur du nucléaire. Certains présentent des applications pour les REI. C'est le cas de certains logiciels Chemworks développés par l'EPRI (Electric Power Reseach Institute). Pour le circuit secondaire, le logiciel PCS (Plant Chemistry Simulator) représente la chimie au niveau du circuit secondaire. Il prend en compte la présence de REI grâce à un simple facteur de décontamination. Le Polisher Performance Calculator est spécifiquement dédié au management des REI du circuit secondaire pour leur suivi de performance en fonction du temps. Il présente une approche modulaire utile pour la programmation mais ses fonctionnalités restent limitées pour l'utiliser avec tous les types d'installations. Le logiciel OSUMBIE (Oklahoma State University Mixed Bed Ion Exchange) [Haub et al, 1986] est dédié aux REI. Il résout le transport et la chimie en même temps. Il peut traiter un nombre d'espèces arbitraires, de valence aléatoire. Il s'agit d'un modèle 1D qui traite les flux et les concentrations de part et d'autre de l'interface grâce aux lois d'action de masse. Il est capable de simuler la fuite à l'équilibre. Il est rapide mais la prise en compte de la cinétique apparait comme limitée. Il permet de suivre le pH, l'élution, le déplacement et la saturation à l'équilibre [Hussey et al., 2000] [Jia et Foutch, 2004]. Le CEA a developpé le logiciel PACTOLE (Prédiction de l'ACTivation et du comportement des produits de corrosion dans le circuit primaire des réacteurs à « O » LEgére) qui présente une démarche phénoménologique d'ensemble pour le circuit primaire. Il prend en compte les transferts : déposition, précipitation, épuration. Cette dernière est uniquement prise en compte grâce à un simple facteur de décontamination. Les mécanismes physicochimiques sont aussi pris en compte : érosion, corrosion, dissolution. Ce logiciel repose sur le couplage entre termes source et puits. Ce logiciel est dédié au fonctionnement en puissance et ne traite pas la MAF où de nombreux contaminants sont solubilisés.

Il y a peu de logiciels spécifiquement dédiés aux REI. Le logiciel CADIX est destiné au design des installations à base de REI. Il a été développé par Dow Chemical. Le logiciel Lewatit-CalculatION permet lui aussi de « designer » les installations à base de REI et appartient à Lanxess. A noter, un modèle numérique développé en collaboration avec Friedrich Helfferich [Hwang et Helfferich, 1986], il s'agit d'un modèle généraliste pour de multiples espèces prenant en compte la cinétique, au travers des équations de Nernst-Planck et utilisant les éléments finis. Le logiciel MIST-X (Multiple Ion Simulation Technologie) de la société Resin Tech [Gottlieb, 2008] permet de simuler un échange multi-composant avec une REI (nombre, valence et concentrations arbitraires) en prenant en compte la loi d'action de masse et la cinétique. Il ne s'adresse pas aux REI dans le cadre de leurs utilisations en CNPE. Le logiciel SIMIX [Widman, 2003] présente un modèle d'adsorption réversible qui prend en compte la cinétique et la chimie en phase REI grâce à une isotherme de Langmuir. Cette dernière est capable de traiter une adsorption multi-composant grâce aux équations de Markham-Benton. Ce logiciel permet de modéliser la composition dans la REI. La société NNC limited qui teste certaines propriétés physiques des REI a développé un outil de simulation [Handy et Green, 2004]. Ce dernier a pour but d'étudier les performances des REI du circuit secondaire des CNPE américaines en utilisant un modèle mathématique prenant en compte la cinétique au travers des MTC.

Dans la partie suivante, nous allons décrire plus précisément le logiciel OPTIPUR. Pour cela, nous allons présenter rapidement le design du code OPTIPUR. Puis, nous développerons en profondeur les paramètres à

définir et les modèles accessibles dans OPTIPUR. Pour terminer, nous présenterons les données de sortie obtenues grâce au logiciel OPTIPUR.

IV.3. Zoom sur OPTIPUR

Dans ce zoom sur OPTIPUR, nous allons commencer par résumer très rapidement le design sur lequel repose le logiciel OPTIPUR.

IV.3.1 Design du code OPTIPUR

Le design du code OPTIPUR repose sur deux éléments principaux : le server et l'interface graphique. Le server (correspondant au véritable outil de calcul) est délocalisé sur un autre ordinateur plus puissant. Les différentes options d'OPTIPUR sont installées sur ce server. Les scénarii sont écrits grâce à l'interface graphique (voir Annexe 21). Ils sont ensuite envoyés au server qui va les lire (ainsi que la librairie fournie avec), les traiter et les exporter sous forme de fichier résultat sur l'ordinateur de l'utilisateur. Le fichier résultat peut être lu grâce à l'interface. Il est ainsi possible de suivre l'évolution de l'expérience simulée dans la colonne et en sortie de colonne. L'utilisation d'OPTIPUR est décrite dans la partie suivante.

IV.3.2 Utilisation d'OPTIPUR

Dans le cadre du logiciel OPTIPUR, la programmation d'une expérience est réalisée en plusieurs étapes. Pour commencer, il faut reproduire le montage en sélectionnant des objets physiques et des unités chimiques qui permettent de définir la composition des solutions chimiques. Les objets physiques sont définis par la saisie de paramétres d'entrée. Puis, le type de modélisation de la cinétique est imposé. Enfin pour terminer, il est possible de changer certains paramètres de calcul numérique. L'ensemble de ces étapes est présenté dans la partie suivante.

IV.3.2.1 Construction du montage sur OPTIPUR

Dans cette partie, la présentation de la reproduction du montage est explicitée.

IV.3.2.1.1 Les objets physiques dans OPTIPUR

Les objets physiques correspondent à divers éléments de montage permettant de reproduire un circuit d'épuration de CNPE ou sa reproduction au niveau laboratoire. L'utilisateur peut disposer des éléments suivant : alimentation (pour imposer une entrée d'eau au circuit), colonne, tuyau, réservoir et vanne 3 voies. L'ensemble de ces objets est accessible depuis l'interface graphique en sélectionnant l'onglet « Geometry ».

Pour reproduire le montage expérimental du chapitre III (voir III.1.2), les objets alimentation et colonne ont été choisis et raccordés (raccord représenté par un point de raccordement vert, dans le cas contraire, il est violet comme au bout de la colonne).

La capture d'écran suivante (voir Figure 93) présente l'interface graphique d'OPTIPUR dans laquelle l'onglet « Geometry » a été sélectionné afin de pouvoir visualiser les différents objets physiques accessibles sur OPTIPUR : « Column », « Inlet », « Pipe », « Tank » et « Valve »). Le montage représenté à droite dans la figure (voir Figure 93) est celui utilisé pour modéliser le cas de référence du chapitre précédent (voir III.2.2).

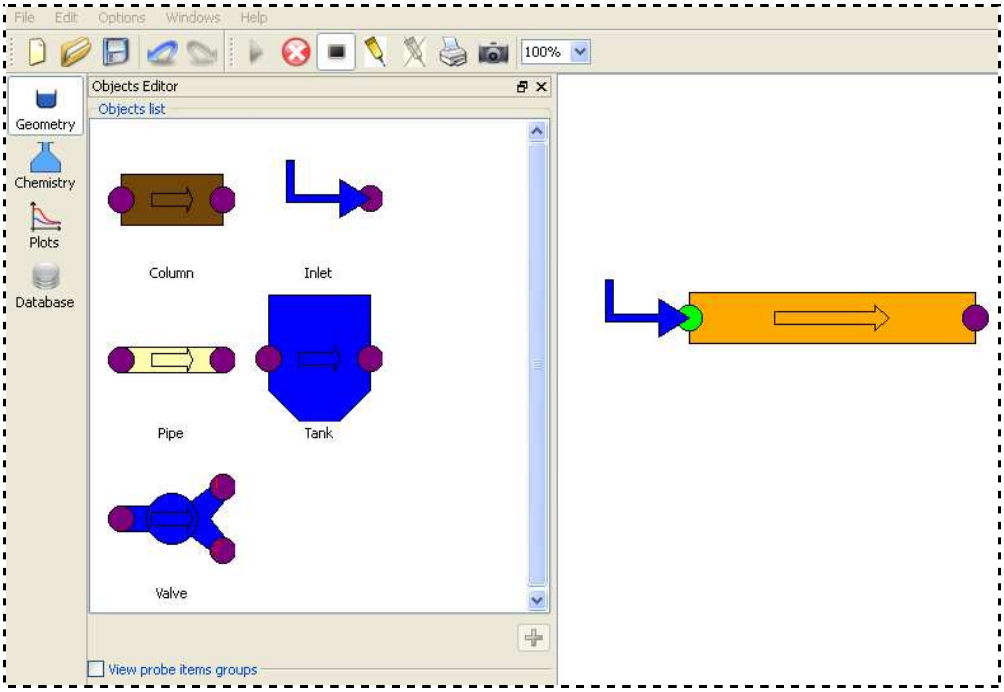


Figure 93 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR représentant les onglets (« Geometry », « Chemistry », « Plots » et « Database »), les objets (« Column », « Inlet », « Pipe », « Tank » et « Valve ») et le schéma du circuit d'épuration utilisé pour modéliser les expériences en « petite » colonne

Une fois que les objets physiques ont été sélectionnés dans l'interface graphique, il faut définir les unités chimiques.

IV.3.2.1.2 Les unités chimiques dans OPTIPUR

Les unités chimiques permettent de définir la composition des différentes solutions et du type de REI utilisées dans le cadre de la simulation. L'unité chimique « Pure water » correspondant à de l'eau ultra-pure est accessible directement. Par contre, la composition de la solution d'entrée et le type de REI doivent être ajoutés. Ces deux unités chimiques sont définies grâce à des bases de données appelées « ctdp » pour « Common Thermodynamic Database Project ». Le fichier « ctdp-resins » fait référence à la bibliothèque de REI disponible (voir Annexe 22). Le fichier « ctdp-core » fait référence aux différents composés chimiques disponibles (voir Annexe 22).

Les deux unités chimiques sont définies dans l'onglet « Chemistry » de l'interface graphique d'OPTIPUR. La composition de la solution d'entrée est saisie en sélectionnant les différents composés et en donnant leurs concentrations respectives. La REI est définie en sélectionnant la REI choisie.

La figure suivante (voir Figure 94) permet de visualiser l'onglet « Database » de l'interface graphique. La base de données peut être contrôlée, modifiée et enrichie directement à partir de l'interface. Dans la figure suivante (voir Figure 94), l'espèce nickel est présentée à gauche avec son nom, sa masse molaire, son volume molaire, son rayon atomique, et l'élément de base correspondant. A droite, nous pouvons voir les « surfaces sites » qui permettent de définir la réaction d'échange du proton par le nickel (sous forme de tableau) ainsi que le logarithme du coefficient de sélectivité correspondant (en fonction de la température).

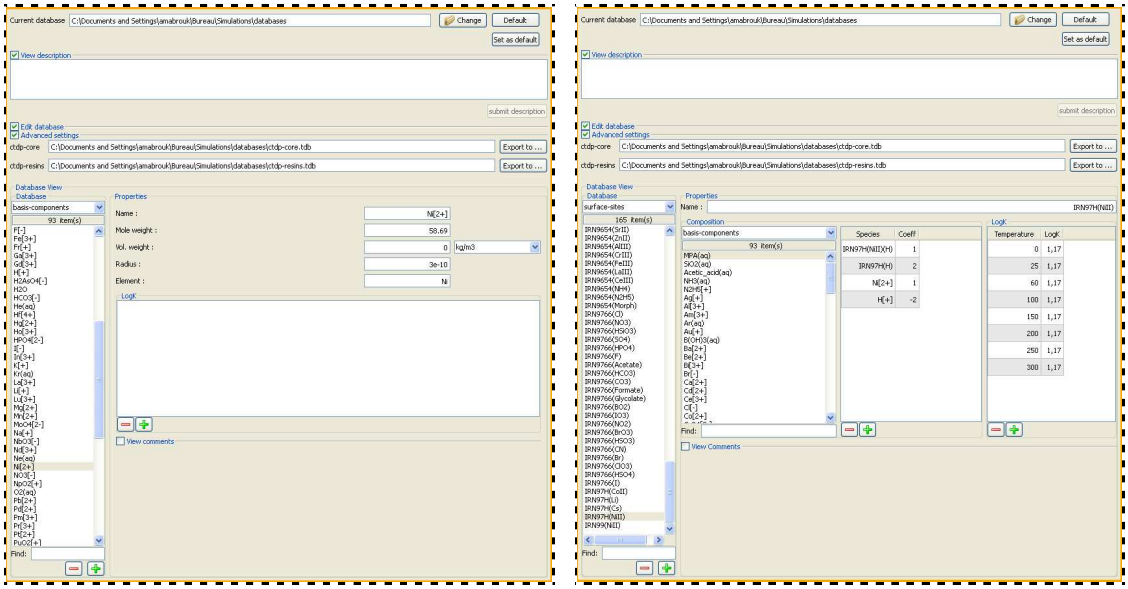


Figure 94 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR présentant dans l'onglet « Database » : à gauche l'espèce Nickel avec les paramètres la définissant (masse molaire, rayon atomique…) et à droite les « Surface-sites » permettant de visualiser la réaction d'échange du proton par du nickel (sous forme d'un tableau) et le logarithme du coefficient de sélectivité (en fonction de la température)

Les objets physiques du montage ont été introduits et les unités chimiques définies. Les paramètres d'entrée associés aux objets physiques sélectionnés pour le cas de référence sont présentés dans la partie suivante.

IV.3.2.2 Les paramètres d'entrée

L'échantillonnage est défini dans le « System properties » de l'onglet « Geometry ». La durée totale de l'expérience et la fréquence de prélèvement des échantillons sont saisies dans le « System properties » (voir Figure 95).

Les autres paramètres d'entrée sont introduits dans les divers objets physiques. Le débit est défini dans l'objet alimentation. Il y est aussi fait référence à la solution d'entrée qui a été défini dans la partie précédente (voir IV.3.2.1.2).

Dans l'objet colonne, les caractéristiques géométriques de la colonne sont données : diamètre et longueur de la colonne. Les caractéristiques hydrodynamiques du transport sont définies en donnant : la porosité, la dispersivité, et le coefficient de diffusion. Il est aussi possible de sélectionner la REI qui a été préalablement définie dans les unités chimiques (voir IV.3.2.1.2) ainsi que diamètre de la particule de la REI choisie.

Dans le cadre du cas de référence, les paramètres d'entrée saisis dans l'éditeur de colonne sont présentés dans la capture d'écran ci-dessous (voir Figure 95).

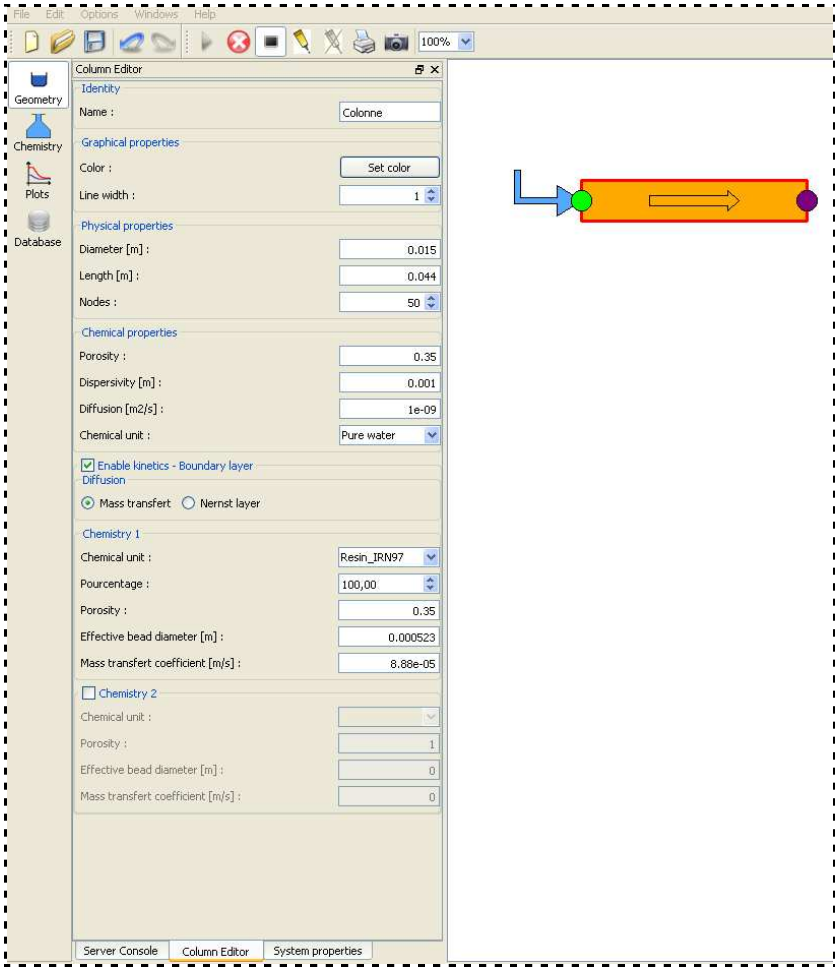


Figure 95 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR présentant dans l'onglet « Geometry » : le « Column Editor » permettant de visualiser les caractéristiques géométriques, l'hydrodynamique et le modèle cinétique (dans ce cas : option MTC) pour modéliser un cas de référence en « petite » colonne

Dans l'éditeur de la colonne, il est aussi possible de définir le modèle cinétique choisi. Les différentes options de cinétique disponibles dans OPTIPUR sont présentées dans la partie suivante.

IV.3.2.3 Option de cinétique

Il est possible de choisir entre trois options de cinétique dans OPTIPUR. L'option équilibre (définie dans II.5.2.1) correspond au modèle couplé chimie-transport sans prise en compte du film de Nernst.

L'option mass transfer coefficient (définie dans II.5.2.2), appelée option MTC (Mass Transfer Coefficient), prend en compte la diffusion dans le film de Nernst au travers d'un module diffusion. Dans ce dernier, le transport est caractérisé par un flux diffusif modélisé par un coefficient de transfert de masse. Un seul coefficient de transfert de masse est utilisé pour caractériser l'ensemble des espèces chargées.

L'option Nernst Planck (définie dans II.5.2.3), appelée option NP, prend en compte le transport dans le module diffusion au travers de l'équation de Nernst-Planck. Il permet de prendre en compte un coefficient de diffusion par espèce et les flux électriques.

Les paramètres à saisir et les modèles cinétiques d'OPTIPUR ayant été définis. Il est maintenant possible de lancer une simulation. Les paramètres numériques d'ajustement de la simulation sont présentés dans la partie suivante.

IV.3.2.4 Les paramètres numériques

Les paramètres numériques permettent de jouer sur la précision des différents modules [Mathieu et al, 2012]. Ces paramètres peuvent être modifiés afin d'augmenter la vitesse de la simulation. Il est ainsi possible de modifier le Courant factor qui représente le nombre Courant-Friedrichs-Lewy (CFL). Cependant, c'est au détriment de la précision. Cette modification est intéressante pour l'option NP dont le temps de calcul est très important (parfois même équivalent au temps de réalisation expérimentale).

Les paramètres numériques par défaut sont présentés dans la figure suivante (voir Figure 96).

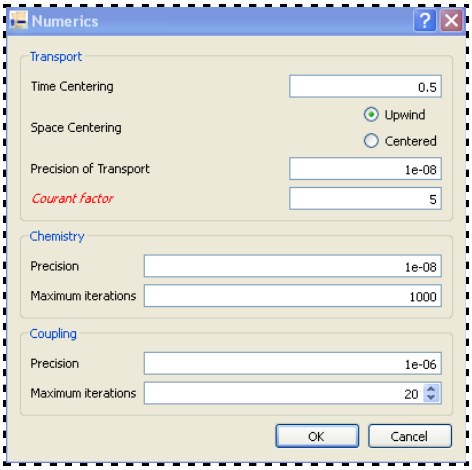


Figure 96 : Capture d'écran des valeurs par défaut des paramètres numériques obtenus en cliquant dans « Options » sur « Fine numerics »

Dans la partie suivante, nous allons présenter les graphes de sortie obtenus en fonction des options choisies.

IV.3.3 Graphes de sortie d'OPTIPUR

Pour les trois options d'OPTIPUR, il est possible de visualiser les profils de concentrations dans la colonne. Ces profils sont obtenus à différents temps correspondant à la fréquence de l'échantillonnage choisie. Il est possible de visualiser les concentrations de contaminant adsorbées. Il est aussi possible de visualiser le profil du pH en phase aqueuse externe ainsi que de la concentration de contaminant en phase aqueuse externe. L'évolution de la forme des sites de la REI en fonction du temps est fournie par OPTIPUR. L'intégration des profils de concentration permet d'obtenir la courbe de saturation (qui donne la concentration en sortie de colonne en fonction du temps) directement dans l'interface d'OPTIPUR. Il est aussi possible de suivre l'évolution du pH en sortie de colonne.

La figure suivante (voir Figure 97) présente les courbes obtenues via l'interface graphique d'OPTIPUR quelque soit l'option de cinétique choisie dans le cadre de la simulation du cas de référence.

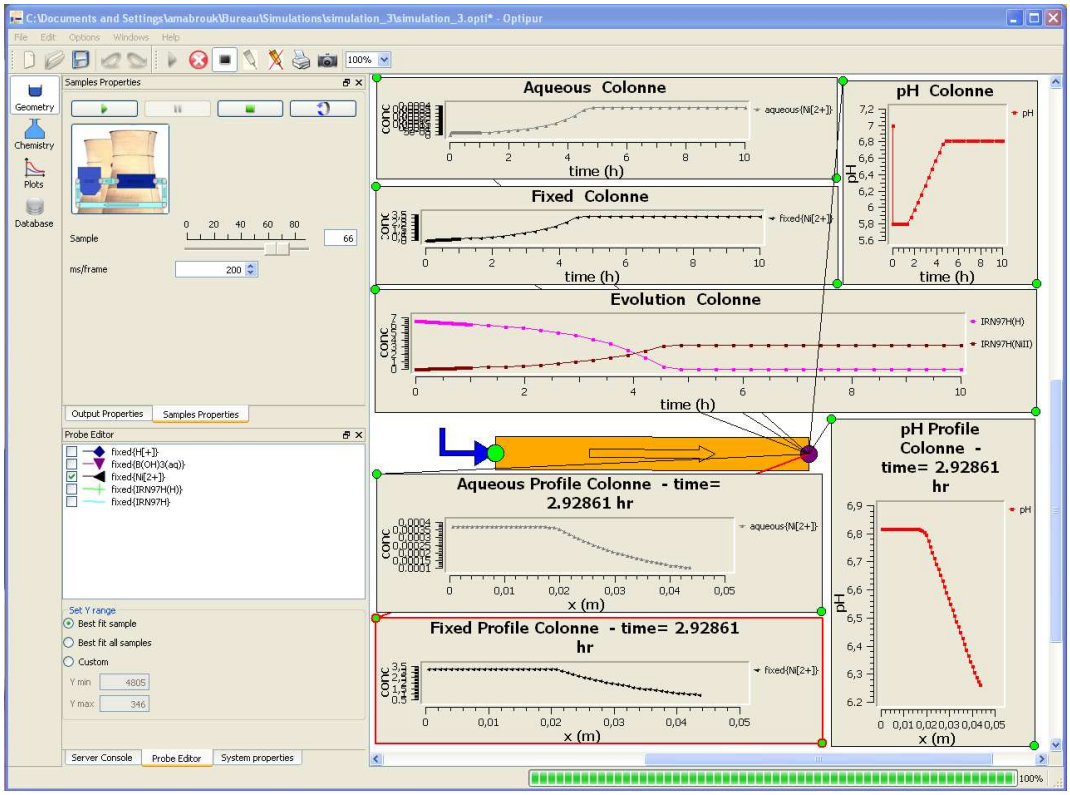


Figure 97 : Capture d'écran de l'interface graphique d'OPTIPUR présentant les graphiques (isochrones de concentration des espèces sorbées, relarguées ou dans l'effluent, isochrone de concentration du pH ou isoplane du pH, du profil aqueux ou fixé) obtenus dans la cadre de la simulation d'un cas de référence pour l'IRN97H sous forme protonée par du Nickel en option MTC

Lorsque l'option NP est sélectionnée, il est possible d'obtenir quatre graphes supplémentaires. Ces derniers représentent : l'évolution dans la colonne du MTC ou de l'épaisseur du film de Nernst, l'évolution en fonction du temps du MTC ou de l'épaisseur du film de Nernst.

L'utilisation d'OPTIPUR a été explicitée. Dans la partie suivante, nous allons présenter le traitement du cas de référence dans le cadre d'une simulation par OPTIPUR. Nous montrerons les données de sortie obtenues, le traitement des résultats et les interprétations correspondantes.

IV.4. Méthode de mesure

Les paramètres d'entrée du cas de référence ont été présentés précédemment (voir III.2.2). Il s'agit d'un échange binaire (proton *vs* nickel) Ces paramètres sont saisis dans OPTIPUR comme explicité dans la partie précédente (voir IV.3.2).

Dans la partie suivante, nous présenterons rapidement un résultat de simulation avec l'option équilibre d'OPTIPUR pour le cas de référence. Puis, nous allons présenter de manière plus approfondie la simulation du cas de référence avec les différentes options d'OPTIPUR. Pour l'option MTC, il faut saisir un MTC dans le logiciel. Ce dernier est toujours issu de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay qui nous permet d'exprimer les MTC *a priori*. Ce MTC représentatif de la fuite ionique cinétique nous permettra de tracer la courbe de saturation entière (voir Figure 98).

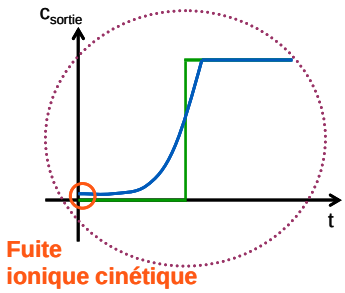


Figure 98 : Présentation d'une courbe de saturation théorique sans prise en compte de la cinétique ( ) ; et avec prise en compte de la cinétique ( ) donnant lieu à une fuite ionique cinétique

Les résultats obtenus grâce à l'option Nernst du logiciel seront aussi présentés. Les fichiers de sortie obtenus vont être présentés ainsi que leur traitement pour pouvoir les interpréter.

IV.4.1 Résultats obtenus avec les différentes options d'OPTIPUR

Pour commencer, nous présenterons les résultats de simulation obtenus grâce à **l'option équilibre d'OPTIPUR** uniquement en sortie de colonne.

IV.4.1.1 Option équilibre

L'option équilibre d'OPTIPUR traite la cinétique en colonne comme si la REI était à l'équilibre avec la solution. C'est-à-dire qu'elle ne considère pas la cinétique de film et par conséquent, elle ne devrait donc pas montrer de fuite ionique cinétique. Il s'agit d'un cas de figure particulier que nous avons déjà traité grâce à une solution analytique dans le Chapitre II. (voir II.3.).

Dans un premier temps, nous avons choisi de présenter une isochrone de concentration afin de visualiser le front de concentration le long de la colonne à des temps différents (voir Figure 99).

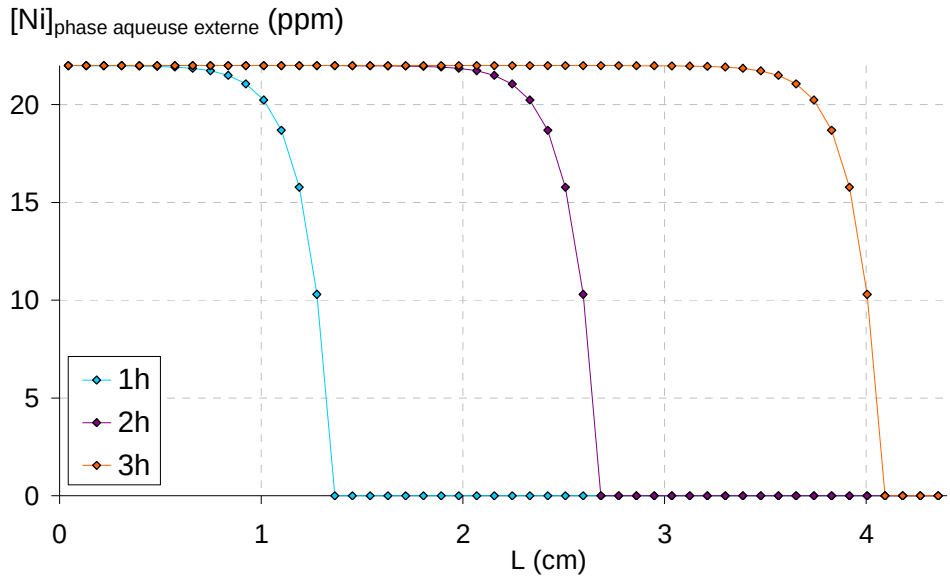


Figure 99 : Simulation sur OPTIPUR option équilibre de la concentration de nickel en phase aqueuse externe en fonction de la longueur de la colonne en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} $m.s^{-1}$; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) à 1 h (vert), 2 h (violet) et 3 h (orange)

L'isochrone de concentration présente des fronts de concentration identiques qui se déplacent le long de la colonne pour différents temps. Cette allure invariable représentée par un étalement constant est

caractéristique d'un équilibre favorable ($K_{H/Ni}$=4,9>1). Le front de concentration varie d'une concentration maximale à une concentration nulle sur une certaine longueur. Ce phénomène se répète jusqu'à ce que la concentration maximale en phase aqueuse soit présente sur toute la colonne. C'est à ce moment là que la concentration de réactif en sortie de colonne devient non nulle. Ce phénomène aura lieu peu après 3 hFigure 99

Dans un second temps, nous avons choisi de présenter l'évolution de la concentration de nickel en sortie de colonne en fonction du temps. Il s'agit d'une isoplane de concentration (aussi appelée courbe de saturation) présentée ci-dessous (voir Figure 100).

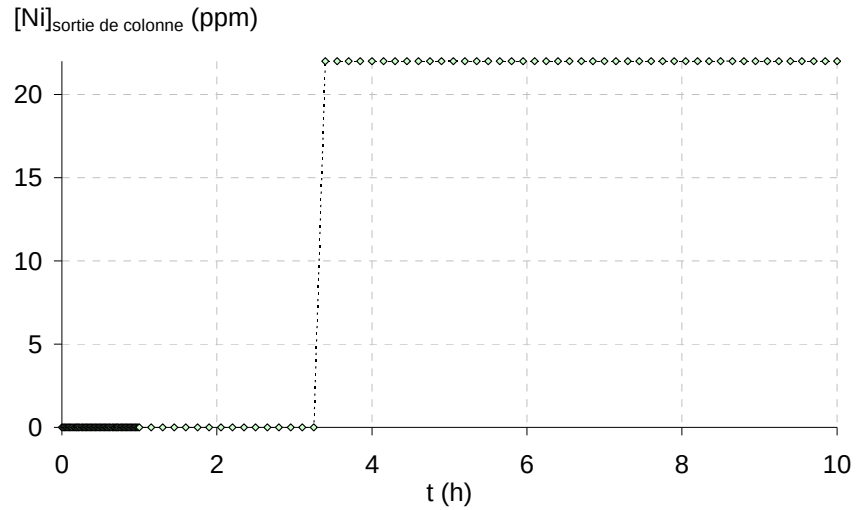


Figure 100 : Simulation sur OPTIPUR option équilibre (losange vert d'eau) présentant l'évolution de la concentration de nickel en sortie de colonne en fonction du temps en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm)

La courbe de saturation obtenue avec l'option équilibre d'OPTIPUR montre une concentration en sortie nulle jusqu'à ce que la saturation de la REI soit atteinte. La cinétique physique n'est pas prise en compte. Dans ce cas, le coefficient de sélectivité seul a une influence mais modéré car l'équilibre est favorisé. Il s'agit donc d'un cas proche du cas idéal, où la fuite ionique en sortie de colonne apparait pour une capacité utile (correspondant à la fraction de la CE totale réélement utilisée au cours de l'échange d'ions) proche de la CE. Dans ce cas, le degré d'utilisation est presque égal à 100 %. L'afinité importante entraine un front de la courbe de saturation dit compressif, qui est raide. La conséquence, c'est que la concentration en sortie est extrêmement basse, jusqu'au moment où elle monte d'un coup, suivant une pente verticale. Dans les conditions d'utilisation type CNPE, ce comportement ne reflète pas l'expérience car les phénomènes de cinétique ne peuvent pas être négligés. Ces phénomènes sont pris en compte dans le cadre de l'option MTC et de l'option NP du logiciel OPTIPUR.

Dans la partie suivante, nous présenterons les résultats de simulation obtenus grâce à **l'option MTC** avec le coefficient de transfert de masse calculé à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay. Pour commencer, nous présenterons les profils dans la colonne puis l'évolution de la saturation des sites et enfin les courbes présentant la concentration en sortie de colonne.

IV.4.1.2 Option MTC

Pour commencer, nous allons utiliser l'option MTC d'OPTIPUR pour tracer les profils de concentration du nickel en phase aqueuse externe et du pH pour le cas de référence.

IV.4.1.2.1 Profil de concentration

Nous avons choisi de présenter une isochrone de concentration afin de visualiser le front de concentration le long de la colonne à des temps différents (voir Figure 101).

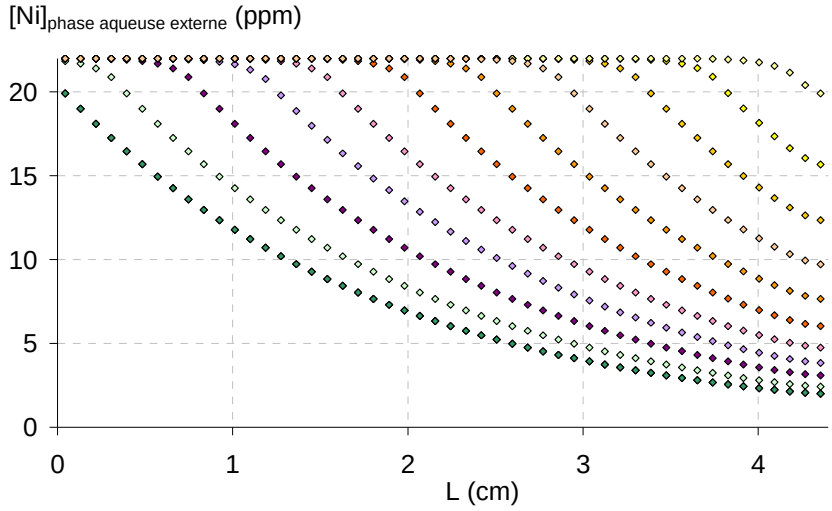


Figure 101 : Simulation sur OPTIPUR option MTC (obtenue par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay) de la concentration de nickel en phase aqueuse externe en fonction de la longueur de la colonne en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) de t=1h20 min (vert moyen) à t=4h40 min (jaune très clair) avec un pas de t=20 min

Au départ, les courbes se superposent à la première courbe (vert moyen). Dans ce cas, le front de concentration varie d'une concentration maximale à une concentration égale à la fuite ionique cinétique. Ce phénomène se répète jusqu'à 1h20 min. Par la suite, le front de concentration qui varie d'une concentration maximale à une concentration **supérieure** à la fuite ionique cinétique se translate en fonction du temps. Il s'agit du seuil de saturation à partir duquel la saturation commence. Il s'agit de la fuite ionique à l'équilibre. La concentration maximale en phase aqueuse externe est présente sur la quasi-totalité de la colonne à 4h40 min. Ce temps correspond au temps auquel la saturation est atteinte sur quasi toute la colonne. La saturation est atteinte entre 4h40 min et 5 h (heure du dernière échantillon qui correspond à une droite).

La REI est sous forme protonnée. Pour chaque ion nickel adsorbé, deux protons sont relargués, modifiant ainsi le pH. L'évolution du pH le long de la colonne est présentée dans la figure suivante (voir Figure 102)

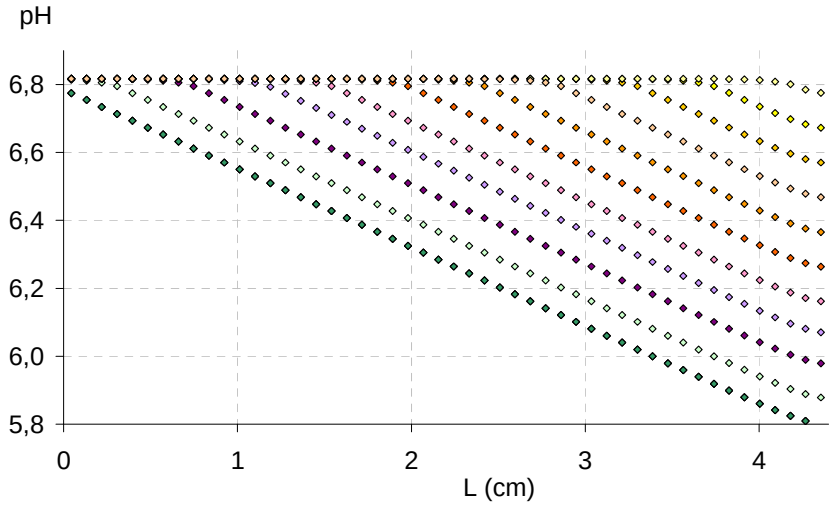


Figure 102 : Simulation sur OPTIPUR option MTC (obtenue par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay) du pH en fonction de la longueur de la colonne en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) de t=1h20 min (vert moyen) à t=4h40 min (jaune très clair) avec un pas de t=20 min

Comme précédemment, les premières courbes se superposent à la première courbe visible pour 1h20min (vert moyen). Cette première courbe présente une évolution du pH le long de la colonne d'une valeur de 6,8 jusqu'à une valeur de 5,8. Cette valeur de 5,8 correspond au pH de la solution initiale qui percole au travers

de la colonne. Le pH de 6,8 représente le relarguage des protons en solution suite à l'adsorption du nickel. Les courbes suivantes (qui représentent l'évolution du pH le long de la colonne toutes les 20 min) montrent le front de concentration qui avance le long de la colonne. La dernière courbe montre que la saturation est atteinte juste après 4h40 min comme dans la courbe précédente. Les profils de la concentration de nickel en phase aqueuse et du pH, le long de la colonne, montrent des comportements complémentaires représentatifs de l'échange d'ions.

Après avoir vu les profils de concentration le long de la colonne, nous allons présenter dans la partie suivante la saturation des sites toujours suivant l'option MTC pour la simulation du cas de référence.

IV.4.1.2.2 Saturation des sites

L'évolution de la concentration de nickel accumulée en phase résine est présentée dans le graphique suivant (voir Figure 104).

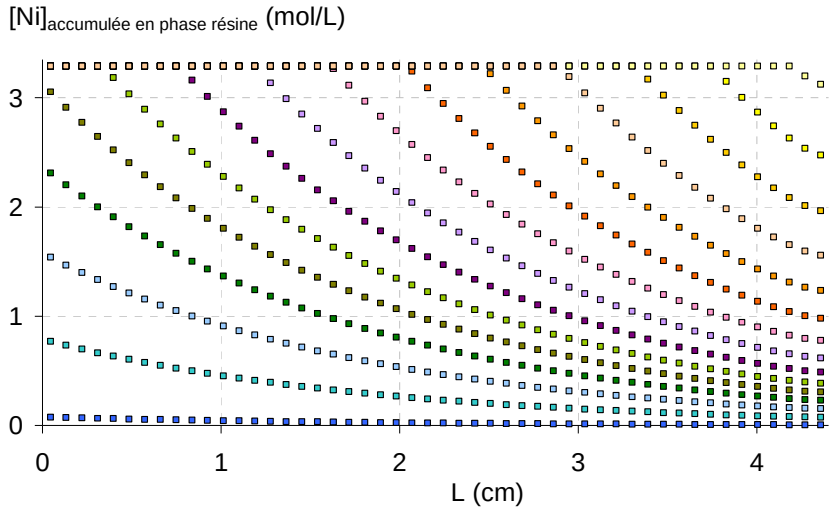


Figure 103 : Simulation sur OPTIPUR option MTC (obtenue par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay) présentant la concentration de nickel accumulée en phase résine en fonction de la longueur de la colonne en conditions type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) dans le cadre d'un transport réactif avec une cinétique de film à t=2 min (bleu foncé) puis de t=20 min (bleu moyen) à t=4h40 min (jaune très clair) avec un pas de t=20 min

Le profil de concentration de nickel en phase résine se déplace jusqu'à ce que la saturation soit atteinte dans la totalité de la colonne à un peu plus de 4h20 min.

L'évolution de la composition des sites de la REI est présentée dans la figure suivante (voir Figure 104).

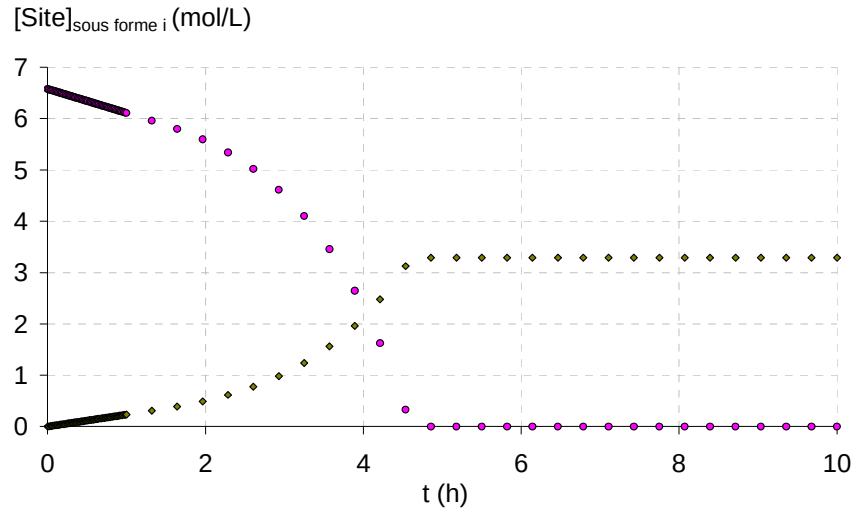


Figure 104 : Simulation sur OPTIPUR option MTC (obtenue par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay) présentant l'évolution des sites sous forme proton (rond rose) et nickel (losange vert) en fonction du temps en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm)

Le passage des sites de la forme proton à la forme nickel est représenté sur la figure précédente (voir Figure 104). Au départ, la concentration de site sous forme proton est deux fois plus importante que la concentration finale de site sous forme nickel. En effet, le nickel occupe deux sites car il est divalent. La saturation a lieu entre 4h40 min et 5 h. Entre ces deux temps, la totalité des sites passent sous forme Nickel. Au même moment, la concentration de site sous forme proton devient nulle.

Dans la partie suivante, nous allons observer la simulation de la courbe de saturation du nickel toujours suivant l'option MTC.

IV.4.1.2.3 En sortie de colonne

L'isoplane de concentration (aussi appelée courbe de saturation) est présentée ci-dessous (voir Figure 105). La figure permet de visualiser l'évolution de la concentration de nickel en sortie de colonne en fonction du temps.

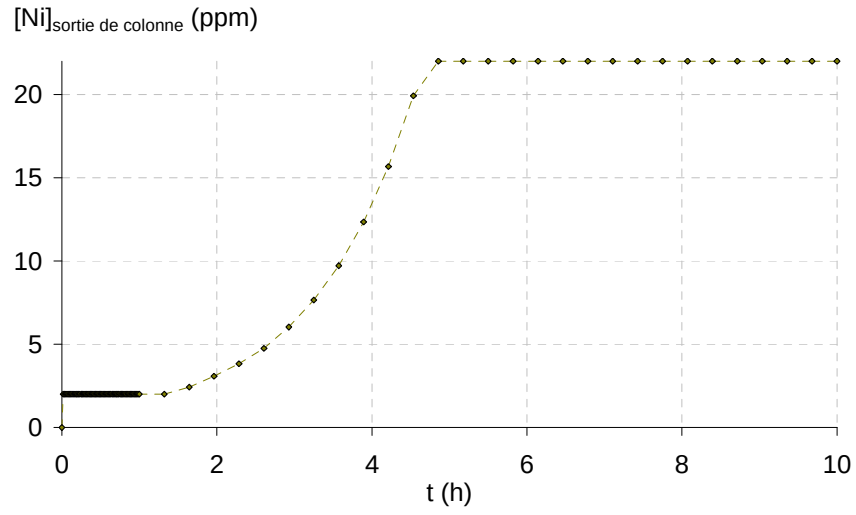


Figure 105 : Simulation sur OPTIPUR option MTC (losange vert kaki) présentant l'évolution de la concentration de nickel en sortie de colonne en fonction du temps en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm)

Les profils de concentration en phase aqueuse externe (voir Figure 101) nous ont permis de voir que les profils restaient stables jusqu'à 1h20 min. C'est le temps que la composition des sites commence à être sérieusement modifiée. Il est d'ailleurs visible sur la figure qui présente l'évolution en phase résine (voir Figure 103) que entre 1h20 et 1h40 min, le plateau de saturation (concentration maximum en phase résine) est atteint. Cette stabilité des profils de concentration se retrouve dans la courbe d'élution avec un plateau en sortie jusquà 1h20 min. La valeur de la concentration en sortie de colonne est alors égale à la fuite ionique cinétique. Puis, la concentration en sortie de colonne va augmenter jusqu'à atteindre la saturation entre 4h40 min et 5 h (heure déjà prévue grâce aux courbes précédentes : Figure 101, Figure 102, Figure 103 et Figure 104). Enfin, la concentration en sortie de colonne devient alors égale à la concentration entrée de colonne.

Dans l'option MTC d'OPTIPUR, les phénomènes de cinétique sont pris en compte. Cette option MTC présente cependant deux problèmes. D'une part, il faut fournir un MTC obtenu expérimentalement ou à l'aide d'une corrélation empirique. Dautre part, l'option MTC ne peut pas refleter les expériences multi-composants car le MTC utilisé est égal pour toutes les espéces. Dans le cadre de l'étude sur l'échange multi-composant, nous avons vu que les MTC du nickel et du césium étaient très différents. C'est pourquoi une autre option a été developpée : l'option NP.

Dans la partie suivante, nous présenterons les résultats de simulation obtenus grâce à **l'option NP d'OPTIPUR** uniquement en sortie de colonne.

IV.4.1.3 Option NP

Dans le cadre d'un échange binaire (H^+ vs Ni^{2+}), les profils de concentration obtenus avec l'option NP sont très similaires à ceux obtenus grâce à l'option MTC (voir Figure 101 et Figure 102). Les profils de concentration en phase aqueuse externe sont stables jusqu'à 1h10, puis ils vont évoluer à cause de la saturation des sites.

L'évolution de la concentration de nickel en sortie de colonne en fonction du temps simulée grâce l'option NP est présentée ci-dessous (voir Figure 106).

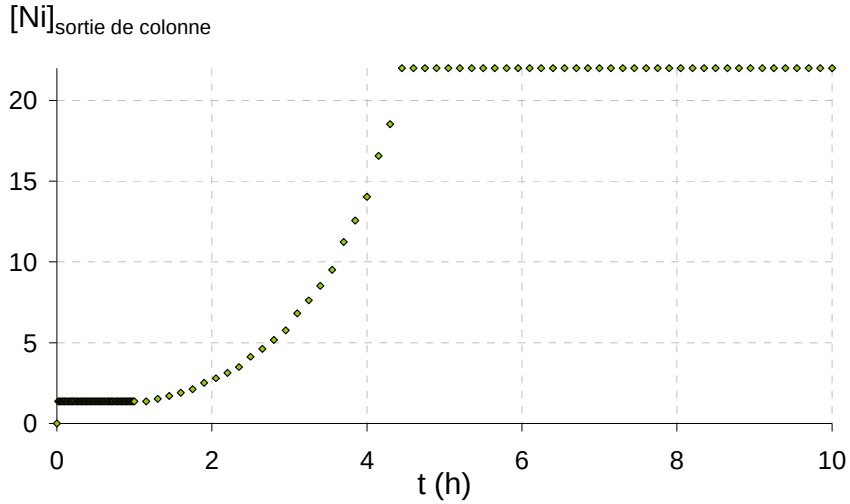


Figure 106 : Simulation sur OPTIPUR option Nernst (losange citron vert) présentant l'évolution de la concentration de nickel en sortie de colonne en fonction du temps en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm)

De la même manière que pour l'option MTC, la courbe de saturation présente une concentration en sortie de colonne constante et égale à la fuite ionique cinétique jusqu'à 1h 10min. La concentration en sortie de colonne ne va alors cesser d'augmenter jusqu'à atteindre la saturation entre 4h20 min et 4h30 min (légèrement plus tôt qu'avec les résultats obtenus grâce à l'option MTC et présentés sur la Figure 105). La concentration en sortie de colonne devient alors égale à la concentration en entrée de colonne.

Le traitement des résultats obtenus grâce à l'option MTC d'OPTIPUR est présenté dans la partie suivante. Ce traitement est similaire à celui qui pourraît être réalisé sur les résultats obtenus grâce à l'option NP.

IV.4.2 Traitement des résultats

La figure suivante présente un zoom sur les 60 premières minutes de la courbe de saturation (voir Figure 107) obtenu avec l'option MTC d'OPTIPUR. Pour utiliser cette option, il faut saisir un MTC. Ce dernier est calculé à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay.

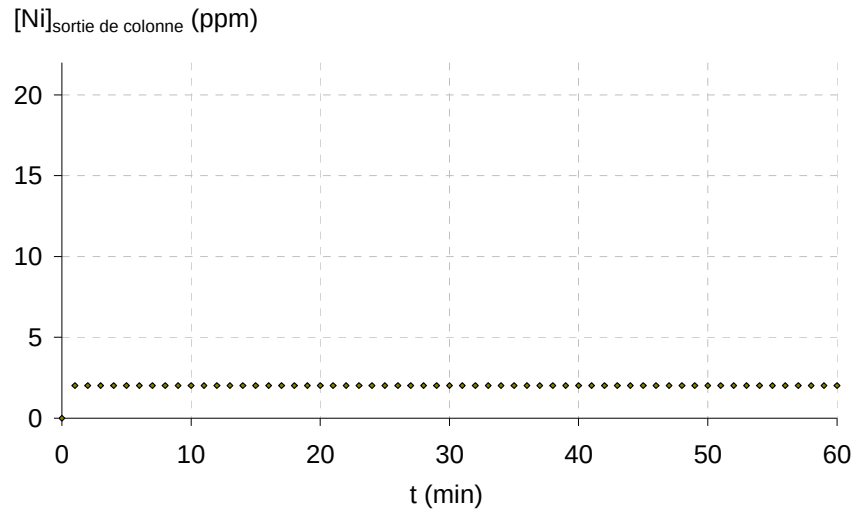


Figure 107 : Zoom sur les 60 premières minutes de la simulation sur OPTIPUR option MTC (obtenue par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay) de l'évolution de la concentration de nickel en sortie de colonne en fonction du temps en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm)

Le zoom montre que la concentration en sortie reste bien constante. Il s'agit de la fuite ionique cinétique. Cette dernière va jouer un rôle important dans la suite de l'étude. C'est grâce à cette dernière que nous allons pouvoir calculer le coefficient de transfert de masse à partir duquel nous avons exprimé nos résultats expérimentaux. Pour cela, nous devons récupérer la valeur de la concentration en sortie à t=2 min.

La figure suivante (voir Figure 108) présente la concentration de nickel en sortie de colonne à 2 minutes.

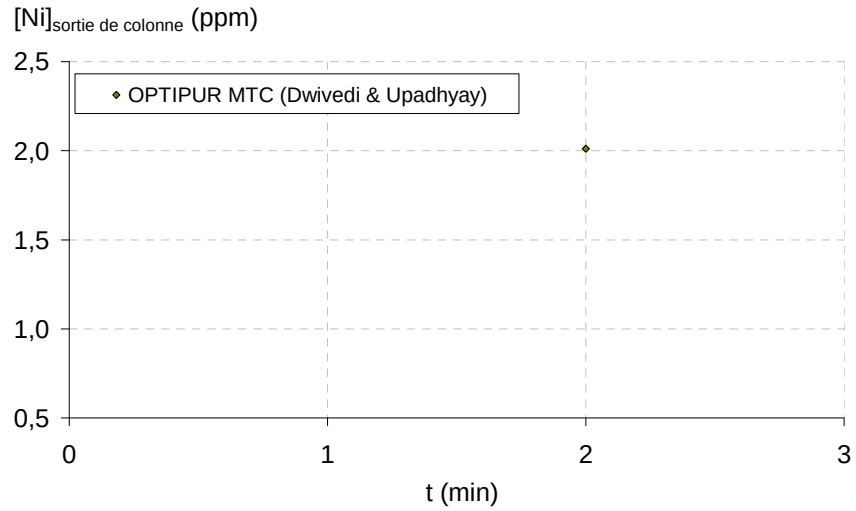


Figure 108 : Simulation sur OPTIPUR option MTC (obtenue par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay) présentant la concentration de nickel en sortie de colonne à t=2 min en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm)

Le calcul du MTC obtenu par modélisation (à partir de la concentration de nickel en sortie) est nécessaire afin de pouvoir comparer avec les MTC obtenus expérimentalement dans le cadre de l'étude paramétrique. Le calcul du MTC du nickel simulé est réalisé à partir de la concentration en sortie obtenue à deux minutes. Le calcul est présenté dans l'équation (245) ci-dessous :

$$k_{Ni} = -\left(\frac{5{,}23.10^{-4}}{6(1-0{,}35)}\right)\frac{1{,}13.10^{-2}}{4{,}4.10^{-2}}\ln\left(\frac{2}{21{,}5}\right) = 8{,}2.10^{-5}\, m.s^{-1} \qquad (250)$$

Le coefficient de transfert de masse de nickel obtenu à partir de la simulation (réalisée sur OPTIPUR option MTC) est exprimé en fonction de la concentration de nickel en entrée dans la figure suivante (voir Figure 109).

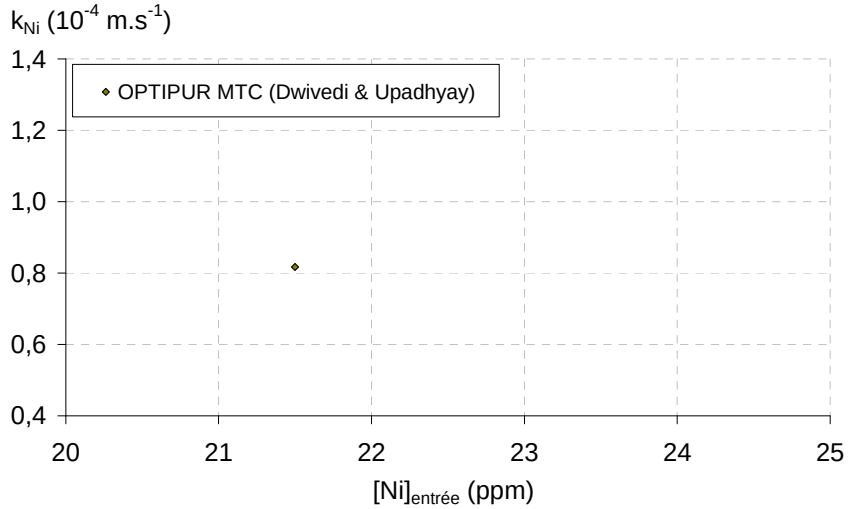


Figure 109 : Coefficient de transfert de masse du Nickel en fonction de la concentration de nickel en entrée en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) obtenu grâce à OPTIPUR option MTC (obtenue par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay)

Le coefficient de transfert de masse du Nickel obtenu grâce à OPTIPUR option MTC est égal à 8,17.10^{-5} m.s^{-1}.

Dans la partie suivante, nous allons comparer les résultats obtenus grâce aux différentes options d'OPTIPUR en comparant les courbes de saturation et les MTC du nickel obtenus par simulation (option MTC, NP) et expérimentalement.

IV.4.3 Interprétation des résultats

La figure suivante (voir Figure 110) présente l'évolution de la concentration de nickel en sortie de colonne en fonction du temps obtenu par simulation à l'aide des trois options disponibles (équilibre, MTC et NP) et expérimentalement à 2 minutes.

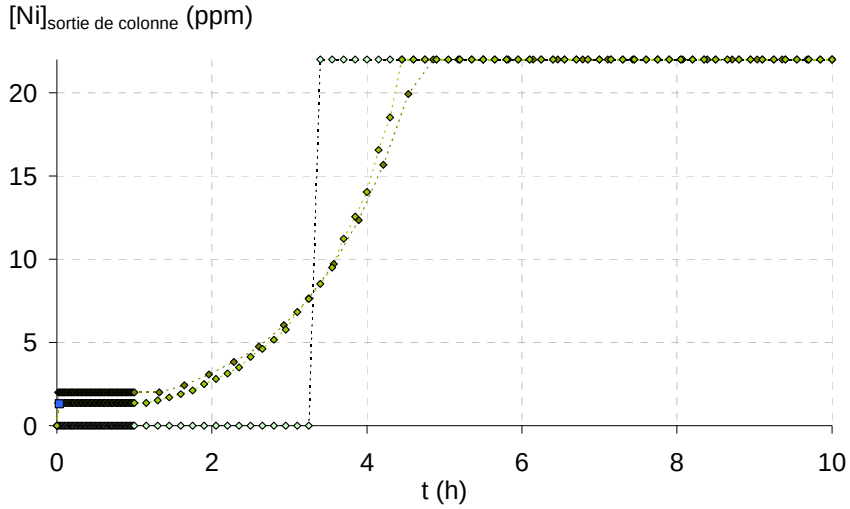


Figure 110 : Simulation sur OPTIPUR option équilibre (losange vert d'eau), option MTC (losange vert kaki) et option NP (losange vert citron) et résultats expérimentaux pour t=2min (carré bleu) présentant l'évolution de la concentration de nickel en sortie de colonne en fonction du temps en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm)

L'option équilibre ne présente pas de fuite ionique cinétique car elle ne prend pas en compte le film de Nernst et la limitation au transfert de masse correspondante. Dans les conditions d'utilisation type CNPE, il est nécessaire de prendre en compte la cinétique physique pour estimer la valeur de la fuite ionique cinétique mais aussi et surtout pour déterminer le temps au bout duquel la fuite initiale admissible sera atteinte. En effet, si ce temps est connu, il est alors possible d'estimer la durée de vie des REI. L'option MTC et NP prennent en compte la cinétique suivant deux modèles différents (voir II.5.). Avec l'option MTC, la fuite ionique cinétique modélisée est plus importante qu'avec l'option NP. La fuite ionique cinétique obtenue expérimentalement est proche des résultats obtenus avec l'option NP. Il est très important de bien modéliser la fuite ionique cinétique puisque cette dernière affecte la totalité de la courbe de saturation. En effet, la fuite initiale admissible sera atteinte plus tôt avec l'option MTC. Et dans ce cas, il faudra changer les REI un peu plus tôt. **En travaillant sur la fuite ionique cinétique**, il est possible **d'améliorer** directement **l'efficacité de la gestion des REI.**

A partir de la fuite ionique cinétique issue de la courbe de saturation, il est possible de calculer les MTC correspondants aux différentes options et ainsi de les comparer avec ceux obtenus expérimentalement.

Les coefficients de transfert de masse de nickel obtenus grâce à la fuite ionique cinétique issue des simulations (réalisée sur OPTIPUR option MTC et option NP) et des résultats expérimentaux sont exprimés en fonction de la concentration de nickel en entrée dans la figure suivante (voir Figure 112).

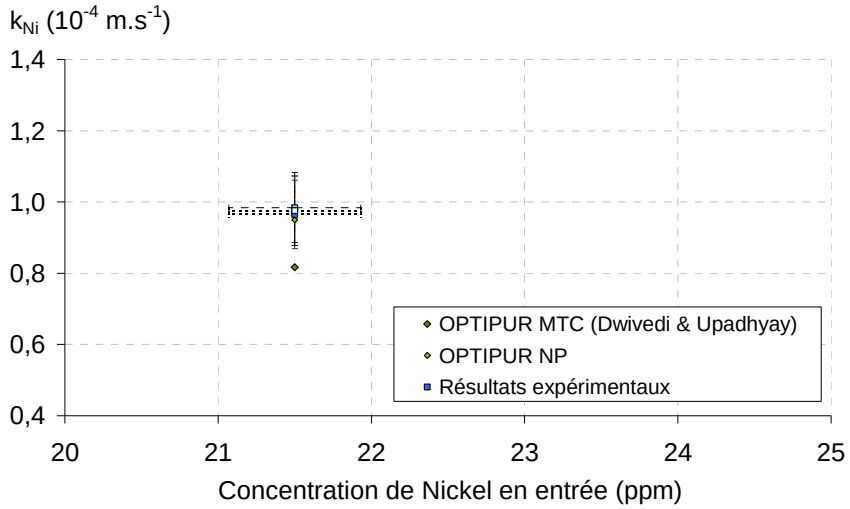


Figure 111 : Coefficient de transfert de masse du Nickel en fonction de la concentration de nickel en entrée en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) obtenu grâce à OPTIPUR option MTC (obtenue par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay) (losange vert foncé) ; OPTIPUR option NP (losange vert clair) et des résultats expérimentaux (carré bleu : foncé, moyen et clair).

Le MTC du nickel obtenu par simulation sur OPTIPUR grâce à l'option MTC a une valeur inférieure au MTC obtenu expérimentalement. L'option Nernst donne un MTC à peu près égal à celui obtenu expérimentalement. Les MTC obtenus sont récapitulés dans le tableau suivant (voir Tableau 17).

Tableau 17: Récapitulatif des MTC obtenus pour le cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm)

	OPTIPUR option MTC	OPTIPUR option NP	Résultats expérimentaux
k_{Ni} x 10^{-4} (m.s^{-1})	8,17	8,84	9,65

Pour le cas de référence, les deux options d'OPTIPUR sous estiment le MTC du nickel. Avec l'option MTC, la différence avec le MTC obtenu expérimentalement est égale à 15 %. Avec l'option Nernst, la différence est de 8 %. Cette option représente donc mieux le MTC du nickel et donc la fuite ionique cinétique pour le cas de référence présenté. Habituellement, le MTC obtenu expérimentalement est entouré par les résultats des MTC obtenus avec les deux options MTC et NP. Cette expérience est particulière car elle a eu lieu au mois d'août. La température plus élevée a entrainée une augmentation de la valeur du MTC obtenue expérimentalement. Cette dernière n'est donc plus englobée par les valeurs obtenues par simulation.

Dans la partie suivante, nous allons chercher à calibrer la porosité à saisir dans OPTIPUR en utilisant la corrélation de Dwivedi & Upadhyay. Puis, nous allons comparer les résultats expérimentaux et issus de simulations sur OPTIPUR avec les deux options MTC et NP. Pour terminer, des courbes de saturations obtenues par d'autres opérateurs seront comparées avec les résultats obtenus par simulation sur OPTIPUR.

IV.5. Résultats de simulation

Dans la partie suivante, nous allons présenter le calibrage de la porosité à l'aide des MTC mesurés expérimentalement et calculés à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay.

IV.5.1 Préquelle : calibrage de la porosité

A la fin du chapitre précédent (voir III.5.), nous avons utilisé la corrélation de Dwivedi & Upadhyay (171) pour modéliser les MTC obtenus expérimentalement (245) . **Cette corrélation a été validée** car elle est capable de représenter l'influence des différents paramètres testés dans l'étude expérimentale. Cependant, pour l'influence de la vitesse de filtre, nous avons vu que pour **les plus faibles nombres de Reynolds testés, la corrélation avait tendance à dévier**. Nous avons postulé que la dérive de la corrélation provenait **d'une**

porosité sous-évaluée pour les faibles nombres de Reynolds. Si la porosité est influencée par les conditions expérimentales (c'est à dire la hauteur de colonne et le débit imposé au cours de l'expérience), alors la porosité devient un paramètre d'ajustement qu'il faut déterminer. Pour cela, nous allons la calibrer en la faisant varier jusqu'à ce que les résultats obtenus à l'aide de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay et les résultats expérimentaux se superposent. Il s'agit d'une modélisation inverse qui donnera accès au paramètre "porosité" utilisé dans la corrélation de Dwivedi & Upadhyay.

La figure suivante (voir Figure 112) présente les MTC modifiés en fonction de la porosité pour coller au plus près des résultats expérimentaux et de ceux obtenus à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay. Cette modification de la porosité s'applique aussi au nombre de Reynolds qui en est fonction.

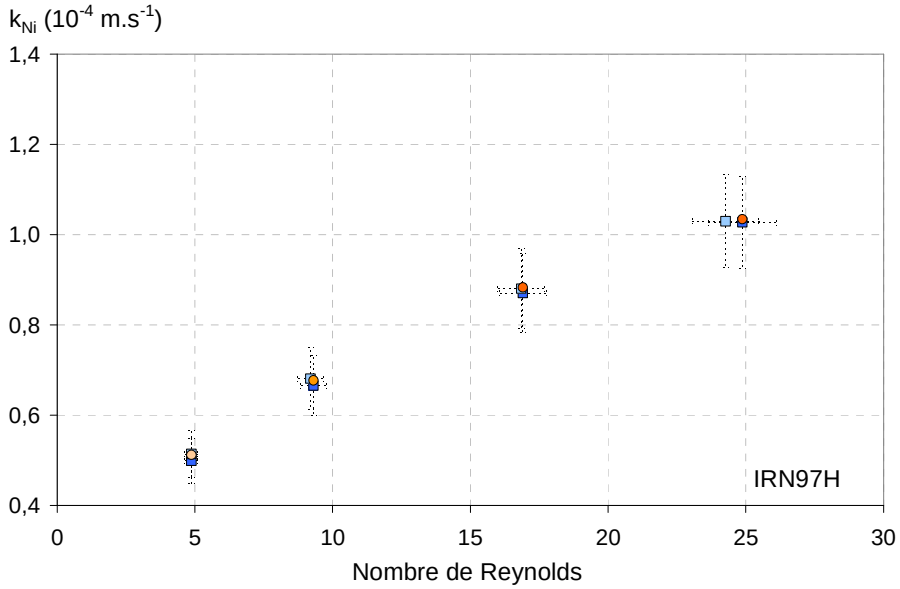


Figure 112 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 ■ et 2 ■) et à partir corrélation de Dwivedi & Upadhyay (avec une porosité de 0,35 ●, une porosité de 0,37 ● et une porosité de 0,40 ●)en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre $3{,}72.10^{-3}$ et $1{,}66.10^{-2}$ m.s^{-1}), pour une hauteur d'IRN97H de 4,5 cm (Colonne 1 ■) et de 4,4 cm (Colonne 2 ■), avec une concentration de Nickel en entrée de 20,3 ppm

Pour les deux plus importants nombres de Reynolds, les points sont identiques à celui présenté dans le cadre de la présentation des résultats de la corrélation de Dwivedi et Upadhyay (voir Figure 88) car la porosité a été conservée égale à 0,35. Les deux autres résultats ont été calés pour des valeurs de porosité de 0,37 et 0,40 pour des vitesses de filtre plus faibles respectivement de $6{,}58.10^{-3}$ et de $3{,}72.10^{-3}$ m.s^{-1}. Les résultats obtenus expérimentalement sont beaucoup plus proches de ceux calculés par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay lorsque la porosité est calibrée.

Pour l'IRN99H, la figure suivante (voir Figure 113) présente les MTC modifiés en fonction de la porosité pour coller au plus près des résultats expérimentaux et obtenus à partir de la corrélation de Dwivedi et Upadhyay. Cette modification de la porosité s'applique aussi au nombre de Reynolds qui en est fonction.

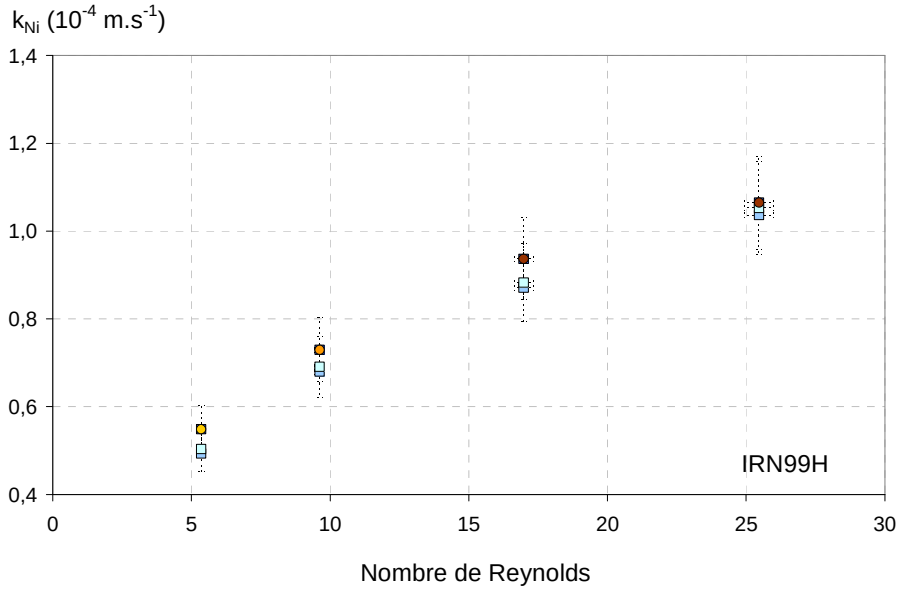


Figure 113 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 ■, 2 □ et 3 □) et à partir corrélation de Dwivedi & Upadhyay (ave une porosité de 0,34 ●, de 0,35 ● et de 0,36 ●) en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre 3,77.10^{-3} et 1,70.10^{-2} m.s^{-1}), pour une hauteur d'IRN99H de 4,4 cm (Colonne 1 ■), de 4,4 cm (Colonne 2 □) et de 4,2 cm (Colonne 3 □), et avec une concentration de Nickel en entrée de 18,40 ppm

Pour les deux plus importants nombres de Reynolds, les points sont identiques à celui présenté dans le cadre de la présentation des résultats de la corrélation de Dwivedi et Upadhyay (voir Figure 89) car la porosité a été conservée égale à 0,34. Les deux autres résultats ont été calés pour des valeurs de porosité de 0,35 et 0,36 pour des vitesses de filtre respectivement de 6,58.10^{-3} et de 3,77.10^{-3} m.s^{-1}. Les résultats obtenus expérimentalement sont beaucoup plus proches de ceux calculés par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay lorsque la porosité est calibrée.

La porosité varie entre 0,34 et 0,36 pour l'IRN99H. Il s'agit d'une gamme de porosité dont la variation est moins importante que celle de l'IRN97H. L'origine de cette variation moins importante de la porosité est sans doute liée au diamètre de particule moins important de l'IRN99H (voir Annexe 13). En effet, un diamètre moins important pourrait entrainer un réarrangement plus facile des billes de REI et donc une porosité globalement moins importante et présentant une variation moins importante en fonction du débit. Les résultats obtenus expérimentalement sont similaires à ceux calculés par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay. Le MTC augmente avec la vitesse de filtre. La corrélation de Dwivedi & Upadhyay est validée pour une porosité calibrée.

Cet effet de la porosité a une influence sur les résultats obtenus dans le cadre de la simulation avec OPTIPUR. En effet selon la porosité saisie, les résultats seront plus ou moins représentatifs. C'est pourquoi, nous utiliserons par la suite le tableau suivant pour saisir la porosité (voir Tableau 18).

Tableau 18: Récapitulatif de la porosité calibrée pour l'IRN97H et l'IRN99H

v_{filtre} (m.s^{-1})	ε (IRN97H)	ε (IRN99H)
3,7.10^{-3}	0,40	0,36
6,6.10^{-3}	0,37	0,35
1,1.10^{-2}	0,35	0,34
1,7.10^{-2}	0,35	0,34

Les résultats de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay seront utilisés avec une porosité adaptée dans l'option MTC du logiciel OPTIPUR. Cette porosité calibrée sera aussi utilisée pour l'option NP.

Dans la partie suivante, nous allons comparer les résultats obtenus expérimentalement avec ceux obtenus grâce à la simulation sur OPTIPUR avec l'option MTC et l'option NP. L'ensemble des résultats sera exprimé avec la saisie dans OPTIPUR de la porosité calibrée.

IV.5.2 Comparaison des MTC

Dans la partie suivante, nous allons voir si les MTC calculés à l'aide de la simulation sur OPTIPUR sont comparables à ceux obtenus expérimentalement (voir III.3.). **Les MTC** représentent **la fuite ionique cinétique.** C'est-à-dire **le début de la courbe de saturation.** Les **MTC** peuvent être **obtenus exprimentalement**. Ils peuvent aussi être calculés **à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay**. Cette corrélation est utilisée pour fournir une valeur de MTC dans le cadre de l'option MTC d'OPTIPUR. Puis, cette option MTC va nous donner une courbe de saturation. A partir de cette dernière, il est possible de calculer le **MTC simulé** à partir de l'option MTC. Si les **MTC** obtenus à partir **de résultats expérimentaux sont proches** de ceux obtenus à partir **des résultats de simulation, alors OPTIPUR** aura franchi une étape importante dans le cadre de sa **validation** en tant qu'**un outil de modélisation** adapté **pour l'étude de la cinétique en colonne.** Pour commencer, nous allons voir si les résultats obtenus par simulations sont capable de modéliser l'influence de différents paramétres pour deux types de REI différentes dans le cadre d'un échange binaire.

IV.5.2.1 Echange binaire: Ni^{2+} vs H^+

Dans la partie suivante, nous allons regarder l'influence de la vitesse de filtre sur les résultats de simulation en les représentants grâce aux MTC.

IV.5.2.1.1 Influence de la vitesse de filtre

Pour l'IRN97H, l'influence de la vitesse de filtre sur les MTC obtenus expérimentalement et à l'aide des simulations réalisées sur OPTIPUR (options MTC et NP) sont présentées ci-dessous (voir Figure 114).

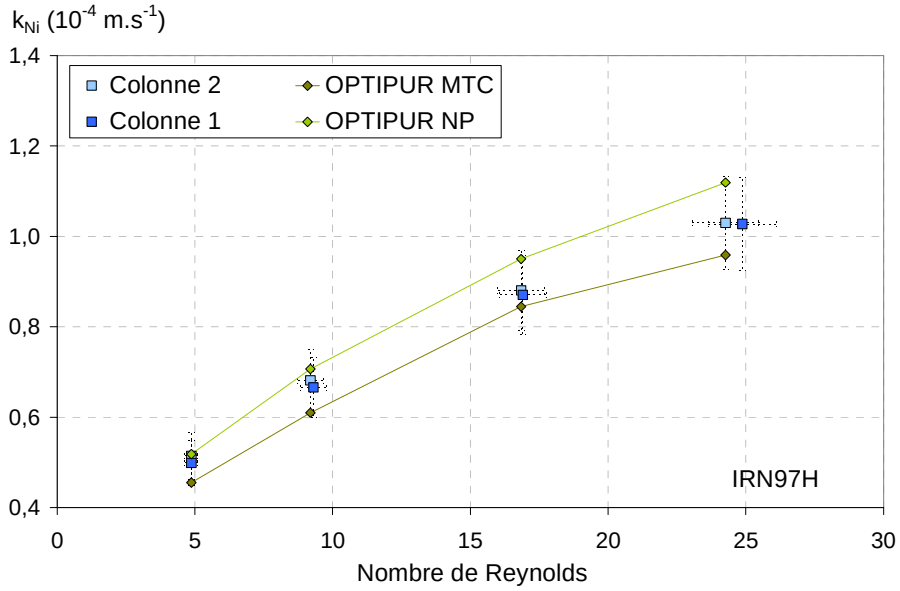


Figure 114 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 ■ et 2 ▫) et à partir de la simulation sur OPTIPUR (option MTC ◆ et option NP ◇) en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre $3{,}77.10^{-3}$ et $1{,}70.10^{-2}$ m.s^{-1}), avec une concentration de Nickel en entrée de 18,40 ppm et pour une hauteur **d'IRN97H** de 4,4 cm (Colonne 1 ■) et de 4,4 cm (Colonne 2 ▫)

Pour l'IRN99H, la figure suivante (voir Figure 115) présente les MTC obtenus expérimentalement et issus des simulations sur OPTIPUR option MTC et NP dans le cadre de l'étude de l'influence de la vitesse de filtre.

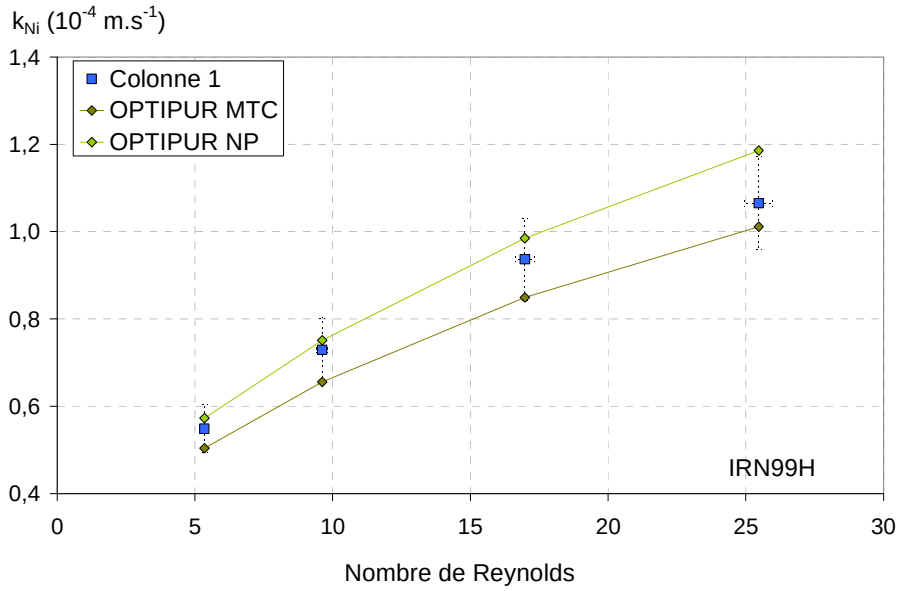


Figure 115 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 ■) et à partir de la simulation sur OPTIPUR (option MTC ◆ et option NP ◆) en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre $3{,}72.10^{-3}$ et $1{,}66.10^{-2}$ m.s^{-1}), pour une hauteur d'**IRN99H** de 4,5 cm (Colonne 1 ■) et de 4,4 cm (Colonne 2 ■), avec une concentration de Nickel en entrée de 20,3 ppm

Les mêmes observations sont faites pour l'IRN97H et l'IRN99H. Les résultats obtenus par simulation respectent l'intervalle de confiance des résultats expérimentaux et englobent les résultats obtenus expérimentalement. Par rapport aux MTC obtenus expérimentalement, les MTC issus de l'option MTC sont inférieurs et les MTC calculés à partir de l'option NP sont supérieurs.

Dans la partie suivante, nous allons voir si les résultats obtenus par simulations sont capables de modéliser l'influence de la concentration en entrée pour deux types de REI : l'IRN97H et l'IRN99H.

IV.5.2.1.2 Influence de la concentration en entrée

La figure suivante (voir Figure 116) présente les MTC obtenus par simulation grâce aux options MTC et NP de l'outil OPTIPUR et issus des résultats expérimentaux obtenu dans le cadre de l'étude sur l'influence de la concentration en entrée pour l'IRN97H.

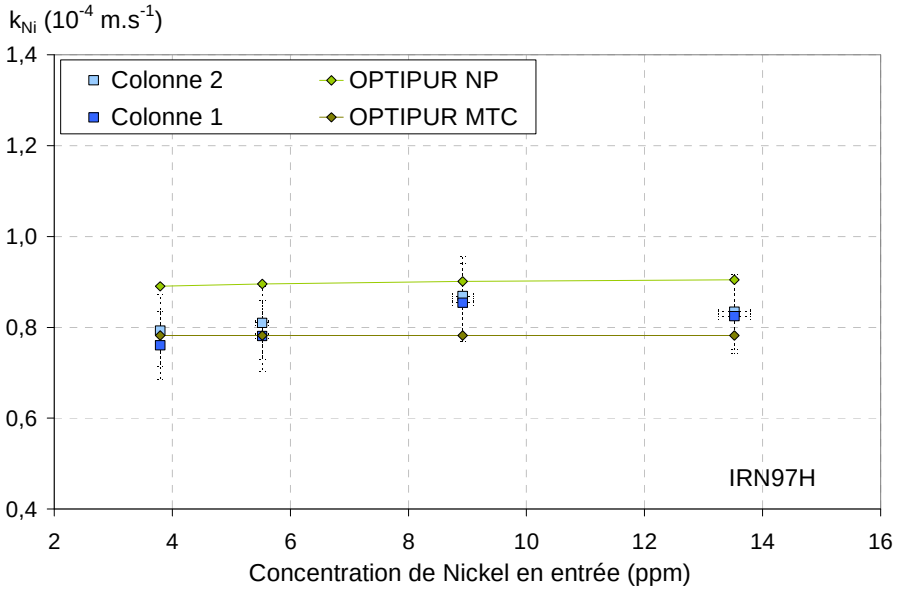


Figure 116 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 ■, 2 ■ et 3 ■) et par simulation (option MTC ◆ et option NP ◆ pour la Colonne 1) en fonction de la concentration de Nickel en entrée (comprise entre 3,8 et 13,5 ppm), avec une vitesse de filtre de 1,02.10^{-2} m.s^{-1}, pour une hauteur d'IRN97H de 4,4 cm (Colonne 1 ■), de 4,4 cm (Colonne 2 ■) et de 4,2 cm (Colonne 3 ■)

Pour l'IRN99H, la figure suivante (voir Figure 117) représente l'influence de la concentration en entrée sur les valeurs de MTC du Nickel obtenues expérimentalement et grâce aux simulations avec les options MTC et NP d'OPTIPUR.

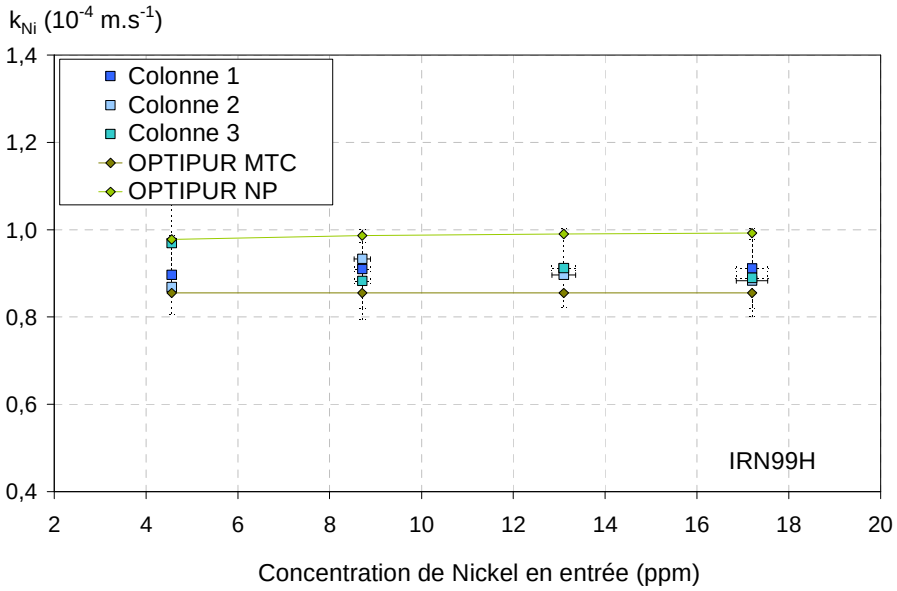


Figure 117 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 ■ et 2 ■)et par simulation sur OPTIPUR (option MTC ◆ et option NP ◆ pour la Colonne 1) en fonction de la concentration de Nickel en entrée (comprise entre 3,8 et 13,5 ppm), avec une vitesse de filtre de 1,02.10^{-2} m.s^{-1}, pour une hauteur d'IRN97H de 4,6 cm (Colonne 1 ■) et de 4,4 cm (Colonne 2 ■)

Il s'agit des mêmes observations pour l'IRN97H et pour l'IRN99H. Les valeurs obtenues avec l'outil OPTIPUR sont proches de celles obtenues expérimentalement. Les deux simulations encadrent les résultats expérimentaux pour cette REI aussi. Par rapport aux MTC obtenus expérimentalement, les MTC issus de l'option MTC sont globalement inférieurs sauf pour la concentration la plus faible. A l'inverse, les MTC calculés à partir de l'option NP sont tous supérieurs aux résultats des MTC issus des mesures expérimentales.

Dans la partie suivante, nous allons voir si les résultats obtenus par simulations sont capables de modéliser l'influence de la hauteur de colonne pour l'IRN97H.

IV.5.2.1.3 Influence de la hauteur de colonne

Les résultats de simulation et expérimentaux obtenus dans le cadre de l'étude sur l'influence de la hauteur de colonne sont présentés ci-dessous (voir Figure 118).

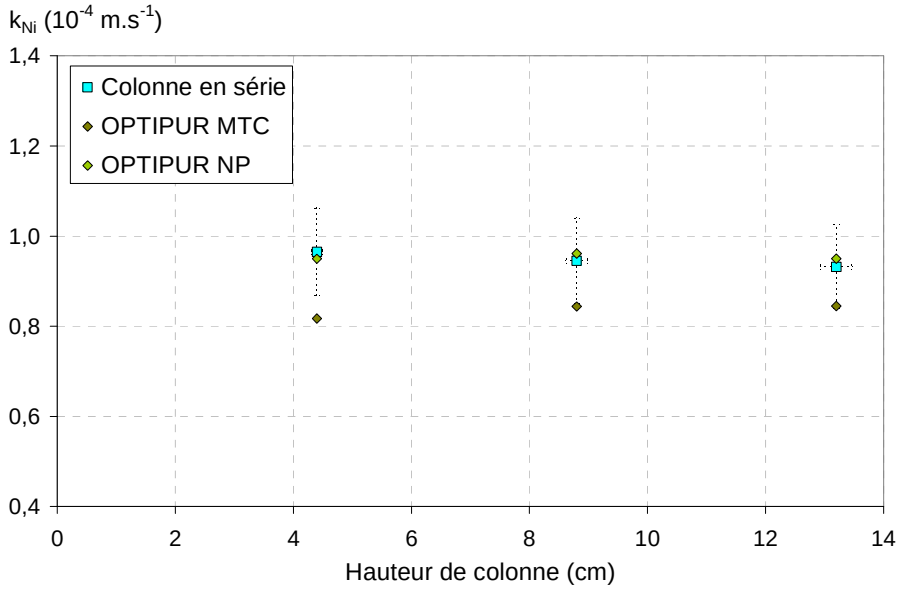


Figure 118 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (hauteur de colonne en série ▫) et par simulation sur OPTIPUR (option MTC ◆ et option NP ◆) en fonction de la hauteur de colonne en série ▫ (4,4 cm ; 2 x 4,4 et 3 x 4,4 cm) avec une vitesse de filtre de 1,13.10^{-2} m.s^{-1} et une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm

Les MTC obtenus expérimentalement dans le cadre de l'étude de la hauteur de colonne sont plus importants à cause de la température externe (voir III.3.1.3). Cet effet est visible pour le cas de référence à 4,4 cm. La variation de température n'a pas été prise en compte dans OPTIPUR. C'est pourquoi, les MTC obtenus par simulation n'englobent pas les MTC obtenus expérimentalement. Les MTC obtenus grâce à l'option MTC d'OPTIPUR ont des valeurs inférieures aux MTC calculés à partir des résultats expérimentaux. Les résultats obtenus avec l'option NP d'OPTIPUR sont très proches de la valeur des MTC expérimentaux.

L'effet de la température n'est pas pris en compte dans OPTIPUR : ni avec l'option MTC, ni avec l'option NP. C'est pourquoi les MTC issus de la simulation n'englobent pas les valeurs des MTC obtenues expérimentalement. La température est pourtant un paramètre d'ajustement important dans le cadre de notre étude. En effet, la température a une influence directe sur la concentration en sortie de colonne. Pour l'option MTC, le MTC issu de la corrélation de Dwivedi et Upadhyay est affecté par la température. Pour l'option NP, le coefficient de diffusion et l'épaisseur du film de Nernst (fonction de la viscosité) sont affectés par la température. La viscosité est prise en compte dans le calcul de l'épaisseur moyenne de film grâce aux nombres de Reynolds et de Schmidt. Dans OPTIPUR, la valeur du coefficient de diffusion est constante pour l'ion considéré et ne prend pas en compte la variation de la température. Le coefficient de diffusion est calculé directement à partir de la conductivité dépendante du rayon atomique de l'ion considéré. De même, la valeur de la viscosité est constante dans OPTIPUR. Pour implémenter l'influence de la température, il faudrait donc modifier le code afin qu'il prenne en compte la température pour calculer le coefficient de diffusion et la viscosité cinématique.

Pour le moment, l'influence de la température n'est pas modélisable dans OPTIPUR. Nous en tiendrons compte pour nos interprétations globales présentées dans la partie suivante.

IV.5.2.1.4 Conclusion

A part influence de la température, la simulation en utilisant l'option MTC donne des valeurs inférieures aux MTC issus des mesures expérimentales dans la majorité des cas (valable pour 15°C<T<20°C). En effet, la valeur entrée grâce à la corrélation de Dwivedi & Upadhyay (pour l'évolution de la concentration en entrée pour l'IRN97H k_{Ni} issu de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay égal à $8{,}53.10^{-5}$ $m.s^{-1}$) n'est pas reflétée dans le cadre de la modélisation dans l'option MTC d'OPTIPUR (k_{Ni} issu de l'option MTC d'OPTIPUR égal à $7{,}82.10^{-5}$ $m.s^{-1}$). Il y a donc un décalage et ce dernier est constant, il suffirait de prendre en compte le décalage dans OPTIPUR afin d'ajuster la donnée de sortie du MTC sur la donnée d'entrée. Ceci pourrait être réalisé dans le cadre d'une modélisation « forward ».

A part influence de la température, l'effet inverse est observé dans la majorité des cas pour la simulation avec l'option NP d'OPTIPUR. C'est-à-dire que les MTC calculés à partir de l'option NP sont supérieurs aux valeurs des MTC expérimentaux (valable pour 15°C<T<20°C). Cela a sans doute pour origine une prise en compte erronée de l'épaisseur moyenne du film. Analytiquement, nous avons vu que l'épaisseur du film dépendait de l'hydrodynamique du fluide (voir I.5.2.1). C'est-à-dire de la vitesse de filtre et de la viscosité du fluide. Cependant, certains auteurs [Coeuret et Storck, 1984] postulent un film dont l'épaisseur varie aussi selon les espèces ioniques présentes (plus précisément en fonction du coefficient de diffusion à la puissance 1/3). Dans le cadre d'un échange multi-composant, il y aurait donc une épaisseur de film fonction des coefficients de diffusion des espèces présentes en phase aqueuse. Cette hypothèse est prise en compte dans l'option NP d'OPTIPUR puisque l'épaisseur moyenne du film est calculée à partir d'un coefficient de diffusion représentatif qui est fonction des flux. Pour simplifier, ce coefficient de diffusion représentatif correspond à une moyenne des coefficients de diffusion. Admettons que ce dernier soit surestimé, en le diminuant, il est possible d'augmenter la valeur de l'épaisseur moyenne de film correspondante. Si l'épaisseur de film augmente, la limitation au transfert diminue et les résultats de modélisation se rapprochent des résultats expérimentaux. Un moyen d'améliorer les résultats du logiciel serait d'itérer sur la puissance au niveau du coefficient de diffusion représentatif jusqu'à superposer les résultats de modélisation sur les résultats expérimentaux. Le modèle utilisé par OPTIPUR est un système complexe où les paramètres sont interdépendants. Il est donc assez difficile de trouver l'origine théorique des différences rencontrées entre les résultats de modélisation et les résultats expérimentaux.

Dans la partie suivante, nous allons étudier si la simulation est capable de modéliser un échange multi-composant.

IV.5.2.2 Echange ternaire : Ni^{2+} + Cs^{+} vs H^{+}

Des expériences en multi-composant ont été présentées dans la partie précédente (voir III.3.2). Le but était de tester l'influence de l'ajout d'un autre composé (le césium) sur le MTC du Nickel. Au-delà du fait qu'il s'agit de deux ions différents le césium et le nickel ne réagissent pas de la même façon vis-à-vis de la REI. Le césium présente un coefficient de diffusion plus élevé. Le MTC étant proportionnel au rapport du coefficient de diffusion sur l'épaisseur du film, le MTC du césium est donc en théorie plus important que celui du nickel. Cette hypothèse a été confirmée expérimentalement (voir III.3.2). Il a aussi été démontré que le MTC du nickel n'était pas affecté par la variation de la concentration de césium.

Pour la simulation avec l'option MTC, un seul et unique MTC peut être saisi dans OPTIPUR. Nous avons donc choisi une valeur de MTC égale à la valeur moyenne des MTC du césium et du nickel (obtenus à l'aide de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay) pondérées par leurs concentrations respectives. D'après la corrélation de Dwivedi & Upadhay, nous devrions saisir un MTC pour le césium et un autre pour le nickel car il présente deux coefficients de diffusion différents.

L'histogramme suivant (voir Figure 119) présente les valeurs des MTC du nickel et du césium obtenues expérimentalement et grâce à la simulation avec l'option MTC d'OPTIPUR.

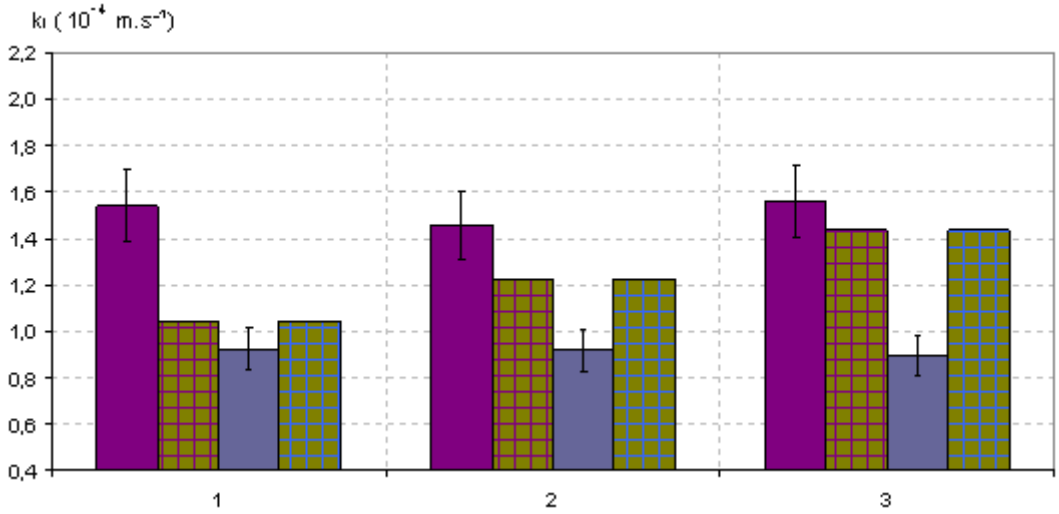


Figure 119 : Evolution expérimentale du MTC du Césium ( ) et du MTC du Nickel ( ).en présence d'une concentration croissante de césium (de 6 à 47 ppm); et résultats de simulation sur OPTIPUR par l'option MTC pour le MTC du Césium ( ) et du Nickel ( )

La modélisation sur l'option MTC ne permet de saisir qu'un seul MTC, ce qui n'est pas représentatif de la théorie et des résultats expérimentaux. La simulation sur l'option MTC d'OPTIPUR ne donne pas de bons résultats. Aucun des deux MTC n'est bien représenté dans ce cas. La simulation ne représente pas bien le MTC du césium dans le premier cas, celui du Nickel dans le deuxième et le troisième cas. Ce type de simulation fonctionnerait pour des ions ayant des MTC du même ordre de grandeur, donc des coefficients de diffusion proche. Il s'agit de cas spécifique.

C'est pourquoi l'option NP a été programmée sur OPTIPUR [de Dieuleveult et al, en préparation]. Cette dernière permet de prendre en compte une limitation au transfert de masse par espèce au travers du rapport d'un coefficient de diffusion relatif par une épaisseur de film moyenne (voir II.5.2.3).

Les valeurs des MTC du nickel et du césium obtenues grâce à la simulation sur l'option NP d'OPTIPUR et grâce aux résultats expérimentaux pour l'échange multi-composant sont données dans la figure suivante (voir Figure 120).

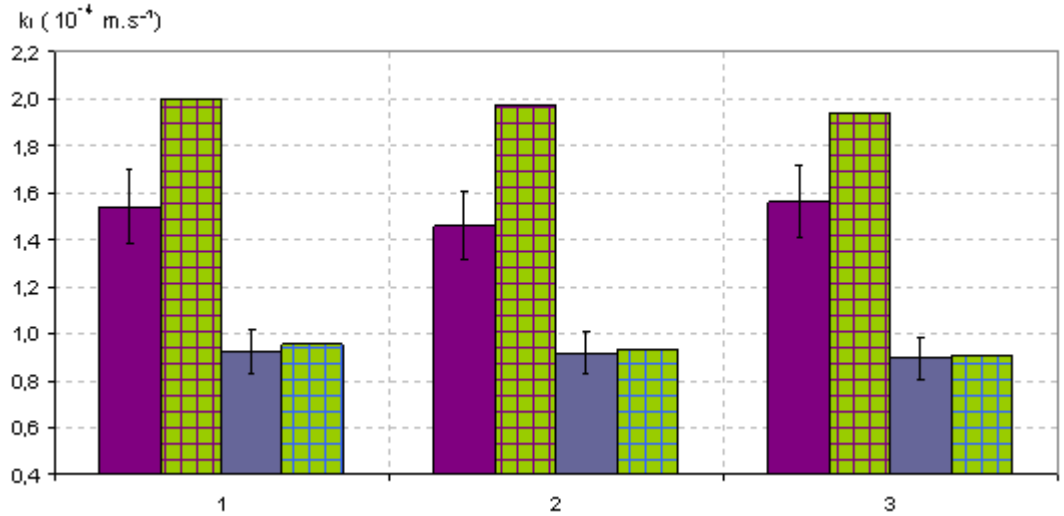


Figure 120 : Evolution expérimentale du MTC du Césium ( ) et du MTC du Nickel ( ) en présence d'une concentration croissante de césium (de 6 à 47 ppm); et résultats de simulation sur OPTIPUR par l'option NP pour le MTC du Césium ( ) et du Nickel ( )

Les MTC obtenus grâce à l'option NP d'OPTIPUR sont plus proches de ceux obtenus expérimentalement. Cependant, le MTC du césium est surestimé. Les échanges multi-composants sont quand même mieux représentés avec l'option NP d'OPTIPUR qu'avec l'option MTC.

Cela justifie le développement de l'option NP d'OPTIPUR. **Pour le multi-composant,** nous utiliserons **toujours l'option NP d'OPTIPUR** pour la simulation. **L'option MTC** ne peut être utilisée que pour les **échanges binaires**.

Dans la partie suivante, une courbe de saturation pour un échange binaire (proton-cobalt), réalisée par un autre opérateur, va être modélisée à l'aide des options MTC et NP d'OPTIPUR.

IV.5.3 Comparaison des courbes de saturation

Afin de terminer la validation et de mesurer la déviation systématique de l'outil logiciel, nous avons simulé à l'aide des deux options d'OPTIPUR une courbe de saturation. Les résultats expérimentaux ayant permis de la tracer ont été obtenus par Frédéric Gressier [Gressier, 2008] dans le cadre de sa thèse.

La figure suivante (voir Figure 121) présente les résultats obtenus expérimentalement [Gressier, 2008] et grâce aux simulations réalisées sur les options MTC et NP d'OPTIPUR pour une porosité de 0,40 et de 0,45.

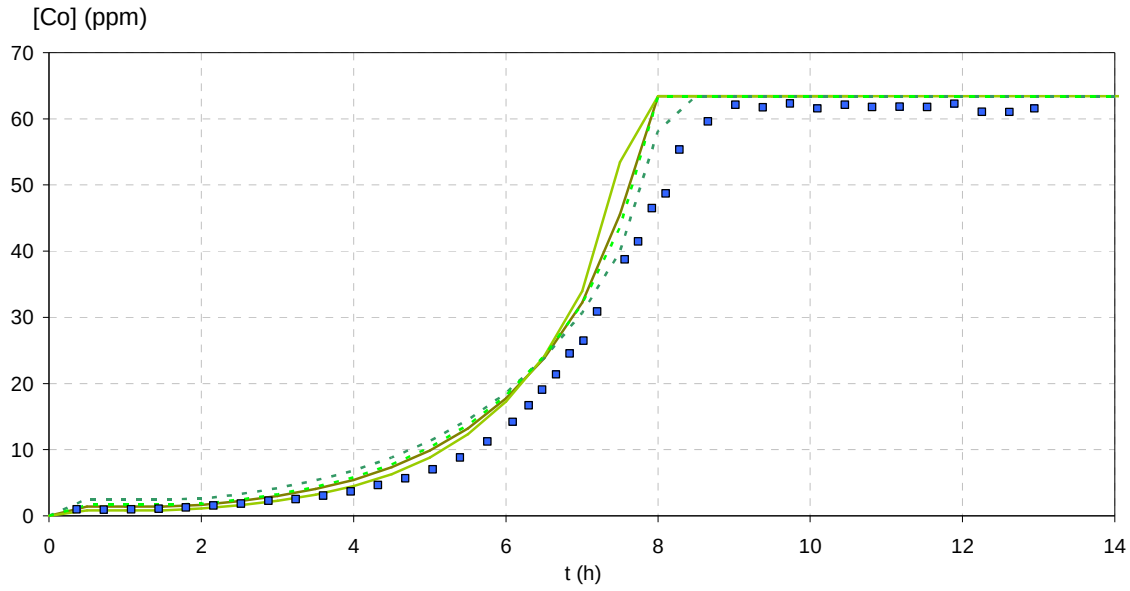


Figure 121 : Evolution de la concentration de Cobalt en sortie obtenue expérimentalement [Gressier, 2008] et par simulation (pour une porosité de 0,40 par l'option MTC et par l'option NP et pour une porosité de 0,45 par l'option MTC et par l'option NP) en fonction de temps avec une vitesse de filtre de $7{,}06.10^{-3}$ $m.s^{-1}$ (Expérience D3' = 450mL.h^{-1}), une concentration de Cobalt en entrée de 62 ppm, pour une colonne de hauteur 1,53 cm

Les résultats obtenus par simulation sont très proches des résultats obtenus expérimentalement. La simulation de la fuite ionique cinétique est parfaitement représentée. La saturation a lieu plus tard pour les résultats expérimentaux Une explication possible serait la modification des coefficients d'activité en phase résine (non prise en compte dans OPTIPUR). De plus, le gradient de concentration dans le film de Nernst va diminuer lorsque la résine va approcher de la saturation. Il est alors possible que la diffusion dans la phase résine devienne aussi, voire plus influente, que la diffusion dans le film de Nernst. L'étape limitante n'est plus alors seulement la diffusion dans le film de Nernst mais aussi dans la phase résine. Ceci pourrait être pris en compte en développant un second module de diffusion qui entrerait en jeu lorsque la REI commencerait à atteindre les 2/3 de sa saturation. C'est le moment où a lieu le décrochement entre les résultats obtenus expérimentalement et par simulation.

En CNPE, les REI ne sont pas saturées mais changées lorsque la fuite initiale admissible est atteinte. L'influence des coefficients d'activité en phase résine et de la diffusion en phase résine n'a donc pas d'intérêt

opérationnel dans ce cadre particulier. Si l'incertitude devait être établie à partir de la comparaison entre les résultats obtenus expérimentalement et par simulation, elle serait minimum jusqu'au seuil de saturation inférieure à 2 % jusqu'à la fuite initiale admissible.

Pour aller plus loin, nous avons cherché à modéliser la courbe de saturation pour les différentes expériences du chapitre précédent (voir III.3.). En effet, nous connaissons grâce à l'étude qualitative (voir I.5.3) la probable évolution des courbes de saturation. En traçant les courbes de saturation, nous allons pouvoir vérifier si les comportements attendus correspondent aux comportements obtenus.

IV.5.4 Pour aller plus loin

Dans la partie suivante, nous allons regarder l'influence de différents paramètres sur la courbe de saturation dans le cadre d'un échange binaire. Ceci nous permettra de **travailler directement sur la fuite ionique cinétique** sans utiliser les MTC pour la représenter. Nous pourrons ainsi tester la **validité de la simulation** sur OPTIPUR directement sur la fuite ionique cinétique et **vérifier les capacités du logiciel** à reproduire **les tendances qualitativement attendues** au niveau de la courbe de saturation.

IV.5.4.1 Echange binaire: Ni^{2+} vs H^+

Pour commencer, nous allons regarder l'influence de la vitesse de filtre sur la courbe de saturation.

IV.5.4.1.1 Influence de la vitesse de filtre

Afin de vérifier les possibilités de l'outil logiciel OPTIPUR, nous avons tracé la concentration de Nickel en fonction du temps sur une période allant jusqu'à saturation complète de la REI (voir Figure 122). Ceci a été réalisé pour les deux plus importants nombres de Reynolds (Re=16,5 et 26).

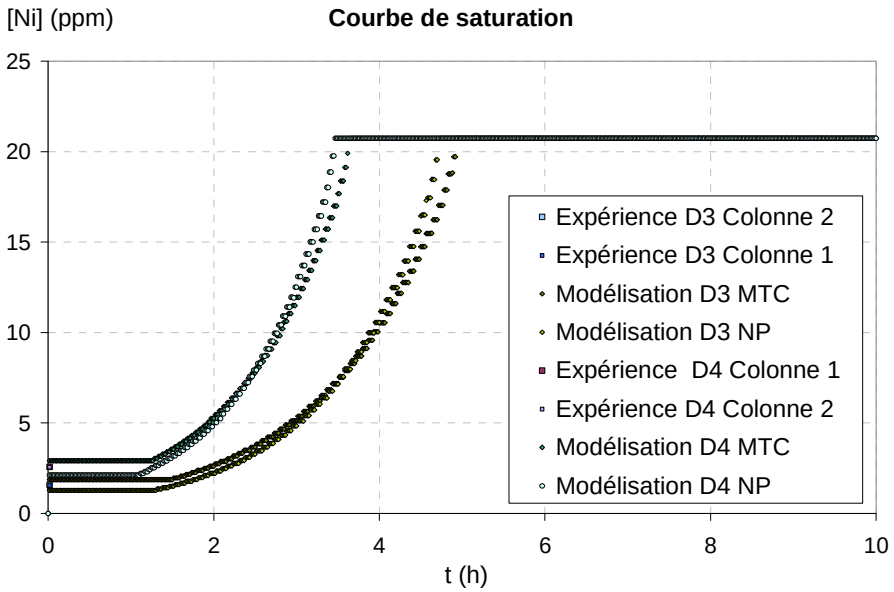


Figure 122 : Simultation de l'évolution de la concentration de Nickel en sortie de colonne par l'option MTC (Modélisation D3 MTC ◆ et Modélisation D4 MTC ◆) et par l'option NP (Modélisation D3 NP ◆ et Modélisation D4 NP ◆) en fonction du temps pour des colonnes de hauteur (Colonne 1 et 2 ≈ 4,5 cm), avec une concentration de Nickel en entrée de 20,3 ppm, pour une vitesse de filtre de $1,13^{-2}$ $m.s^{-1}$ (Expérience D3 : Colonne 1 ■ et Colonne 2 ■ à t=2 min) et $1,66.10^{-2}$ $m.s^{-1}$ (Expérience D4 :Colonne 1 ■ et Colonne 2 ■ à t=2 min)

Qualitativement (voir I.5.3), il est possible de prédire pour une vitesse de filtre plus rapide une fuite ionique cinétique plus importante et une saturation plus rapide de la REI. C'est ce que nous obtenons grâce à

la simulation avec les options MTC et NP. Les deux courbes présentent la même allure générale. Nous pouvons observer que si la fuite ionique cinétique est moins importante avec l'option NP (MTC moins important) qu'avec l'option MTC, la saturation a aussi lieu plus tôt. Le cas inverse est observé pour la simulation sur l'option NP d'OPTIPUR. C'est-à-dire que la fuite ionique cinétique est plus importante, et la saturation a lieu plus tardivement. C'est cohérent car une partie plus importante des réactifs a traversé la colonne sans interagir avec les sites lorsque la fuite est plus importante. Ils ne restent donc plus de sites disponibles.

Dans la partie suivante, nous allons regarder l'influence de la concentration en entrée sur la courbe de saturation.

IV.5.4.1.2 Influence de la concentration en entrée

Dans le cadre de la vérification, la courbe de saturation du Nickel en début d'expérience est présentée pour les deux plus importantes concentrations testées (9 et 13,5 ppm) dans le cadre de l'influence de la concentration en entrée sur la figure suivante (voir Figure 123).

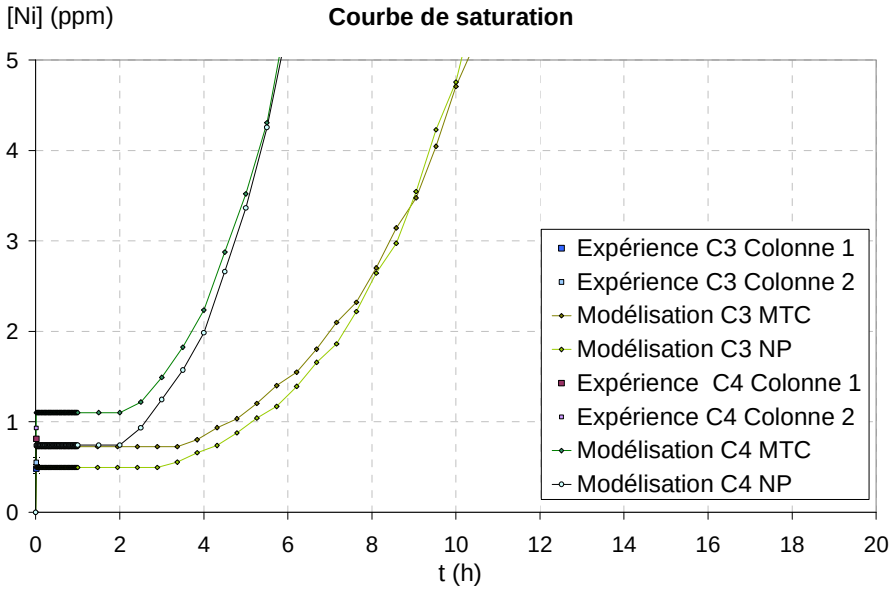


Figure 123 : Zoom sur la simulation du début de l'évolution de la concentration de Nickel en sortie de colonne sur OPTIPUR par l'option MTC (Modélisation C3 MTC ◆ et Modélisation C4 MTC ◆) et par l'option NP (Modélisation C3 NP ◇ et Modélisation C4 NP ◇) en fonction du temps pour des colonnes de hauteur (Colonne 1 et 2 ≈ 4,5 cm), avec une vitesse de filtre de $1{,}02.10^{-2}$ $m.s^{-1}$ et une concentration de Nickel en entrée de 8,9 ppm (Expérience C3 : Colonne 1 ■ et Colonne 2 □ à t=2 min) et de 13,5 ppm (Expérience D4 : Colonne 1 ■ et Colonne 2 □ à t=2 min)

Au niveau de la fuite ionique cinétique (t=2 min), les résultats obtenus grâce à la simulation encadrent les résultats obtenus expérimentalement. La simulation sur l'option NP donne des valeurs de concentration en sortie inférieures alors que la simulation MTC a tendance à donner des valeurs très légèrement supérieures aux résultats expérimentaux. L'option NP est plus proche de la valeur obtenue expérimentalement. Par la suite, les deux types de simulation se superposent.

La courbe ci-dessous (voir Figure 124) présente la totalité de la courbe de saturation.

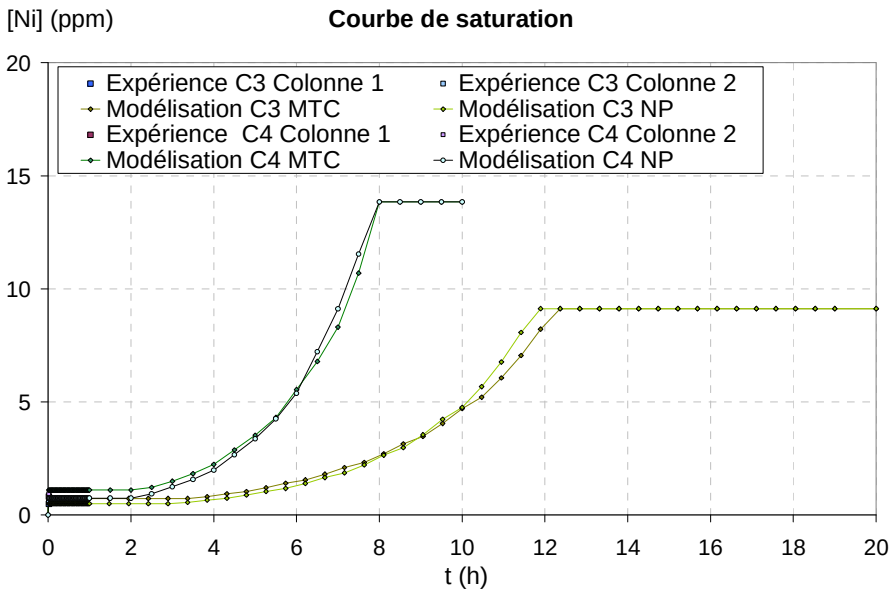


Figure 124 : Simulation de l'évolution de la concentration de Nickel en sortie de colonne sur OPTIPUR par l'option MTC (Modélisation C3 MTC ◆ et Modélisation C4 MTC ◆) et par l'option NP (Modélisation C3 NP ◆ et Modélisation C4 NP ◇) en fonction du temps pour des colonnes de hauteur (Colonne 1 et 2 ≈ 4,5 cm), avec une vitesse de filtre de $1{,}02.10^{-2}$ $m.s^{-1}$ et une concentration de Nickel en entrée de 8,9 ppm (Expérience C3 : Colonne 1 ■ et Colonne 2 □ à t=2 min) et de 13,5 ppm (Expérience D4 :Colonne 1 ■ et Colonne 2 □ à t=2 min)

La saturation a lieu au bout de 8 h pour une concentration en entrée (C4) de 13,5 ppm alors qu'elle a lieu au bout de 12 h pour une concentration en entrée (C3) de 9 ppm. L'influence de la concentration est marquée au niveau de l'allure générale. Les seuils de saturation se décalent tout comme la saturation. Ces courbes sont cohérentes avec les résultats attendus. La saturation a lieu plus tôt lorsque la concentration en entrée est plus importante.

Dans la partie suivante, nous allons regarder l'influence de la hauteur de colonne sur la courbe de saturation.

IV.5.4.1.3 Influence de la hauteur de colonne

Pour vérifier le logiciel OPTIPUR, les courbes de saturation du nickel en fonction du temps pour deux hauteurs de colonnes différentes sont présentées ci-dessous (voir Figure 125).

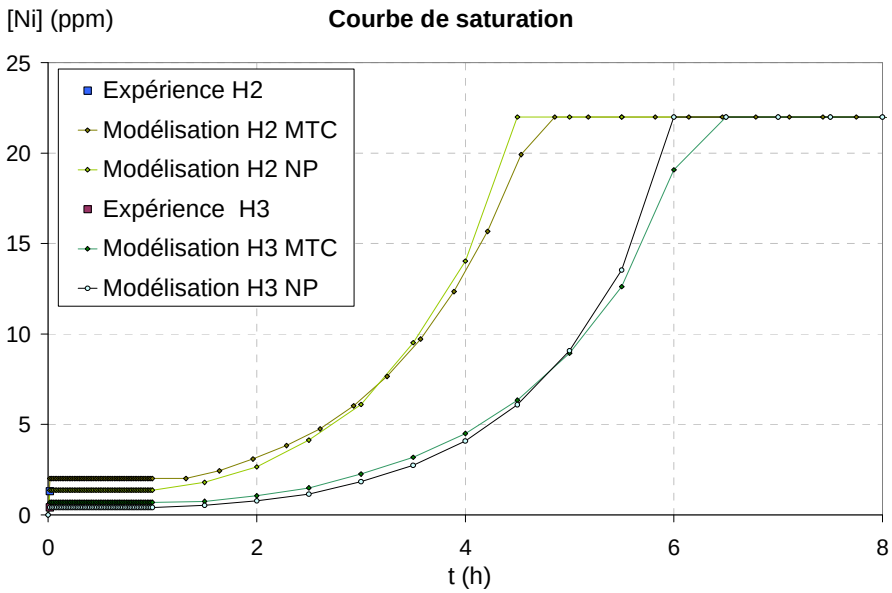


Figure 125 : Simulation de l'évolution de la concentration de Nickel en sortie de colonne sur OPTIPUR par l'option MTC (Modélisation H2 MTC ◆ et Modélisation H3 MTC ◆) et par l'option NP (Modélisation H2 NP ◆ et Modélisation H3 NP ◇) en fonction de temps avec une vitesse de filtre de $1{,}02.10^{-2}$ $m.s^{-1}$, une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm, pour des colonnes de hauteur 2, 2 cm (Expérience H2 ■ à t=2 min) et de 4,6 cm (Expérience H3 ■ à t=2 min)

Les courbes de saturation présentent la même allure générale. La saturation est décalée en termes de temps lorsque la longueur de la colonne augmente. C'est le résultat attendu. La longueur de la colonne et le temps de saturation ne sont pas reliés par une relation de proportionnalité. A première vue, ce phénoméne est du à la différence sur la fuite initiale.

La simulation des courbes de saturation par OPTIPUR nous a permis de vérifier que l'outil est capable de prédire adéquatement le comportement d'une REI dans le cadre d'un échange binaire.

Nous allons valider ces tendances pour un échange ternaire dans la partie suivante. Les simulations ne sont réalisées qu'avec l'option NP d'OPTIPUR. Les détails des concentrations en entrée ont été présentés dans un tableau (voir Tableau 14).

IV.5.4.2 Echange ternaire : Ni^{2+} + Cs^{+} vs H^{+}

La figure suivante (voir Figure 126) présente la simulation sur **l'option NP d'OPTIPUR** de la courbe de saturation pour le premier cas ($[Ni]_{entrée}$=22 ppm et $[Cs]_{entrée}$=6 ppm) de l'échange multi-composant (voir III.3.2). Les résultats expérimentaux de la concentration de nickel et de celle du césium en sortie de colonne ont été mesurés à 2 minutes et sont aussi représentées sur la figure suivante.

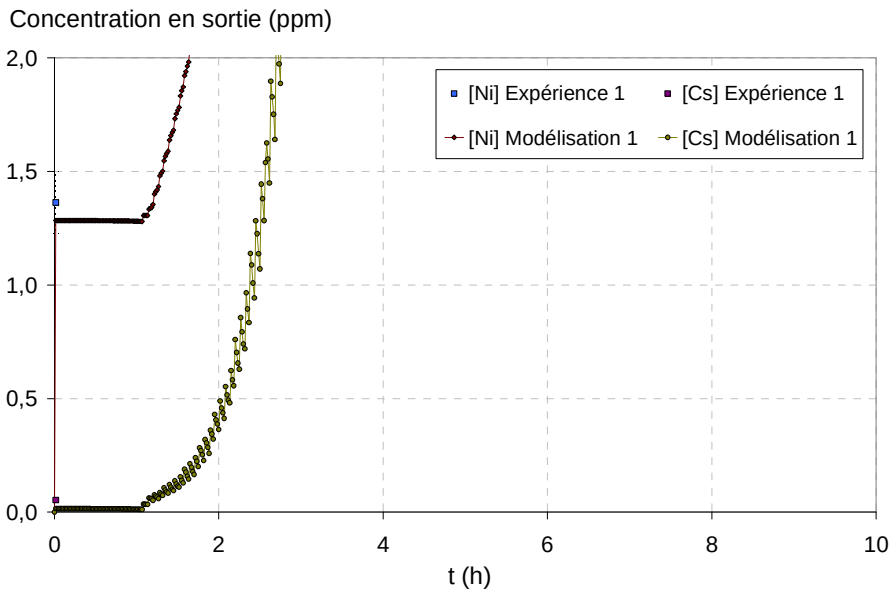


Figure 126 : Zoom de la simulation sur OPTIPUR avec l'option NP de l'évolution de la concentration de Nickel et de Césium en sortie de colonne (Modélisation 1 [Ni] ◆ et [Cs] ●) en fonction du temps avec une vitesse de filtre de $1{,}2.10^{-2}$ $m.s^{-1}$, pour une colonne de hauteur 4,7 cm, avec une concentration de Nickel en entrée de 22 ppm et une concentration de césium en entrée de 6 ppm ; et résultats expérimentaux à t=2 min (Expérience 1 pour [Ni] ■ et [Cs] ■)

Les simulations sous estiment légèrement les fuites cinétiques obtenues expérimentalement à 2 minutes pour le nickel (point bleu) et pour le césium (point violet). La fuite ionique cinétique du césium est inférieure à celle du nickel : ce résultat est bien visible sur la figure précédente (voir Figure 126). Cet effet est bien reproduit grâce à la simulation.

La figure suivante (voir Figure 127) présente la simulation sur l'option NP d'OPTIPUR de la courbe de saturation pour le deuxième cas ($[Ni]_{entrée}$=23 ppm et $[Cs]_{entrée}$=23 ppm) de l'échange multi-composant (voir III.3.2). Les résultats expérimentaux de la concentration de nickel et de celle du césium en sortie de colonne ont été mesurés à 2 minutes et sont aussi représentées sur la figure suivante.

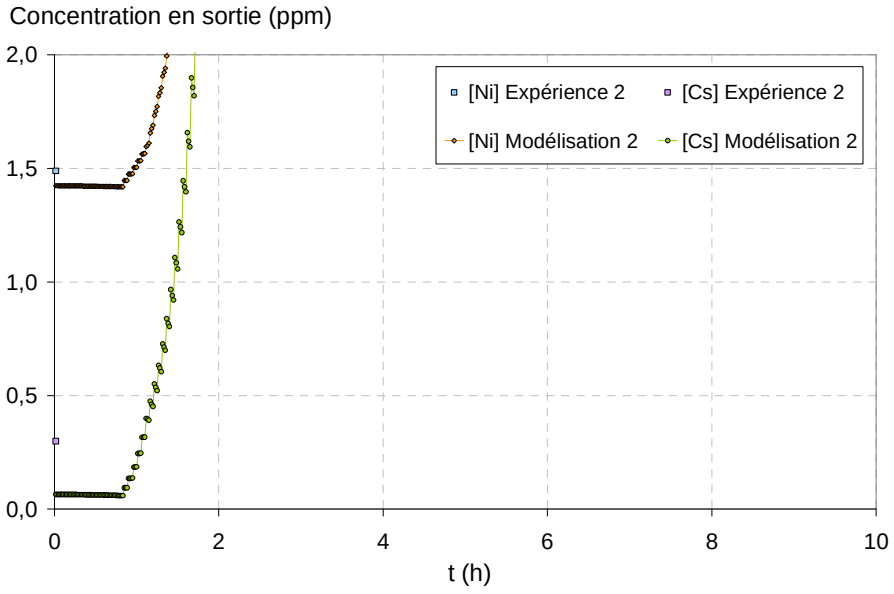


Figure 127 : Zoom de la simulation sur OPTIPUR avec l'option NP de l'évolution de la concentration de Nickel et de Césium en sortie de colonne (Modélisation 2 [Ni] ◆ et [Cs] ●) en fonction du temps avec une vitesse de filtre de $1{,}2.10^{-2}$ $m.s^{-1}$, pour une colonne de hauteur 4,7 cm, avec une concentration de Nickel en entrée de 22 ppm et une concentration de césium en entrée de 23 ppm ; et résultats expérimentaux à t=2 min (Expérience 2 pour [Ni] ■ et [Cs] ■)

Les observations réalisées pour la Figure 126 sont valables pour la Figure 127.

La figure suivante (voir Figure 128) présente la simulation sur l'option NP d'OPTIPUR de la courbe de saturation pour le premier cas ($[Ni]_{entrée}$=22 ppm et $[Cs]_{entrée}$=47 ppm) de l'échange multi-composant (voir III.3.2). Les résultats expérimentaux de la concentration de nickel et de celle du césium en sortie de colonne ont été mesurés à 2 minutes et sont aussi représentés sur la figure suivante.

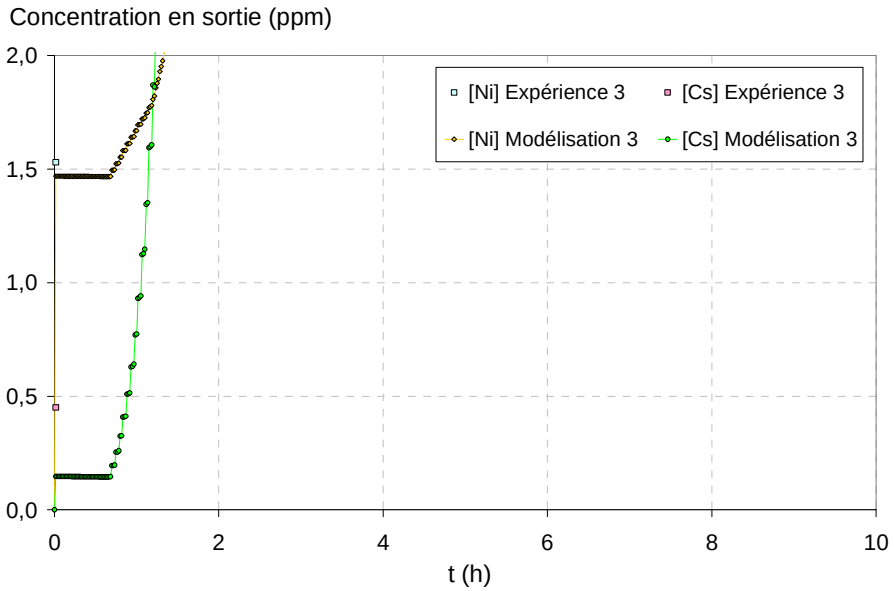


Figure 128 : Zoom de la simulation sur OPTIPUR avec l'option NP de l'évolution de la concentration de Nickel et de Césium en sortie de colonne (Modélisation 3 [Ni] ◆ et [Cs] ●) en fonction de temps avec une vitesse de filtre de $1{,}2.10^{-2}$ $m.s^{-1}$, pour une colonne de hauteur 4,7 cm, avec une concentration de Nickel en entrée de 22 ppm et une concentration de césium en entrée de 47 ppm ; et résultats expérimentaux à t=2 min (Expérience 3 pour [Ni] □ et [Cs] ■)

Les observations réalisées pour la Figure 126 sont valables pour la Figure 128.

La figure suivante (voir Figure 129) présente la simulation sur l'option NP d'OPTIPUR de la courbe de saturation pour les trois cas de l'échange multi-composant. Les résultats expérimentaux de la concentration de nickel et de celle du césium en sortie de colonne ont été mesurés à 2 minutes et sont aussi représentés sur la figure suivante.

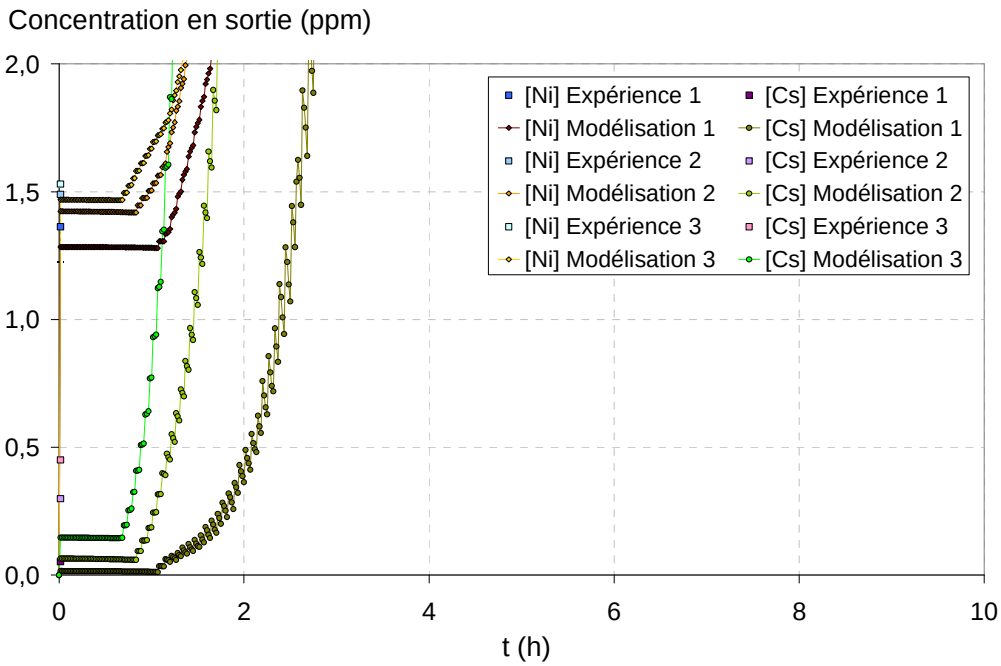


Figure 129 : Zoom de la simulation sur OPTIPUR avec l'option NP de l'évolution de la concentration de Nickel et de Césium en sortie de colonne (Modélisation 1 [Ni] ♦ et [Cs] ● Modélisation 2 [Ni] ♦ et [Cs] ● Modélisation 3 [Ni] ♦ et [Cs] ●) en fonction de temps avec une vitesse de filtre de $1{,}2.10^{-2}$ $m.s^{-1}$, pour une colonne de hauteur 4,7 cm, avec une concentration de Nickel en entrée de 22 ppm et une concentration de césium en entrée (variable) de 6, 23 et 47 ppm ; et résultats expérimentaux à t=2 min pour [Cs]= 6 ppm (Expérience 1 pour [Ni] ■ et [Cs] ■), 23 ppm (Expérience 2 pour [Ni] □ et [Cs] □) ou 47 ppm (Expérience 3 pour [Ni] □ et [Cs] □)

L'option NP d'OPTIPUR représente adéquatement la fuite ionique cinétique. La variation de la concentration de césium en entrée affecte la concentration de césium en sortie en la faisant augmenter : les résultats obtenus par simulation reproduisent cet effet.

En effet, lorsque la concentration de césium augmente, la concentration de nickel augmente légèrement. La représentation sous forme de MTC (qui correspond au logarithme du rapport de la concentration en sortie sur la concentration en entrée) avait tendance à gommer cet effet (voir III.3.2). Ce mécanisme est bien représenté par la simulation avec l'option NP. En effet, le formalisme utilisé représente proprement l'effet des coefficients de diffusion différents pour chaque espèce d'une part, et l'incidence d'un ion sur la fuite ionique cinétique des autres ions via les effets électrostatiques et l'épaisseur moyenne de la couche de Nernst d'autre part. Ce dernier paramètre joue directement sur fuite ionique du nickel qui augmente lorsque la concentration de césium augmente. La simulation avec l'option NP est validée pour la fuite ionique cinétique dans le cadre d'un échange ternaire.

La figure suivante (voir Figure 130) présente l'évolution des profils de concentration du nickel et du césium dans la colonne au bout d'1 h, 2 h, 3 h et 4 h.

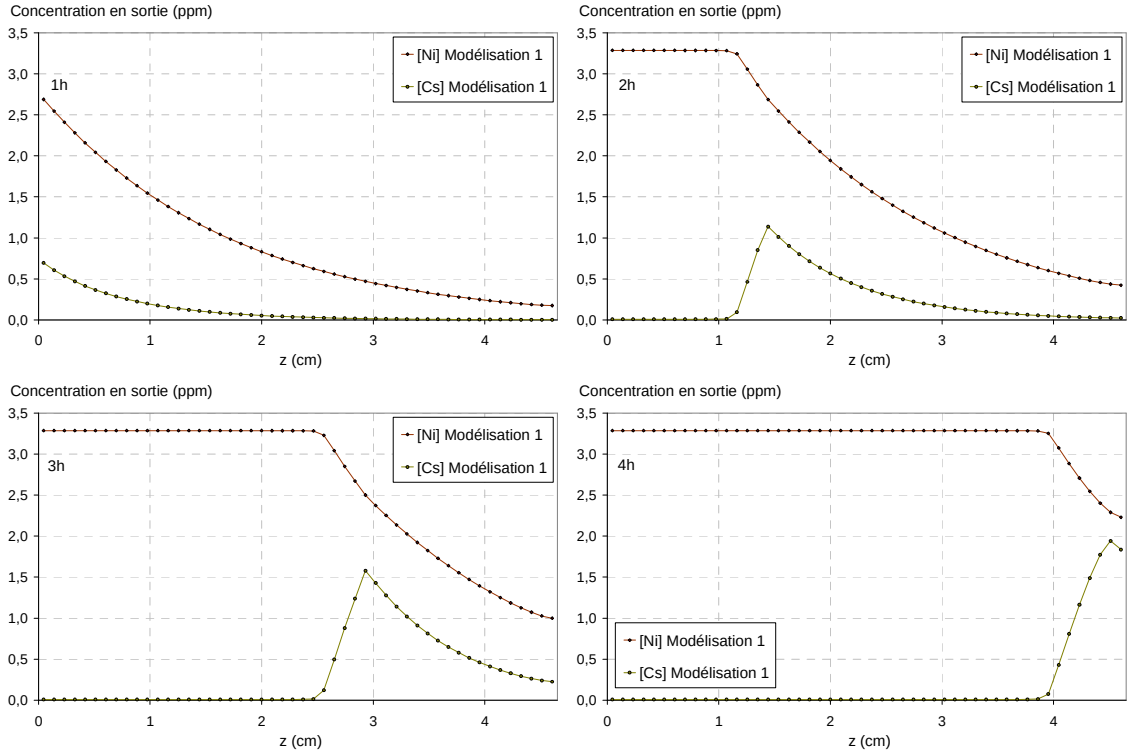


Figure 130 : Simulation sur OPTIPUR avec l'option NP de l'évolution de la concentration du Nickel ♦ et du Césium ● dans la colonne à t=1 h, t=2 h, t=3 h et t=4 h pour une concentration de Nickel en entrée de 22 ppm et une concentration de césium en entrée de 6 ppm, avec une vitesse de filtre de $1{,}2.10^{-2}$ $m.s^{-1}$ et dans une colonne de hauteur 4,7 cm

Dans un premier temps, le césium et le nickel sont sorbés par la REI. Cet effet est visible sur la figure précédente pour 1 h. La simulation sur OPTIPUR (option NP) permet de voir le déplacement du césium qui est chassé de la colonne pour laisser la place au Nickel. Le déplacement du césium, chassé par le nickel est visible sur les figures représentant les profils de concentration à 2 h et 3 h . La constante de sélectivité a un rôle important dans les échanges ternaires, d'ions n'ayant pas la même affinité avec la REI. Lors de la présentation des ordres d'affinité de la REI, nous avions vu que la REI préfère les ions divalents vis-à-vis des ions monovalents. C'est pourquoi lorsqu'il n'y a plus de sites libres pour sorber le nickel, la REI va désorber le césium. Dans l'étude qualitative de la cinétique en colonne, nous avions vu que l'ion le plus rapide (ici le césium) est préféré par la REI. La fuite ionique cinétique du césium est donc moins importante et son déplacement est augmenté par ce fait. Le facteur principal du déplacement reste la sélectivité de la REI vis-à-vis du nickel.

La figure suivante (voir Figure 131) présente l'évolution de la saturation des sites en phase résine en fonction du temps.

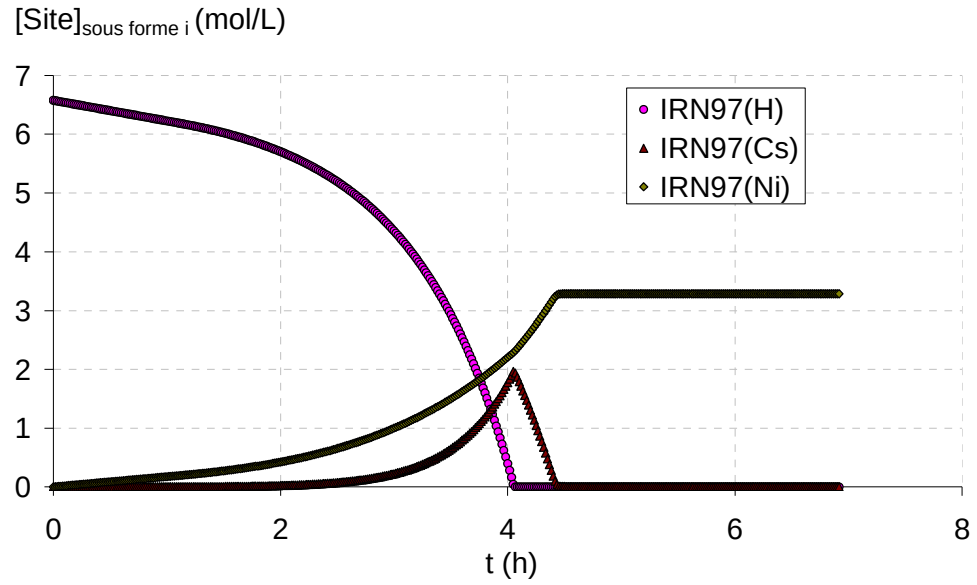


Figure 131 : Simulation sur OPTIPUR avec l'option NP de l'évolution de la concentration du Nickel ◆ et du Césium ● dans la colonne à t=2 h, pour une concentration de Nickel en entrée de 22 ppm et une concentration de césium en entrée de 6 ppm, avec une vitesse de filtre de $1{,}2.10^{-2}$ $m.s^{-1}$ et dans une colonne de hauteur 4,7 cm

La figure précédente (voir Figure 131) confirme les remarques précedentes (voir Figure 130). Au départ, les sites en phase résine sont majoritairement sous forme proton. Par la suite, le nombre de sites sous forme proton diminue alors que le nombre de sites sous forme nickel et césium ne cesse d'augmenter. En effet, la REI préfère le césium et le nickel vis-à-vis des protons. Lorsque la totalité des sites sous forme proton sont desorbés pour être occupés par des ions césium et des ions nickel alors le césium va commencer à être désorbé pour être remplacé par du nickel qui présente une meilleure affinité avec la REI. Lorsque la totalité des sites passe sous forme nickel, la saturation est atteinte à environ 4h30min.

Les graphes précédents (voir Figure 130) montrent la saturation de la colonne en nickel, entrainant le déplacement du césium. Ce dernier va se déplacer dans la colonne jusqu'à atteindre la sortie et nous obtiendrons par intégration la courbe d'élution présentée dans la figure suivante (voir Figure 132).

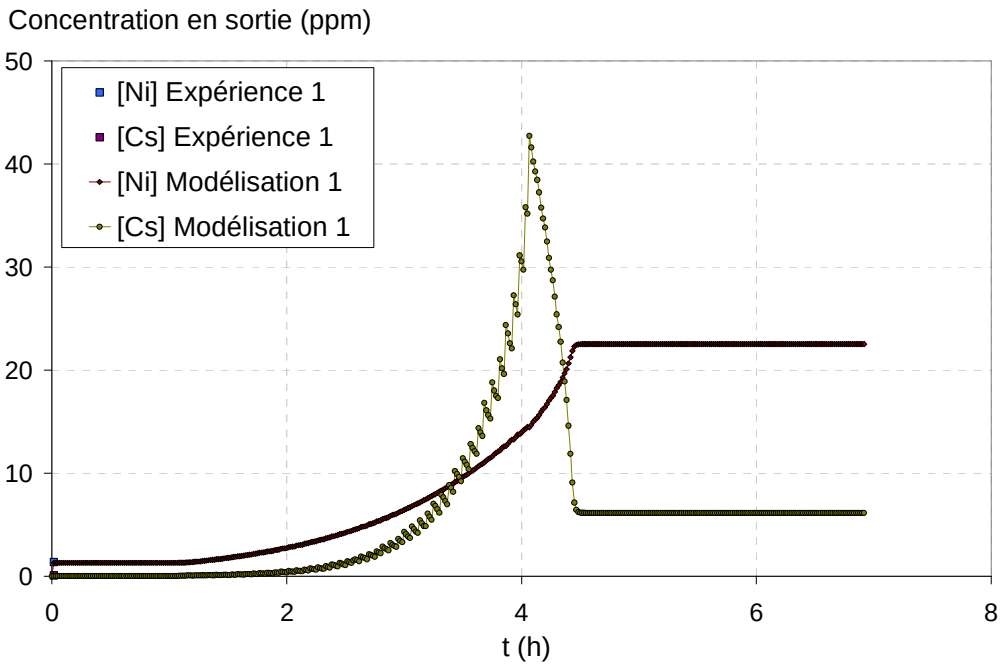


Figure 132 : Evolution de la concentration de Nickel et de Césium en sortie en fonction de temps avec une vitesse de filtre de $1{,}2.10^{-2}$ $m.s^{-1}$, une colonne de hauteur 4,7 cm, avec une concentration de Nickel en entrée de 22 ppm et une concentration de césium en entrée de 6 ppm pour les résultats expérimentaux pour [Ni] ■ et [Cs] ■ et les simulations pour le [Ni] ◆ et le [Cs] ●

En début d'expérience, la fuite ionique cinétique est observée. Cette dernière a été étudiée au début de cette partie, nous ne reviendrons pas dessus. La courbe de saturation montre la concentration de césium en sortie de colonne beaucoup plus forte que la concentration introduite à cause du déplacement du césium dans la colonne. Par la suite, la concentration de nickel en sortie de colonne augmente jusqu'à la saturation vers 4h30. La courbe de saturation montre des concentrations en sortie de colonne cohérentes avec les concentrations attendues.

Les courbes de saturation pour les trois cas testés dans le cadre de l'échange multi-composant sont présentées dans la figure suivante (voir Figure 133).

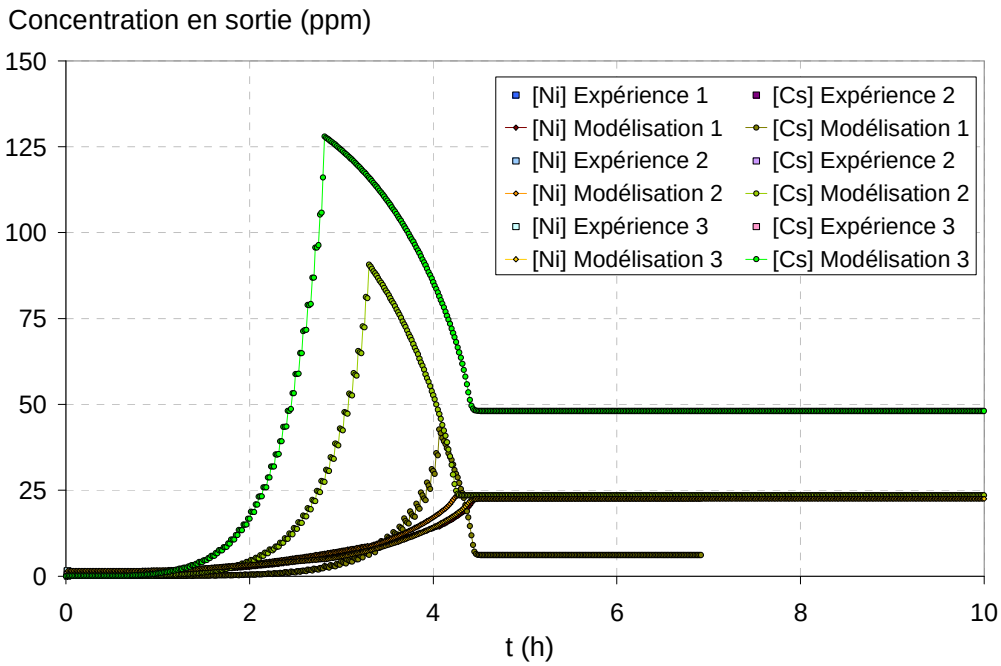


Figure 133 : Evolution de la concentration de Nickel et de Césium en sortie en fonction de temps avec une vitesse de filtre de $1{,}2.10^{-2}$ $m.s^{-1}$, pour une colonne de hauteur 4,7 cm, avec une concentration de Nickel en entrée de 22 ppm et une concentration de césium en entrée (variable) de 6 ppm (Expérience 1 pour [Ni] et [Cs] et leur Modélisation 1 [Ni] et [Cs]), 23 ppm (Expérience 2 pour [Ni] et [Cs] et leur Modélisation 2 [Ni] et [Cs]) ou 47 ppm (Expérience 3 pour [Ni] et [Cs] et leur Modélisation 3 [Ni] et [Cs])

Pour rappel, la concentration du nickel reste quasi-constante à 1 ppm près dans les trois cas. Par contre, la concentration de césium augmente. La courbe de saturation du nickel reste donc la même à la variation de nickel en entrée près. Pour le césium, le déplacement est d'autant plus important que la concentration de césium en entrée est importante. Les résultats obtenus sont cohérents avec les résultats attendus.

La simulation des courbes de saturation par OPTIPUR option NP, nous a permis de vérifier que l'outil est capable de prédire adéquatement le comportement d'une REI dans le cadre d'un échange ternaire.

IV.6. Synthèse

Dans cette partie, nous avons présenté les deux techniques de simulation utilisées pour prédire les expériences de cinétique en colonne. Il s'agit de l'option MTC et NP d'OPTIPUR.

Pour commencer, la porosité a été calibrée grâce à la corrélation de Dwivedi & Upadhyay. Cette porosité varie entre 0,35 et 0,40 en fonction de la vitesse de filtre pour l'IRN97H et entre 0,34 et 0,36 pour l'IRN99H. La porosité calibrée a été utilisée pour saisir la porosité dans la totalité des simulations.

Les résultats des simulations avec les options MTC et NP d'OPTIPUR ont été validés. Ces résultats ont été comparés en utilisant les MTC obtenus expérimentalement dans le cadre de l'étude paramétrique. Sauf effet de la température, les résultats obtenus par modélisation encadrent les résultats expérimentaux et sont dans l'intervalle de confiance des résultats obtenus expérimentalement. Les simulations avec l'option MTC d'OPTIPUR donnent des résultats inférieurs. Une expérience de saturation complète dans le cadre d'un échange binaire réalisée par un autre opérateur a été simulée sur OPTIPUR. Les résultats montrent une bonne modélisation de la courbe de saturation. L'écart entre résultats expérimentaux et simulés est très faible : inférieur à 2 %. Dans le cadre d'un échange binaire, les deux options d'OPTIPUR ont été validées.

Dans le cadre d'un échange ternaire, mes travaux de simulations montrent que l'approche NP (par opposition à la méthode MTC plus rudimentaire) est nécessaire pour représenter les résultats expérimentaux. Elle donne de bons résultats. En effet, cette dernière utilise les équations de Nernst-Planck qui permettent de traiter des limitations au transfert de masse spécifiques par espèce de base.

D’autres simulations ont été réalisées afin de vérifier les capacités de prédiction de l’appareil pour des expériences plus longues (allant jusqu’à la saturation de la REI). Les tendances observées étaient celles attendues. Le logiciel est capable de prédire la courbe de saturation dans le cadre d’un échange binaire grâce aux options MTC et NP d’OPTIPUR. Pour un échange ternaire, seule l’option NP d’OPTIPUR a été validée.

Cette dernière a un temps de calcul très important. Son temps de calcul pourrait être diminué en augmentant le courant factor. La précision du calcul est assurée pour un courant factor inférieur à 1. Au-delà, la précision peut dévier, elle se dégrade peu jusqu’au moment où elle se dégrade très sévèrement. En augmentant fortement le courant factor, il est donc possible d’augmenter la vitesse de calcul à condition de vérifier que les résultats restent cohérents. Par la suite, une parallélisation du logiciel pourrait permettre d’augmenter la vitesse des simulations. Le nouveau cahier des charges pourrait demander une augmentaton de la rapidité du temps de calcul : en développant ou modifiant par exemple l'algorithme utilisé dans l’option NP d’OPTIPUR.

Chapitre V. Conclusion générale

Les CNPE utilisent l'eau comme vecteur d'énergie. Dans le cadre de cette utilisation, la qualité de l'eau doit être contrôlée. C'est pour cette raison que de l'eau ultra-pure est incorporée dans les circuits des CNPE puis conditionnée avec des additifs spécifiques. Les matériaux constitutifs du circuit primaire sont choisis pour leur tenue mais aussi pour leurs capacités de moindre corrosion. Cependant, les conditions sont telles (température ≈ 300°C et pression ≈ 155 bar) que des produits de corrosion sont malgré tout émis. Parmi ces produits de corrosion, une partie va s'activer en passant à proximité du cœur et se transmuter en produits d'activation. C'est pourquoi une partie de l'eau du circuit primaire est prélevée en continu afin de maintenir les qualités physico-chimiques du fluide primaire et de garantir la sécurité du personnel. Cette eau est dirigée vers le circuit de contrôle chimique et volumétrique (RCV). D'autres circuits d'épuration traitent l'eau du primaire et celle du secondaire.

Les circuits de traitement utilisent des filtres pour retenir les particules mais aussi des déminéraliseurs constitués de REI. Cette dernière est un solide insoluble qui présente la propriété de pouvoir échanger les ions qu'il contient avec ceux présents en solution de manière équivalente en terme de charge. Dans les CNPE, les échangeurs d'ions sont des résines. L'échange d'ions est très adapté aux CNPE. En effet, au-delà du fait que les REI retiennent les impuretés du circuit et qu'elles sont très résistantes, elles permettent aussi de maintenir et de faire varier le conditionnement du liquide des circuits de CNPE. L'objectif de cette thèse est de caractériser le comportement de ces REI en condition CNPE.

V.1. Démarche de l'étude et principaux développements

Nous avons commencé par réaliser une étude qualitative afin de mieux comprendre et appréhender le comportement des REI. Les résines utilisées en CNPE sont des résines fortes avec des groupes fonctionnels qui sont totalement ionisés en présence d'eau. Elles ont une forme sphérique et leur répartition est uniforme. Les billes de REI présentent des espaces interstitiels qui peuvent s'agrandir à cause de leur capacité de gonflement. La CE est une caractéristique importante de la REI car elle définit le nombre de groupes fonctionnels ionisés pour une certaine quantité de matière. La CE permet donc d'établir le nombre d'ions qui peuvent être échangés. Toutes ces propriétés sont maintenues pendant une période importante de la vie de la REI. Des dégradations peuvent cependant affecter le squelette et/ou les groupes fonctionnels portés par la résine. L'origine de la dégradation peut être mécanique, thermique, chimique ou radiochimique. Ces propriétés générales montrent que les REI ont un comportement complexe en tant que structure. La REI présente aussi des caractéristiques particulières liées à l'équilibre réactionnel. Ce dernier peut être pris en compte au travers de la constante d'équilibre. Cette dernière n'est pas facile à obtenir car les coefficients d'activité en phase résine ne sont pas bien définis comme peuvent l'être les coefficients d'activité en solution aqueuse. Le coefficient de sélectivité corrigé (fonction des concentrations en phase résine et des activités en phase aqueuse) est donc utilisé pour caractériser l'équilibre. Ce dernier varie en fonction de la saturation en phase résine et il est caractéristique des affinités de la REI. En effet, la REI présente des affinités en fonction de facteurs physiques. Pour prédire l'équilibre réactionnel de l'échange d'ions, des modèles physiques issus de la prise en compte de certaines propriétés physiques des REI ont été présentés. Ces modèles ont l'inconvénient d'être trop spécifiques. D'autres modèles plus généralistes ont été explicités tels que les modèles thermodynamiques. Le modèle des solutions solides qui permet de définir une constante rationnelle a été présenté en utilisant le formalisme de Vanselow. Ce dernier permet d'obtenir la constante d'équilibre en intégrant le coefficient de sélectivité corrigé en fonction de la saturation en phase résine. Les coefficients d'activité en phase résine peuvent ainsi être calculés grâce au modèle des solutions régulières en utilisant un facteur de non-idéalité dans l'expression de l'énergie libre de Gibbs d'excès.

Les constantes de sélectivité utilisées tout au long de ce manuscrit ont été obtenues dans le cadre du formalisme de Vanselow. Ces constantes de selectivité ont été utilisées pour établir l'ordre d'affinité des REI en fonction des ions échangés. L'étude de la sélectivité présente un intérêt scientifique et technique, même si la variation de la constante de sélectivité en fonction de la saturation de la REI n'a pas d'influence en condition CNPE. En effet, les REI sont changées lorsque la fuite initiale admissible est atteinte. C'est à dire lorsque la concentration de contaminant en sortie de colonne devient égale à un seuil (correspondant à une spécification de CNPE). Ce dernier est atteint bien avant que la saturation de la REI commence et donc que le réarrangement des sites n'influe sur les coefficients d'activité en phase résine.

Le coeur du travail s'est donc articulé autour de la quantification et de la description de la cinétique de l'échange d'ions en condition CNPE. Ces dernières correspondent à des conditions de transport en colonne avec une vitesse de filtre importante. Nous avons considéré qu'il est possible de postuler l'existence d'une couche d'eau immobile autour des billes de REI appelée film de Nernst. D'après le critère de Helfferich, l'étape limitante correspond au transport dans le film de Nernst.Tout d'abord, la cinétique dans le film a été étudiée pour un échange d'isotopes à l'aide de la première loi de Fick dans un cadre où seule la diffusion est prise en compte et où le coefficient de diffusion prend une place particulièrement importante. Puis, l'échange d'ions a été explicité pour des ions de mobilité différente (mais de même valence) grâce à un coefficient d'interdiffusion. L'équation de Nernst-Planck a aussi été utilisée pour un échange d'ions aux propriétés différentes. Pour terminer, les coefficients de transfert de masse qui traitent l'ensemble des phénomènes et représentent la vitesse de transfert ont été présentés. Ces derniers seront utiles par la suite pour présenter et interpréter les résultats expérimentaux. Plus généralement, la cinétique en colonne a été traitée qualitativement en montrant l'influence de l'équilibre réactionnel, de la cinétique physique et de la hauteur de la colonne. Cette dernière a aussi été étudiée en vue d'établir qualitativement l'évolution de la composition en phase aqueuse externe (afin d'estimer les concentrations en sortie de colonne en fonction des données d'entrée) dans le cadre des conditions CNPE. Les modèles pour prédire l'échange d'ions traitent soit l'équilibre réactionnel, soit le transport dans le film de Nernst.

Cette analyse a été complétée par une étude de la cinétique en colonne. La cinétique en colonne sera traitée quantitativement grâce à une approche mathématique à la fois analytique et numérique. Tout d'abord, les différents types de transport ont été définis afin d'exprimer l'équation générale du transport en milieu poreux. Cette équation est résolvable analytiquement dans certains cas particuliers. Le transport a ainsi pu être étudié dans certaines parties de la colonne remplie de REI. Le transport dans la zone entre les billes de résine et la zone du film de Nernst autour des billes de REI a été représenté. Pour commencer, le transport non réactif a été traité dans ces deux zones séparément, puis le transport réactif à l'équilibre a été traité. L'ensemble de ces solutions a permis le développement d'un modèle prenant en compte la totalité de la colonne. Il s'agit du modèle physico-chimique. A partir de ce modèle, une expression a été obtenue donnant la concentration de polluant en sortie de colonne. Cette solution est analogue à celle trouvée dans le cadre du modèle de limitation par transfert de masse. Elle a été développée afin d'obtenir un modèle représentatif de l'échange d'ions en milieux poreux global avec un débit important qui prend en compte la limitation au transfert du fait de la présence d'un film de Nernst. Cette solution n'est valable qu'en début d'expérience.

Nous avons montré que la résolution analytique n'était possible que dans certains cas particuliers. Pour résoudre l'équation du transport d'une manière plus complète et plus précise, une solution numérique a été développée et implémentée dans l'outil OPTIPUR. Le logiciel OPTIPUR résout la chimie en solution et l'équation générale du transport en utilisant une discrétisation spatiale et temporelle. Ce modèle couplé « chimie-transport » correspond à l'option équilibre d'OPTIPUR. Par la suite, l'option MTC d'OPTIPUR a été développée en programmant un module de diffusion permettant d'implémenter une limitation par transfert de masse. Et enfin, l'option NP d'OPTIPUR, est capable de traiter le transport dans le module diffusion à l'aide de l'équation de Nernst-Planck. Il permet de prendre en compte un coefficient de diffusion par espèce. Nous avons ainsi montré qu'un modèle numérique est le seul moyen d'obtenir une solution générale.

Afin de mieux comprendre la cinétique en colonne et de disposer de résultats pour valider les modéles numériques, une étude expérimentale a été réalisée. Les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette dernière sont présentés dans le chapitre III. et IV. et résumé ci-dessous.

V.2. Principaux résultats

Une étude paramétrique a été menée afin de vérifier l'influence d'une série de paramètre sur la concentration en sortie de colonne, l'efficacité et le coefficient de transfert de masse. Ce dernier caractérise la limitation au transfert de masse et est couramment utilisé pour comparer des procédés à base de REI. Il est directement calculable à partir de la concentration en sortie de colonne. Le MTC permet de mieux appréhender les phénomènes à l'origine de la fuite ionique cinétique. De plus, le MTC est utilisé dans le logiciel OPTIPUR : seul moyen de modéliser des courbes de saturation pour des échanges multi-composant d'ions ayant des propriétés différentes.

Dans l'étude paramétrique, l'influence de la vitesse de filtre sur le MTC nous a permis de vérifier que nous étions bien dans le cadre d'une cinétique de film, bien représentée par ce paramètre. La vitesse de filtre

est le paramètre qui influence majoritairement la valeur du MTC en modifiant l'hydrodynamique du fluide. La vitesse de filtre joue sur l'épaisseur du film de Nernst.

Par la suite, l'étude de l'influence de la concentration en entrée a permis de voir que le MTC reste constant dans une gamme de concentration ppm et diminue lorsque la gamme est en ppb. Ces résultats sont en accord avec la littérature [Lee et al., 1997]. Physiquement, il ne semble pas y avoir d'explication. L'hydrodynamique du fluide ne semble pas être modifiée *a priori*. Une possible erreur expérimentale n'est pas à proscrire. Cependant, l'erreur se répétant dans plusieurs laboratoires différents, il est possible qu'il y ait une autre explication. Un effet lié à l'interdiffusion du contaminant dans le film qui serait favorisé par le transport des protons.

La hauteur de colonne n'a pas d'influence sur le MTC lorsque les colonnes testées sont utilisées en série. Lorsque la hauteur de colonne est croissante, il semblerait qu'il y est une modification de l'assemblage des grains et donc de la porosité.

La température (comme la vitesse de filtre) a une influence directe sur l'hydrodynamique du fluide en réduisant la viscosité (donc l'épaisseur du film) et en augmentant la valeur du coefficient de diffusion (donc la vitesse de diffusion dans le film). L'influence de la température doit être prise en compte.

Pour terminer un échange multi-composant a été étudié. Ce dernier obéit normalement à la « minority rule » [Helfferich, 1982] qui dit que lorsque l'un des composés est minoritaire, ce dernier gouverne la vitesse de l'échange d'ions. Dans les solutions représentatives de CNPE, la plupart des ions sont dans des concentrations qui les rendent minoritaires vis-à-vis de l'ion initialement présent en phase résine. Nous avons testé l'influence d'un ajout de césium en solution sur le MTC du nickel. Ce dernier ne varie pas. La présence d'un autre composant minoritaire ne joue donc pas sur le coefficient d'inter-diffusion. Ce dernier reste proportionnel au coefficient de diffusion de l'ion considéré et indépendant des autres ions même si ces derniers sont aussi dans des compositions minoritaires.

Enfin, une étude complémentaire a été réalisée sur la porosité. La porosité totale vaut environ 45,6 %. La RMN proton nous donne un ordre de grandeur à ± 10 % de la valeur de la porosité inter-granulaire d'une colonne, soit 30 ± 10 %. La dernière technique consiste à tracer l'élution d'un traceur en fonction du temps et à la représenter avec un profil théorique pour obtenir la porosité et le coefficient de dispersivité. Ceci nous a permis d'obtenir une porosité inter-granulaire d'environ 45 %, soit un assemblage cubique. La REI n'est pas du tout tassée dans le cadre de cette mesure, cette valeur est tout à fait possible. Cela explique à quel point la porosité de la résine peut varier en fonction des conditions d'utilisation de la colonne (débit). La dispersivité obtenue est de l'ordre de 10^{-8} m.s^{-1} maximum, elle est négligeable dans le cadre de ces essais. Il est à noter cependant que lorsque la vitesse augmente, il peut se créer une zone de turbulence en aval de la bille de résine et des phénomènes de dispersivité d'Eddy en milieu type REI.

La validité de la corrélation de Dwivedi et Upadhyay a été vérifiée pour nos conditions d'utilisation particulières. Cette corrélation permet de prédire la valeur des MTC et de s'affranchir de la réalisation d'une expérience pour l'obtention d'un MTC. Ce dernier permet d'estimer la fuite ionique cinétique. Au-delà de cette fonction, la valeur du MTC est nécessaire pour l'option MTC du logiciel OPTIPUR afin de tracer toute la courbe de saturation dans son entier.

La porosité a été calibrée en fonction de la vitesse de filtre grâce à la corrélation de Dwivedi & Upadhyay. Cette porosité varie entre 0,35 et 0,40 en fonction de la vitesse de filtre pour l'IRN97H ; et entre 0,34 et 0,36 pour l'IRN99H. La porosité calibrée a été utilisée pour saisir la porosité dans la totalité des simulations.

Les résultats de simulation avec l'option équilibre ont montré la prise en compte non négligeable de la cinétique physique. Cette dernière est représentée grâce aux options MTC et NP. Les résultats des simulations avec les options MTC et NP d'OPTIPUR ont été validés. Ces résultats ont été comparés en utilisant les MTC avec ceux obtenus expérimentalement dans le cadre de l'étude paramétrique. Sauf effet de la température, les résultats obtenus par modélisation encadrent les résultats expérimentaux et sont dans l'intervalle de confiance des résultats obtenus expérimentalement. Les simulations avec l'option MTC d'OPTIPUR donnent des résultats inférieurs et supérieurs avec l'option NP.

Une expérience de saturation complète dans le cadre d'un échange binaire réalisée par un autre opérateur a été simulée sur OPTIPUR. Les résultats montrent une bonne modélisation de la courbe de saturation.

L'écart entre résultats expérimentaux et simulés est très faible : inférieur à 2 %. Dans le cadre d'un échange binaire, les deux options d'OPTIPUR ont été validées.

Dans le cadre d'un échange ternaire, mes travaux de simulation montrent que l'approche NP (par opposition à la méthode MTC plus rudimentaire) est nécessaire pour représenter les résultats expérimentaux. Elle donne de bons résultats. En effet, cette dernière utilise les équations de Nernst-Planck qui permettent de traiter des limitations au transfert de masse spécifiques par espèce de base.

D'autres simulations ont été réalisées afin de vérifier les capacités de prédiction de l'appareil pour des expériences plus longues (allant jusqu'à la saturation de la REI). Les tendances observées étaient celles attendues. Le logiciel est capable de prédire la courbe de saturation dans le cadre d'un échange binaire grâce aux options MTC et NP d'OPTIPUR. Pour un échange ternaire, seule l'option NP d'OPTIPUR a été validée.

Les perspectives scientifiques découlant des résultats obtenus sont présentées dans la partie suivante.

V.3. Perspectives scientifiques

L'outil logiciel OPTIPUR pourrait être amélioré en optimisant son temps de calcul notamment avec l'option NP. Cette dernière a un temps de calcul très important. En augmentant fortement le courant factor (voir IV.3.2.4), il est possible d'augmenter la vitesse de calcul à condition de vérifier que les résultats restent cohérents. Par la suite, une parallélisation du logiciel pourrait permettre d'augmenter la vitesse des simulations. Un nouveau cahier des charges pourrait aussi demander une augmentation de la rapidité du temps de calcul : en développant ou modifiant par exemple l'algorithme utilisé dans l'option NP d'OPTIPUR.

La méthode expérimentale mise au point pour étudier la cinétique en colonne est facile à appliquer : de la préparation des solutions, jusqu'au montage expérimental, en passant par l'analyse des concentrations. Il s'agit d'une méthode simple à utiliser pour tester le comportement cinétique des REI. Il serait ainsi possible d'étudier facilement les propriétés de cinétique en colonne de nouvelles REI et ainsi pouvoir comparer leurs performances avec celles des anciennes.

Il faudrait pouvoir vérifier les valeurs de porosité obtenues en condition CNPE. De plus, il serait intéressant de voir si les modifications de porosité observées se répercutent à l'échelle industrielle sur des déminéraliseurs de CNPE ayant une taille bien plus importante. La porosité reste une donnée de calage importante pour l'outil OPTIPUR, en la fixant, il serait possible d'améliorer la qualité des résultats obtenus par simulation.

L'option NP pourrait être calculée analytiquement dans le cadre d'une expérience simplifiée afin de vérifier l'importance de certains paramètres tels que le coefficient de diffusion représentatif et l'épaisseur moyenne du film de Nernst. Par la suite, un moyen possible d'améliorer l'option NP du logiciel serait d'itérer sur la puissance au niveau du coefficient de diffusion représentatif jusqu'à superposer les résultats de modélisation sur les résultats expérimentaux.

Nous terminerons en présentant les perspectives opérationnelles dans la partie suivente.

V.4. Perspectives opérationnelles

L'objectif de cette thèse est d'améliorer la compréhension du procédé de traitement de l'eau à base de REI utilisé en CNPE. En parallèle, le but était d'être capable de prédire le comportement des REI afin d'analyser et d'optimiser les performances du procédé. Concrètement, un outil logiciel capable de prédire le comportement des REI permettrait de les utiliser plus longtemps, de limiter le nombre d'intervention sur le circuit, et de diminuer la quantité de déchet à enfouir, donc respect de l'environnement et économie financière.

La validation complète de cet outil logiciel pourrait être réalisée en comparant des résultats obtenus sur un pilote du procédé à base de REI d'une part, et en condition réelle sur un déminéraliseur de CNPE (du démarrage jusqu'à la mise à l'arrêt d'un CNPE) d'autre part.

Le paramètre le plus influent est la vitesse de filtre. En la diminuant, il serait possible d'améliorer les capacités de la REI. De plus, nous avons vu que l'augmentation de la température avait un effet similaire. Le fluide d'entrée pourrait ainsi être un peu moins refroidi. Il est ainsi possible de jouer sur certains paramètres physiques pour améliorer directement l'efficacité du procédé à base de REI.

La dégradation des REI a aussi une influence sur la durée de vie des REI au long terme. Cette dégradation a plusieurs origines et des conséquences multiples. La caractérisation de cette dégradation permettrait de l'estimer et de vérifier son influence afin de l'implémenter dans OPTIPUR.

Le déploiement d'OPTIPUR a commencé au CEIDRE (Centre d'Expertise et d'Inspection dans les Domaines de la Réalisation et de l'Exploitation) où il est utilisé pour prédire le comportement des REI actuellement utilisées sur le parc, et aussi comme outil de prospective pour l'achat de nouvelles REI. Le CIDEN (Centre d'Ingénierie de Déconstruction et ENvironnement), une autre unité d'ingénierie d'EDF est aussi intéressée par OPTIPUR. Le CIDEN voudrait suivre et estimer le chargement final en polluant des procédés à base de REI utilisés dans le cadre du démantèlement.

L'industrie nucléaire est soumise à une réglementation forte. La mise en place de nouveau procédé d'utilisation est limitée. C'est pourquoi pour les nouvelles CNPE, des installations modulables au niveau du traitement du fluide ont été recommandées. Des lits fluidisés pourraient ainsi être installés dont les performances sont meilleures et qui ne présentent pas de problème liés au colmatage. Les CNPE du parc sont toutes équipées pour recevoir des REI. C'est pourquoi de nouvelles REI sont fréquemment proposées. Dans le cadre de leur étude, OPTIPUR sera je l'espère à l'avenir un outil déterminant.

ANNEXES

Annexe 1 : Conditionnement de la résine

Le conditionnement de la résine consiste à une série de rinçage entrecoupée d'une régénération. Ce conditionnement est réalisé afin de débarrasser la résine des éventuels produits de dégradation et de relargage. Pour cela, un protocole expérimental présenté ci-dessous est utilisé :

- La résine est placée dans une colonne de verre de diamètre 1,5 cm, de hauteur 11,5 cm. Cela équivaut à un volume hydraté total de 20,32 mL (Figure 134).
- Les extrémités de la colonne sont réglées afin de diminuer le volume mort.
- Les extrémités sont ralliées à une pompe péristaltique et le débit est réglé à 200 $mL.h^{-1}$.
- Le rinçage est réalisé en faisant percoler 200 mL d'eau ultrapure.
- Puis, la régénération est réalisée en faisant passer 200 mL d'une solution d'HCl (pour une résine cationique NORMADOSE avec une concentration de 1 $mol.L^{-1}$ (par du NaOH pour une résine anionique)
- Pour terminer, la résine est rincée avec le passage d' 1 L d'eau ultrapure.
- La résine est stockée en eau dans la colonne.
- La résine est toujours rincée juste avant son utilisation avec 100 mL d'eau ultrapure.



Figure 134 : Photographie du dispositif expérimental pour la régénération des résines

Annexe 2 : Protocole de pesée

Un protocole de pesée a été mis au point afin de mesurer la quantité de résine sous forme proton en vue d'obtenir des masses comparables pour une même manipulation. Ce même protocole intervient dans la mesure du taux d'humidité de la résine. La résine est préalablement régénérée. Puis, le protocole de pesée présenté ci-dessous est utilisé :

- La résine est déposée dans un entonnoir de Büchner fermé à l'aide d'une cloche en verre dont l'extrémité haute est reliée à un humidificateur d'air (Figure 135).
- La partie basse du Büchner est ralliée à une pompe à membrane.
- La résine subit alors une aspiration pendant 5 à 10 minutes. Le passage de l'air est symbolisé par les flèches rouges.

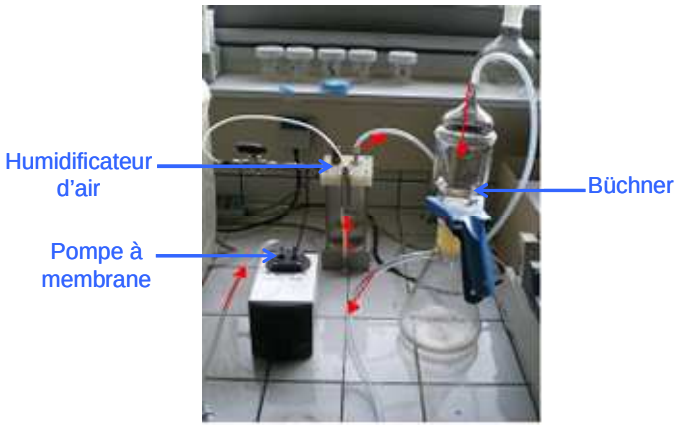


Figure 135 : Photographie du dispositif expérimental pour sécher la résine

Une partie de la résine (environ 0.5 g) est alors introduite dans une centrifugeuse réglée à 5000 tr/min pendant 5 minutes (Figure 136)



Figure 136 : Photographie du dispositif expérimental pour centrifuger la résine

La résine est immédiatement pesée afin de ne pas être affectée par les conditions d'humidité de la pièce.

Annexe 3 : Mesure de la CE par le protocole de Rohm et Haas:

Le protocole de Rohm et Haas (aussi appelé protocole de dosage direct) consiste à introduire une quantité connue de résine humide préalablement conditionnée et pesée dans une solution de NaCl en excès par rapport au nombre de protons présents dans la résine. Le sodium va s'échanger avec les protons présents dans la résine :

$$\overline{H^+} + Na^+ \rightleftharpoons \overline{Na^+} + H^+_{\text{relargués}} \qquad (251)$$

Les protons relargués en solution sont directement titrés avec de la soude :

$$H^+_{\text{relargués}} + OH^-_{\text{titrants}} \rightleftharpoons H_2O \qquad (252)$$

Le nombre de protons relargués correspond aux hydroxydes introduits lors du titrage :

$$n_{\overline{H^+}} = n_{H^+_{\text{relargués}}} = n_{OH^-_{\text{titrants}}} \qquad (253)$$

Le titrage de la solution permet donc le calcul direct de la capacité d'échange à partir de l'équation :

$$CE = \frac{z.n_{\overline{H^+}}}{m_{\text{résine}}} \qquad (254)$$

$n_{\overline{H^+}}$: nombre de moles de contre-ions A (mol)

z : charge électrique de l'élément A

$m_{\text{résine}}$: masse de résine humide (g)

Annexe 4 : Mesure de la CE par le protocole de dosage en retour

Il s'agit d'un protocole de dosage en excès. Une quantité de résines cationiques (préalablement conditionnée) est pesée. Puis, elle est placée dans une solution de soude en excès par rapport à la quantité de résine. Lors de cette expérience les protons contenus dans la résine sont échangés avec les sodiums provenant de la soude :

$$\overline{H^+} + Na^+ \rightleftharpoons \overline{Na^+} + H^+_{\text{relargués}} \quad (255)$$

Les protons relargués en solution sont consommés par les hydroxydes introduits pour former de l'eau :

$$H^+_{\text{relargués}} + OH^-_{\text{introduits}} \rightleftharpoons H_2O + OH^-_{\text{en excès}} \quad (256)$$

Les ions hydroxydes en excès sont titrés par une solution d'acide chlorhydrique :

$$OH^-_{\text{en excès}} + H^+_{\text{titrants}} \rightleftharpoons H_2O \quad (257)$$

Il peut y avoir compétition avec la réaction de carbonatation provoquant une augmentation très faible de l'incertitude puisque les ions hydroxydes en solution réagissent immédiatement avec les protons pour former de l'eau.

La différence entre la quantité d'hydroxydes introduits initialement et la quantité d'hydroxydes en excès restants en solution correspond à la quantité d'hydroxydes qui a réagit. Il s'agit du nombre de protons portés par la quantité de résines cationiques traitée :

$$n_{\overline{H^+}} = n_{OH^-_{\text{qui a reagi}}} = n_{OH^-_{\text{int roduits}}} - n_{OH^-_{\text{en excés}}} \quad (258)$$

La capacité d'échange d'une résine cationique peut alors être calculée à partir de l'équation :

$$CE = \frac{z.n_{\overline{H^+}}}{m_{\text{résine}}} \quad (259)$$

$n_{\overline{H^+}}$: nombre de moles de contre-ions A (mol)

z : charge électrique de l'élément A

$m_{\text{résine}}$: masse de résine humide (g)

Annexe 5 : Calcul du critère de Helfferich

L'équation pour calculer le critère de Helfferich est rappelée ci-dessous :

$$He = \frac{CE.\overline{D_{AB}}.\delta}{C.D_{AB}.r_p}\left(5 + 2K_{A/B}\right) \quad (260)$$

La formule pour calculer le coefficient de diffusion en phase REI est présentée dans l'annexe suivante (voir Annexe 6). L'épaisseur du film a été calculée à partir du MTC du nickel obtenu expérimentalement pour le cas de référence. Les autres paramètres sont directement accessibles par des tables (coefficient de selectivité, coefficient de diffusion en phase aqueuse) ou des données constructeurs (CE, diamètre de particule). Le calcul du critère de Helfferich est présenté ci-dessous :

$$He = \frac{2{,}24 \times 0{,}185.10^{-9} \times 10^{-5}}{17{,}28.10^{-3} \times 0{,}661.10^{-9} \times 5{,}23.10^{-4}}\left(5 + 2 \times 4{,}9\right) \approx 10{,}3 \quad (261)$$

Annexe 6 : Valeur du coefficient de diffusion dans la REI

Qualitativement, il augmente lorsque la température augmente, la charge du contre-ion diminue, la rétention d'eau en phase REI augmente (espace libre augmente), la réticulation de la REI diminue (espace libre augmente) et le coefficient de sélectivité diminue [Kunin, 1972]. Pour les REI type gel, l'approche la plus efficace correspond à l'expression de Mackie et de Meares [Höll, 2000] :

$$\overline{D_i} = D_i\left(\frac{\varepsilon}{2-\varepsilon}\right)^2 \qquad (262)$$

$\overline{D_i}$: coefficient de diffusion dans la REI $m^2.s^{-1}$

ε : rapport du volume de vide intra-particule

Annexe 7 : L'approche de Stefan-Maxwell

L'approche de Stefan Maxwell permet aussi d'estimer le transfert de masse à partir d'un bilan des forces extérieures et des forces de friction. Dans un système contenant des électrolytes, les forces résultent d'une différence dans le potentiel électrochimique. En ne prenant pas en compte la pression de gonflement, le potentiel électrochimique s'exprime :

$$\eta_i = \mu_i^0 + RT\ln(a_i) + z_i F\varphi \quad (263)$$

A partir de la différence de potentiel électrochimique, la force liée au potentiel s'exprime :

$$F_{Pot} = c_i \frac{d\eta_i}{dz} \quad (264)$$

$$\Leftrightarrow F_{Pot} = RTc_i \frac{d\ln(c_i)}{dz} + RTc_i \frac{d\ln(\gamma_i)}{dz} + z_i c_i F \frac{d\varphi}{dz} \quad (265)$$

$$\Leftrightarrow F_{Pot} = RT\frac{dc_i}{dz} + RTc_i \frac{d\ln(\gamma_i)}{dz} + z_i c_i F \frac{d\varphi}{dz} \quad (266)$$

Les forces, de gravitation et de champs externe, sont négligées. Les forces de friction entre composants sont négligeables vis à vis des forces de friction avec le solvant qui s'expriment :

$$F_R = RT\frac{c_i}{D_i}(v_i - v_w) \quad (267)$$

Si les forces de friction sont égales aux forces externes alors :

$$F_R = F_{Pot} \quad (268)$$

$$\Leftrightarrow RT\frac{c_i}{D_i}(v_i - v_w) = RT\frac{dc_i}{dz} + RTc_i \frac{d\ln(\gamma_i)}{dz} + z_i c_i F \frac{d\varphi}{dz} \quad (269)$$

$$\Leftrightarrow RT\frac{c_i}{D_i}v_i - RT\frac{c_i}{D_i}v_w = -RT\frac{dc_i}{dz} - RTc_i \frac{d\ln(\gamma_i)}{dz} - z_i c_i F \frac{d\varphi}{dz} \quad (270)$$

$$\Leftrightarrow c_i v_i - c_i v_w = -D_i \frac{dc_i}{dz} - c_i D_i \frac{d\ln(\gamma_i)}{dz} - z_i c_i D_i \frac{F}{RT}\frac{d\varphi}{dz} \quad (271)$$

Sachant que :

$$J_i = c_i v_i \quad (272)$$

alors :

$$J_i = c_i v_w - D_i \frac{dc_i}{dz} - c_i D_i \frac{d\ln(\gamma_i)}{dz} - z_i c_i D_i \frac{F}{RT}\frac{d\varphi}{dz} \quad (273)$$

$$\Leftrightarrow J_i = c_i v_w - D_i \frac{dc_i}{dz} - c_i D_i \frac{d\ln(\gamma_i)}{dz} - z_i c_i u_i \frac{d\varphi}{dz} \quad (274)$$

Le premier terme représente le flux convectif, le second et le troisième le flux par diffusion et le quatrième l'électro-migration. Si le transport par convection et négligé et que les coefficients d'activité sont considérés comme égal à 1 alors on retombe sur l'équation de Nernst-Planck :

$$J_i = D_i \frac{dc_i}{dz} - z_i c_i u_i \frac{d\varphi}{dz} \quad (275)$$

Annexe 8 : Calcul du MTC à partir du nombre de Sherwood

Il est possible de calculer le nombre de Sherwood en fonction de Reynolds et Schmidt pour un régime laminaire grâce à la corrélation suivante [Lieto, 2004] : Sherwood fonction de Reynolds et Schmidt :

$$Sh \cong 0{,}37\,\mathrm{Re}^{0{,}6}\,Sc^{1/3} \qquad (276)$$

Le calcul est le suivant :

$$Sh \cong 0{,}37 \times 15{,}19^{0{,}6} \times 1500^{1/3} \approx 21 \qquad (277)$$

Le coefficient de transfert de masse peut être calculé à partir du nombre de Sherwood grâce à l'équation suivante :

$$Sh \equiv \frac{k_i d_p}{D_i} \qquad (278)$$

$$k_i \equiv \frac{Sh.D_i}{d_p} \qquad (279)$$

Le calcul est le suivant :

$$k_i \equiv \frac{21 \times 0{,}661.10^{-9}}{5{,}23.10^{-4}} \approx 2{,}7.10^{-5}\,m.s^{-1} \qquad (280)$$

Annexe 9 : Solution analytique de l'équation générale du transport en milieu diffusif pour un régime non permanent

Cette solution est valable pour un milieu fini avec des concentrations imposées. Il s'agit de la combinaison linéaire de quatre fonctions. Elle prend en compte l'effet des conditions initiale et aux limites ainsi que du terme puit.

$$c(\zeta,t) = c^{i}(\zeta,t) + c^{q}(\zeta,t) + c^{o}(\zeta,t) + c^{\delta}(\zeta,t) \quad (281)$$

$c^{i}(\zeta,t)$: solution partielle pour une condition initiale

$c^{q}(\zeta,t)$: solution partielle pour un terme source

$c^{o}(\zeta,t)$: solution partielle pour une condition limite en haut

$c^{\delta}(\zeta,t)$: solution partielle pour une condition limite en bas

Dans notre cas, le terme puit n'existe pas donc :

$$c^{q}(\zeta,t) = 0 \quad (282)$$

D'où :

$$c(\zeta,t) = c^{i}(\zeta,t) + c^{o}(\zeta,t) + c^{\delta}(\zeta,t) \quad (283)$$

D'après les solutions de cette équation [Castelier et Lagneau, 1999] énoncées ci-dessous et d'après les conditions initiale et à la limite δ, certaines fonctions sont nulles. C'est le cas de :

$$c^{i}(\zeta,t) = \begin{cases} c_i G(\zeta,t) & \text{lorsque } c_i(\zeta) = c_i \text{ est constant} \quad (284) \\ \int_0^{\delta} c_i(\zeta) g(\zeta,z,t)\,dy & \text{pour } c_i(\zeta)_i \text{ quelconque} \quad (285) \end{cases}$$

Avec, pour de petites valeurs de temps :

$$G(\zeta,t) = \frac{1}{2}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\left[\operatorname{erf}\left(\frac{2(k+1)\delta-\zeta}{2\sqrt{at}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{2(k-1)\delta-\zeta}{2\sqrt{at}}\right) - 2\operatorname{erf}\left(\frac{2k\delta-\zeta}{2\sqrt{at}}\right)\right] \quad (286)$$

avec $a = \frac{D_e}{R\varepsilon}$ (287)

$$G(\zeta,t) \approx \frac{1}{2}\operatorname{erf}\left(\frac{\zeta-2\delta}{2\sqrt{at}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\delta-l}{2\sqrt{at}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{\zeta}{2\sqrt{at}}\right) - \frac{1}{2}\operatorname{erf}\left(\frac{\zeta+\delta}{2\sqrt{at}}\right) \quad (288)$$

Et :

$$g(\zeta,z,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi a t}}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\left(e^{-\frac{(x-y+2k\delta)^2}{4at}} - e^{-\frac{(x+y+2k\delta)^2}{4at}}\right) \quad (289)$$

$$g(\zeta,z,t) \approx \frac{1}{2\sqrt{\pi a t}}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\left(e^{-\frac{(x-y)^2}{4at}} - e^{-\frac{(x+y)^2}{4at}} - e^{-\frac{(x+y-2\delta)^2}{4at}}\right) \quad (290)$$

Avec, pour de grandes valeurs de temps :

$$G(\zeta,t) = \frac{4}{\pi}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{2k+1}e^{-\frac{at\pi^2(2k+1)^2}{\delta^2}}\sin\left(\frac{(2k+1)\pi\zeta}{\delta}\right) \quad (291)$$

$$g(\zeta,z,t) = \left[\frac{2}{l}\sum_{k=1}^{\infty}e^{-\frac{at\pi^2k^2}{\delta^2}}\sin\left(\frac{k\pi z}{\delta}\right)\sin\left(\frac{k\pi\zeta}{\delta}\right)\right] \quad (292)$$

$$c^{\delta}(\zeta,t) = \begin{cases} c_{\delta} H_{\delta}(\zeta,t) & \text{lorsque } c_{\delta}(t) = c_{\delta} \text{ est constant} \quad (293) \\ \int_0^{\delta} c_{\delta}(\tau) h_{\delta}(\zeta, t-\tau) d\tau & \text{pour } c_{\delta}(t) \text{ quelconque} \quad (294) \\ & [\text{formule valable pour tout } \zeta \neq \delta] \end{cases}$$

$$H_{\delta}(\zeta,t) = H_0(\delta - \zeta, t) \quad (295)$$

$$h_{\delta}(\zeta,t) = h_0(\delta - \zeta, t) \quad (296)$$

Les fonctions H_0 et h_0 sont données ci-après.

Donc d'après les conditions initiale et à la limite δ, l'équation (24) se simplifie et devient:

$$c(\zeta,t) = c^0(\zeta,t) \quad (297)$$

La solution pour la limite à ζ=0 est énoncée ci-dessous :

$$c^0(\zeta,t) = \begin{cases} c_0 H_0(\zeta,t) & \text{lorsque } c_0(t) = c_0 \text{ est constant} \quad (298) \\ \int_0^{\delta} c_0(\tau) h_0(\zeta, t-\tau) d\tau & \text{pour } c_0(t) \text{ quelconque} \quad (299) \\ & [\text{formule valable pour tout } \zeta \neq 0] \end{cases}$$

Avec, pour de petites valeurs de temps :

$$H_0(\zeta,t) = \sum_{k=0}^{\infty} \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{2k\delta + \zeta}{2\sqrt{at}} \right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{2(k+1)\delta - \zeta}{2\sqrt{at}} \right) \right] \quad (300)$$

$$\text{avec } a = \frac{D_e}{R\varepsilon} \quad (301)$$

$$H_0(\zeta,t) \approx \operatorname{erfc}\left(\frac{\zeta}{2\sqrt{at}} \right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{2\delta - \zeta}{2\sqrt{at}} \right) \quad (302)$$

Et :

$$h_0(\zeta,t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} [\eta_c(\zeta + 2k\delta, t)] \quad (303)$$

$$h_0(\zeta,t) \approx \eta_c(\zeta,t) - \eta_c(2\delta - \zeta, t) \quad (304)$$

$$\text{où } \eta_c(\zeta,t) = \frac{\zeta}{2\sqrt{\pi a t^3}} \exp\left(\frac{-\zeta^2}{4at} \right) \quad (305)$$

Avec, pour de grandes valeurs de temps :

$$H_0(\zeta,t) = \left[1 - \frac{\zeta}{\delta} - \frac{2}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} e^{-\frac{at\pi^2 k^2}{\delta^2}} \sin\left(\frac{k\pi\zeta}{\delta} \right) \right] \quad (306)$$

$$h_0(\zeta,t) = \left[\frac{2\pi a \delta^2}{\delta} \sum_{k=1}^{\infty} k e^{-\frac{at\pi^2 k^2}{\delta^2}} \sin\left(\frac{k\pi\zeta}{\delta} \right) \right] \quad (307)$$

Annexe 10 : Rappel sur OPTIPUR

Généralités

Le logiciel OPTIPUR présente différentes unités. Le schéma ci-dessous présente un circuit qu'il est possible de réaliser à l'aide d'OPTIPUR (Figure 137).

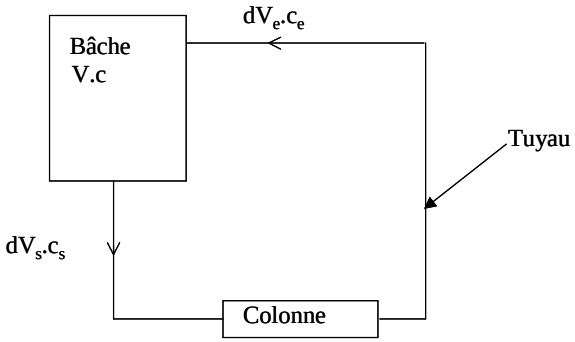


Figure 137 : Schéma représentant un exemple de circuit réalisable avec le logiciel OPTIPUR

Ce circuit présente trois éléments qui vont être décrits par la suite.

- La bâche

Le premier est la bâche. Celle-ci correspond à un réservoir. Des mélanges et des dilutions peuvent y être effectués. La bâche possède un certain volume et une certaine concentration au départ. Il s'agit d'un réacteur ouvert qui fonctionne en régime continu. En effet, un volume d'une certaine concentration entre dans la bâche et un volume d'une certaine concentration en sort.

Afin d'estimer la concentration en fonction du temps dans la bâche, la concentration est définie :

$$c_b^t = \frac{n_b^t}{V_b^t} \qquad (308)$$

c_b^t : concentration totale dans la bâche en fonction du temps en mol.m^{-3}

n_b^t : quantité de matière totale dans la bâche en fonction du temps en mol

V_b^t : volume total dans la bâche en fonction du temps en m^3

Le volume total est défini par :

$$\int_{t=0}^{t} \frac{dV_b^t}{dt} dt = \int_0^t \frac{dV_e^t}{dt} dt - \int_0^t \frac{dV_s^t}{dt} dt \qquad (309)$$

V_e^t : volume qui entre dans la bâche en fonction du temps en m^3

V_s^t : volume qui sort de la bâche en fonction du temps en m^3

Après intégration, l'équation devient :

$$V_b^t - V_b^0 = \left(V_e^t - V_e^0\right) - \left(V_s^t - V_s^0\right) \qquad (310)$$

A t=0, les volumes d'entrée et de sortie sont considérés comme nuls donc :

$$V_b^t - V_b^0 = V_e^t - V_s^t \qquad (311)$$

La quantité de matière totale est définie de la même manière que le volume par :

$$n_b^t = c_b^0 V_b^0 + c_e^t V_e^t - c_s^t V_s^t \qquad (312)$$

c_e^t : concentration en entrée dans la bâche en fonction du temps en mol.m^{-3}

c_s^t : concentration en sortie de bâche en fonction du temps en mol.m^{-3}

Les équations qui expriment la quantité de matière totale et celle du volume total sont combinées pour obtenir l'expression de la concentration totale :

$$c_b^t = \frac{n_b^t}{V_b^t} = \frac{c_b^0 V_b^0 + c_e^t V_e^t - c_s^t V_s^t}{V_b^0 + V_e^t - V_s^t} \quad (313)$$

- Les tuyaux

Un tuyau est caractérisé par le flux qui le traverse. Le flux correspond à une quantité de matière par unité de temps et de surface. Lorsque le transport est de type convectif, le flux se définit à l'aide de l'équation suivante :

$$\vec{J} = c\vec{U} \quad (314)$$

J : Flux en mol.m^{-2}.s^{-1}

c : Concentration en mol.m^{-3}

U : vitesse en m.s^{-1}

Le flux peut être schématisé comme un front de concentration qui avance selon une certaine vitesse dans le tuyau. La vitesse est obtenue en présentant les différentes positions occupées en fonction du temps :

$$U = \frac{d\zeta}{dt} = \frac{\Delta\zeta}{\Delta t} = \frac{\zeta_2 - \zeta_1}{t_2 - t_1} \quad (315)$$

ζ : longueur en m

t : temps en s

La figure suivante (voir Figure 138) permet de visualiser le front de concentration qui avance. Il présente deux profils de concentration l'un à t_1 et l'autre à t_2.

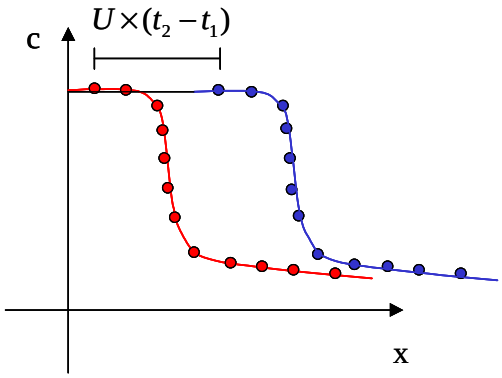


Figure 138 : Schéma représentatif d'un front de concentration (c) en fonction d'une position (x) et d'un temps (t) ayant une vitesse (U) avec en rouge le profil de concentration à t_1 et en bleu à t_2

Annexe 11 : Théorème de Green-Ostrogradski

En analyse vectorielle, le théorème de flux-divergence , aussi appelé le théorème de Green-Ostrogradski est un théorème reliant la divergence d'un champs vectoriel à la valeur de l'intégrale de surface du flux défini par ce champs. Il énonce que le flux d'un vecteur à travers une surface fermée est égal à l'intégrale de la divergence de ce vecteur sur le volume délimité par cette surface. Soit :

$$\iiint_V div\vec{F}dV = \iint_\Sigma \vec{F}.\vec{n}.dS \qquad (316)$$

Annexe 12 : Fiche générale et fiche de lot de la REI type gel Amberlite IRN97H

ROHM AND HAAS | Ion Exchange Resins

PRODUCT DATA SHEET

AMBERLITE™ IRN97 H

Nuclear Grade Strong Acid Cation Resin

AMBERLITE IRN97 H resin is a uniform particle size strongly acidic high capacity gelular polystyrene cation exchanger supplied in the hydrogen form. This resin is Nuclear Grade and processed to the highest purity standards to meet the most stringent requirements of the nuclear power industry.

AMBERLITE IRN97 H resin contains a minimum of 99 % of its exchange sites in the hydrogen form.

The uniform particle size and the absence of fine resin beads results in a lower pressure drop compared to conventional resins.

PHYSICAL CHARACTERISTICS

Physical form	Dark amber translucent spherical beads
Matrix	Polystyrene divinylbenzene copolymer
Functional group	Sulfonic acid
Ionic form as shipped	H^+
Total exchange capacity [2]	≥ 2.15 eq/L (H^+ form)
Moisture holding capacity [1]	45 to 51 % (H^+ form)
Shipping weight	800 g/L
Particle size	
Uniformity coefficient [1]	≤ 1.2
< 0.300 mm [1]	0.1 % max
Whole beads	≥ 98 %
Breaking weight (average)	≥ 350 g/bead
> 200 g/bead	≥ 95 %
Ionic conversion [1]	≥ 99 % H^+

[1] *Contractual value*
[2] *Average value calculated from statistical quality control*

SUGGESTED OPERATING CONDITIONS

Maximum operating temperature	120 °C
Minimum bed depth	800 mm
Service flow rate	8 to 50 BV*/h
Service velocity	60 m/h maximum

** 1 BV (Bed Volume) = 1 m^3 solution per m^3 resin*

© 2008 Rohm and Haas Company | FDS 0573 A – Mar. 08 - I/2

PURITY

The manufacturing process for this resin is controlled to keep inorganic impurities at the lowest possible level. Special treatment procedures are also used to remove traces of soluble organic compounds. These high standards of resin purity will help keep nuclear systems free of contaminants and deposits, and prevent increases in radioactivity levels due to activation of impurities in the reactor core.

Purity	mg/kg dry resin
Al	≤ 50
Cu	≤ 10
Fe	≤ 50
Na	≤ 50

APPLICATIONS

AMBERLITE IRN97 H resin has proved highly effective in the following applications:

Primary water treatment:
Removal of fission products, activated corrosion products, and suspended matter. It is also used to control the pH of the reactor coolant stream by removing the excess ^{7}Lithium.

Radwaste treatment:
Removal of radioactive cations such as ^{137}Cesium from waste streams.

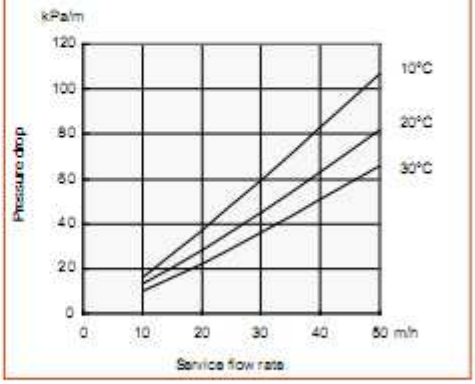
Decontamination:
Removal of cationic radioactive material from spent decontaminating solutions.

Stream generators blowdown purification:
The high capacity of AMBERLITE IRN97 H resin provides a long service cycle in the removal of cationic impurities in the presence of ammonia.

HYDRAULIC CHARACTERISTICS

Pressure drop
The approximate pressure drop for each meter of bed depth of AMBERLITE IRN97 H resin in normal downflow operation at various temperatures and flow rates is shown in the graph below. Pressure drop data are valid at the start of the service run with a clear water.

Figure 1: Pressure Drop



LIMITS OF USE

AMBERLITE IRN97 H resin is suitable for industrial uses. For other specific applications such as pharmaceutical, food processing or potable water applications, it is recommended that all potential users seek advice from Rohm and Haas in order to determine the best resin choice and optimum operating conditions.

All our products are manufactured in ISO 9001 certified facilities.

Rohm and Haas|Ion Exchange Resins • Philadelphia, PA • Tel. (800) RH AMBER • Fax: (215) 409-4534
Rohm and Haas|Ion Exchange Resins • 75579 Paris Cedex 12 • Tel. (33) 1 40 02 50 00 • Fax: 1 43 45 28 19

http://www.amberlite.com

ROHM AND HAAS

AMBERLITE is a trademark of Rohm and Haas Company and its affiliates, Philadelphia, U.S.A.
Ion exchange resins and polymeric adsorbents, as produced, contain by-products resulting from the manufacturing process. The user must determine the extent to which organic by-products must be removed for any particular use and establish techniques to assure that the appropriate level of purity is achieved for that use. The user must ensure compliance with all prudent safety standards and regulatory requirements governing the application. Except where specifically otherwise stated, Rohm and Haas Company does not recommend its ion exchange resins or polymeric adsorbents, as supplied, as being suitable or appropriately pure for any particular use. Consult your Rohm and Haas technical representative for further information. Acidic and basic regenerant solutions are corrosive and should be handled in a manner that will prevent eye and skin contact. Nitric acid and other strong oxidizing agents can cause explosive type reactions when mixed with Ion Exchange resins. Proper design of process equipment to prevent rapid buildup of pressure is necessary if use of an oxidizing agent such as nitric acid is contemplated. Before using strong oxidizing agents in contact with Ion Exchange Resins, consult sources knowledgeable in the handling of these materials.

Rohm and Haas Company makes no warranties either expressed or implied as to the accuracy or appropriateness of these data and expressly excludes any liability upon Rohm and Haas arising out of its use. We recommend that the prospective users determine for themselves the suitability of Rohm and Haas materials and suggestions for any use prior to their adoption. Suggestions for uses of our products or the inclusion of descriptive material from patents and the citation of specific patents in this publication should not be understood as recommending the use of our products in violation of any patent or as permission or license to use any patents of the Rohm and Haas Company and its affiliates. Material Safety Data Sheets outlining the hazards and handling methods for our products are available on request.

© 2008 Rohm and Haas Company | PDS 0873 A – Mar 08 - 3/3

ROHM AND HAAS
ROHM AND HAAS EUROPE SARL
ROUTE DE LA LONGERAIE 7
1110 MORGES SWITZERLAND

ROHM HAAS

Certificate of Analysis

Material # : 10039926
AMBERLITE(TM) IRN97 H Resin/BASE BULK

Note: This certificate was generated for a batch

Customer Information

Customer Name :
Customer Product Code :
Customer Product Name :

Batch Number	:	0004976215	
Shipping Units	:		
Net Weight	:	0.0	
Manufacturing Date	:	03.02.2009	(dd.mm.yyyy)
Expiration Date	:	08.02.2012	(dd.mm.yyyy)

Test	Unit	Lower Limit	Upper Limit	Value
WHOLE BEADS	%	0	999999	100
PERFECT BEADS	%	95	999999	99
MOISTURE HOLD CONT. (H)	%	45,0	51,0	49,0
VOLUME TOT CAPACITY (H)	eq/l	2,00	999999,00	2,24
DELIVERED FORM (H)	%	99	999999	100
NONE ON 1.410 MM	-	-	-	Pass
% > 0.850 MM	%	0,0	5,0	0,0
% < 0.300 MM	%	0,0	0,1	0,0
HARMONIC MEAN SIZE	mm	0,475	0,575	0,523
UNIFORMITY COEFFICIENT	Number	0,00	1,20	1,07
SODIUM CONTENT ON DRY	ppm	0	50	7
IRON CONTENT ON DRY	ppm	0	50	3
COPPER CONTENT ON DRY	ppm	0	10	< 5
CALCIUM (DRY BASIS)	mg/kg	0	50	11
MAGNESIUM (DRY BASIS)	mg/kg	0	50	< 2
ALUMINIUM CONTENT ON DRY	ppm	0	50	< 50
HEAVY METALS AS PB,(DRY BASIS)	mg/kg	0	10	< 10

Analytical results on this certificate conform to documented test plans.
Thank you for purchasing Rohm and Haas products. Should you have any questions, please contact your local Customer Service Representative.

*** End ***

Annexe 13 : Fiche générale et de lot de la REI type gel Amberlite IRN99H

ROHM AND HAAS | Ion Exchange Resins

PRODUCT DATA SHEET

AMBERLITE™ IRN99

Nuclear Grade High Capacity Strong Acid Cation Resin

AMBERLITE IRN99 resin is a nuclear grade, gel type, strong acid cation exchange resin with a combination of very high capacity and oxidative stability that enables a completely new level of performance in nuclear power applications. It is sold in the fully regenerated Hydrogen form and intended for use in *non-regenerable* single bed or mixed bed nuclear systems which demand the ultimate in effluent purity, operating capacity, and resin life. The particle size of Amberlite IRN99 resin is specifically designed to give an optimized balance of pressure drop, exchange kinetics, and resistance to separation from the anion exchange resin, Amberlite IRN78 resin, when used in a mixed bed.

In BWR condensate polishing, Amberlite IRN99 resin can help to achieve the lowest possible reactor water sulfate levels. The exceptionally high DVB crosslinker level of Amberlite IRN99 resin gives it the best oxidative stability of any gel cation resin available, thus minimizing the release of sulfonic acid leachables. Also Amberlite IRN99 resin is made at a particle size which reduces the chance of creating a separated cation resin layer at the bottom on the mixed bed service vessel.

The very high total capacity of Amberlite IRN99 resin, typically **2.5 eq/L**, delivers another important benefit, not only in BWR condensate polishing, but also in other nuclear applications such as PWR steam generator blowdown treatment, PWR primary system CVCS resin beds, and even radioactive waste demineralizers. The high total cation exchange capacity can produce a 15 to 30% increase in operating throughput. Since the nuclear grade resins from all these applications are generally disposed of as rad waste, high capacity and long resin bed life are critical to minimizing rad waste disposal cost and volume. For most users, rad waste disposal cost will often exceed resin purchase cost, so high resin capacity directly translates into savings in these non-regenerable nuclear applications. Furthermore, longer bed life means fewer bed change-outs, less work, less resin handling, and less chance for radiation exposure

PHYSICAL CHARACTERISTICS

Physical form	Dark amber translucent spherical beads
Matrix	Polystyrene divinylbenzene copolymer
Functional group	Sulfonic acid
Conversion to H^+ form	≥ 99 %
Total exchange capacity	≥ 2.40 eq/L (H^+ form)
Moisture holding capacity	37 to 43 % (H^+ form)
Shipping weight	52.4 lb/ft³ (840 g/L)
Particle size	
Uniformity coefficient	≤ 1.2
Through 50 mesh (0.300 mm)	0.1 % max
Friability average	≥ 350 g/bead
> 200 g/bead	≥ 95 %
Na	50 mg/kg dry maximum
Al	50 mg/kg dry maximum
Fe	50 mg/kg dry maximum
Cu	10 mg/kg dry maximum
Heavy Metals as Pb	10 mg/kg dry maximum

SUGGESTED OPERATING CONDITIONS

Maximum operating temperature	60 to 140 °F (15 to 60°C)
Minimum bed depth	96 inches
Service flow rate for condensate polishing (LV)	50 gpm/ft²
Service flow rate for other applications (SV)	1 to 6 gpm/ft³ (8 to 50 BV/h)

© 2008 Rohm and Haas Company | IS-623803 – Feb. 08 - 1/2

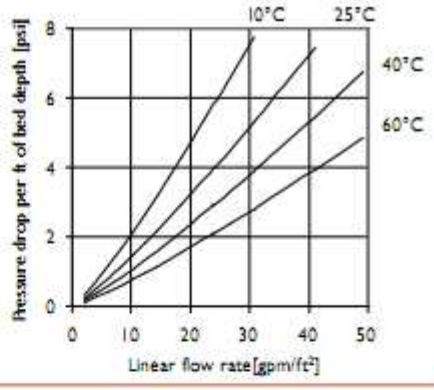
HYDRAULIC CHARACTERISTICS

The figure shows the pressure drop data for AMBERLITE IRN99 resin as a single component resin, as a function of service flow rate and water temperature. Pressure drop data are for clean, dassified beds which have not accumulated solids during the service run. If the bed accumulates solids, the pressure drop would increase. The pressure drop of a mixed bed can be approximated by summing the component pressure drops.

LIMITS OF USE

AMBERLITE IRN99 resin is suitable for industrial uses. For other specific applications such as pharmaceutical, food processing or potable water applications, it is recommended that all potential users seek advice from Rohm and Haas in order to determine the best resin choice and optimum operating conditions.

Figure 1: Pressure Drop



All our products are manufactured in ISO 9001 certified facilities.

Rohm and Haas|Ion Exchange Resins • Philadelphia,PA • Tel. (800) RH AMBER • Fax: (215) 409-4534
Rohm and Haas|Ion Exchange Resins • 75579 Paris Cedex 12 • Tel. (33) 1 40 02 50 00 • Fax : 1 43 45 28 19

http://www.amberlite.com

ROHM AND HAAS

AMBERLITE is a trademark of Rohm and Haas Company and its affiliates, Philadelphia, USA.
Ion exchange resins and polymeric adsorbents, as produced, contain by-products resulting from the manufacturing process. The user must determine the extent to which organic by-products must be removed for any particular use and establish techniques to assure that the appropriate level of purity is achieved for that use. The user must ensure compliance with all prudent safety standards and regulatory requirements governing the application. Except where specifically otherwise stated, Rohm and Haas Company does not recommend its ion exchange resins or polymeric adsorbents, as supplied, as being suitable or appropriately pure for any particular use. Consult your Rohm and Haas technical representative for further information. Acidic and basic regenerant solutions are corrosive and should be handled in a manner that will prevent eye and skin contact. Nitric acid and other strong oxidizing agents can cause explosive type reactions when mixed with Ion Exchange resins. Proper design of process equipment to prevent rapid buildup of pressure is necessary if use of an oxidizing agent such as nitric acid is contemplated. Before using strong oxidizing agents in contact with Ion Exchange Resins, consult sources knowledgeable in the handling of these materials.

Rohm and Haas Company makes no warranties either expressed or implied as to the accuracy or appropriateness of these data and expressly excludes any liability upon Rohm and Haas arising out of its use. We recommend that the prospective users determine for themselves the suitability of Rohm and Haas materials and suggestions for any use prior to their adoption. Suggestions for uses of our products or the inclusion of descriptive material from patents and the citation of specific patents in this publication should not be understood as recommending the use of our products in violation of any patent or as permission or license to use any patents of the Rohm and Haas Company and its affiliates. Material Safety Data Sheets outlining the hazards and handling methods for our products are available on request.

© 2008 Rohm and Haas Company | IS-62360S – Feb. 08 - 2/2

ROHM AND HAAS
ROHM AND HAAS EUROPE SARL
ROUTE DE LA LONGERAIE 7
1110 MORGES SWITZERLAND

ROHM HAAS

Certificate of Analysis

Material # : 10038876
AMBERLITE(TM) IRN99/BASE BULK

Note: This certificate was generated for a batch

Customer Information

Customer Name :
Customer Product Code :
Customer Product Name :

Batch Number	:	0004985640
Shipping Units	:	
Net Weight	:	0.0
Manufacturing Date	:	05.02.2009 (dd.mm.yyyy)
Expiration Date	:	10.02.2012 (dd.mm.yyyy)

Test	Unit	Lower Limit	Upper Limit	Value
PERFECT BEADS	%	95	999999	98
WHOLE BEADS	%	98	999999	99
VOLUME TOT CAPACITY (H)	eq/l	2,40	999999,00	2,64
MOISTURE HOLD CONT. (H)	%	37,0	43,0	38,8
DELIVERED FORM (H)	%	99	999999	100
NONE ON 1.410 MM	-	-	-	Pass
% > 0.850 MM	%	0,0	0,5	0,0
% < 0.425 MM	%	0,0	100,0	0,5
% < 0.300 MM	%	0,0	0,1	0,1
HARMONIC MEAN SIZE	mm	0,500	0,550	0,510
UNIFORMITY COEFFICIENT	Number	0,00	1,20	1,07
CHATILLON TEST	g	350	999999	714
BREAK.WEIGHT STD: % >200G	%	95	999999	100
SODIUM CONTENT ON DRY	ppm	0	50	8
IRON CONTENT ON DRY	ppm	0	50	< 5
COPPER CONTENT ON DRY	ppm	0	10	< 5
CALCIUM CONTENT ON DRY	ppm	0	50	15
MAGNESIUM (DRY BASIS)	ppm	0	50	2
ALUMINIUM CONTENT ON DRY	ppm	0	50	< 50
HEAVY METALS AS PB,(DRY BASIS)	mg/kg	0	10	< 10

Annexe 14 : Construction du profil d'exactitude [Mabrouk, 2012]

Pour construire le profil d'exactitude, il faut établir le taux de récupération qui correspond à :

$$\text{Taux de récupération} = \frac{\bar{Z}}{X} \quad (317)$$

$\bar{Z}$: valeur moyenne de concentration trouvée

X : valeur de référence acceptée

- Les limites de tolérance :
Pour construire le profil d'exactitude, il faut ensuite calculer la limite de tolérance basse qui s'exprime :

$$\text{Limites de tolérance basse} = \bar{Z} - K_S.S_R \quad (318)$$

et la limite de tolérance basse relative :

$$\text{Limites de tolérance basse relative} = \frac{\bar{Z} - K_S.S_R}{X} \times 100 \quad (319)$$

K_S : facteur de couverture de l'intervalle de tolérance

S_R : écart-type de l'intervalle de tolérance

Pour calculer la limite de tolérance basse, l'écart-type de fidélité intermédiaire doit être calculé puis le facteur d'élargissement.

- Ecart-type de fidélité intermédiaire :
Pour calculer la limite de tolérance basse, il faut d'abord calculer l'écart-type de fidélité intermédiaire qui s'exprime :

$$S_R{}^2 = S_r{}^2 + S_L{}^2 \quad (320)$$

S_r : écart-type correspond à la fidélité intra-jour (répétabilité)

S_L : écart-type correspond à la fidélité inter-jour (reproductibilité)

La répétabilité s'exprime :

$$S_r{}^2 = \frac{SCE_{\text{intra jour}}}{\text{p(n -1)}} \quad (321)$$

$SCE_{\text{intra-jour}}$: somme des carrés des écarts-types intra-jour (répétabilité)

p : nombre de jours

n : nombre de répétition par jour

La reproductibilité s'exprime :

$$S_L{}^2 = \frac{1}{n}\left(\frac{SCE_{\text{inter jour}}}{\text{(p -1)}} - S_r{}^2\right) \quad (322)$$

$SCE_{\text{inter-jour}}$: somme des carrés des écarts-types inter-jour (reproductibilité)

avec :

$$SCE_{\text{inter-jour}} = SCE_{total} - SCE_{\text{intra-jour}} \quad (323)$$

- Le facteur d'élargissement :
Le facteur d'élargissement doit aussi être calculé pour exprimer la limite de tolérance basse. Il s'exprime :

$$K_S = t.C \quad (324)$$

t : facteur de Student

C : fonction de la probabilité attendue de l'intervalle de tolérance

Le facteur de Student est établi en fonction du degré de liberté qui s'exprime :

$$ddl = \frac{(H+1)^2}{\frac{\left(H+\frac{1}{n}\right)^2}{(p-1)} + \frac{1-\frac{1}{n}}{n.p}} \quad (325)$$

avec :

$$H = \frac{S_L{}^2}{S_r{}^2} \quad (326)$$

Et que C s'exprime :

$$C = \left(1 + \frac{1}{npG^2}\right)^{1/2} \quad (327)$$

avec :

$$G^2 = \frac{H+1}{nH+1} \quad (328)$$

Pour la limite de tolérance haute et la limite de tolérance haute relative, les mêmes calculs seront réalisés.

Annexe 15 : Comparaison des droites d'étalonnage en milieu primaire et eau en présence d'acide chlorhydrique [Bardot, 1995]

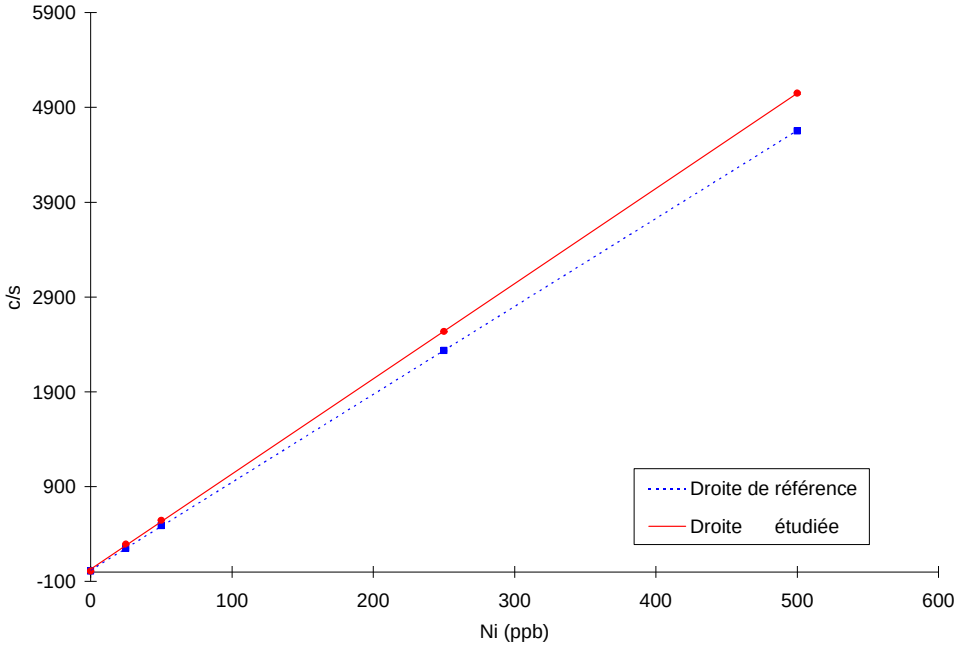


Figure 139 : Comparaison des droites d'étalonnage : — de référence correspondant au milieu primaire ; et ··· étudiée correspondant au milieu eau

Milieu de référence : Milieu primaire (2000 ppm de bore)

Milieu étudié : eau

APPAREIL : AES **TECHNIQUE :** ICP-AES

Date : 25/07/2011 **TRI :** LMC **Li :**

TABLEAU DES MESURES

Unité de conc. des étalons : c/s

DROITE N°1 : Milieu primaire (2000 ppm de bore)

étalons c/s	Mesure n°1	Mesure n°2	Mesure n°3	Mesure n°4	Mesure n°5	Moyenne	Ecart Type	Variance	ddl
0	9,96	9,22	9,5	8,2	9,84	9,344	0,70248132	4,935E-01	4
25	250	253	253	249	250	251	1,87082869	3,500E+00	4
50	490	489	495	488	487	489,8	3,1144823	9,700E+00	4
250	2330	2340	2340	2330	2340	2336	5,47722558	3,000E+01	4
500	4660,000	4670	4660	4640	4640	4654	13,4164079	1,800E+02	4

DROITE N°2 : eau

étalons c/s	Mesure n°1	Mesure n°2	Mesure n°3	Mesure n°4	Mesure n°5	Moyenne	Ecart Type	Variance	ddl
0	8,74	10,7	7,3	9,61	12,2	9,71	1,8667619	3,485E+00	4
25	291	294	293	292	293	292,6	1,14017543	1,300E+00	4
50	547	548	543	547	545	546	2	4,000E+00	4
250	2540	2540	2540	2540	2530	2538	4,47213595	2,000E+01	4
500	5050,000	5050	5050	5060	5040	5050	7,07106781	5,000E+01	4

CONTROLE DE LA REGRESSION LINEAIRE

DROITE DE REFERENCE		*DROITE ETUDIEE*	
variance moyenne :	4,474E+01	variance moyenne :	1,576E+01
ddl : n1=	20	ddl : n1=	20
variance résiduelle (s_r^2) :	5,58E+05	variance résiduelle (s_r^2) :	1,75E+02
ddl : n2=	23	ddl : n2=	23
$F_{calculé}$=	12479,85	$F_{calculé}$=	11,13
$F_{tabulé}$=	2,09	$F_{tabulé}$=	2,09

COMPARAISON DES EQUATIONS DE DEUX DROITES

DROITE DE REFERENCE		*DROITE ETUDIEE*	
courbe et points bleus		courbe et points rouges	
Equation :	**y = 9,2738 x + 17,8572**	Equation :	**y = 10,0397 x + 30,7136**
Incertitude sur b (ICb1):	409,9381912	Incertitude sur b (ICb2):	7,266862193
Incertitude sur a (ICa1) :	1,631614984	Incertitude sur a (ICa2) :	0,028923193

COMPARAISON A UNE DROITE D'ETALONNAGE CONNUE

DROITE DE REFERENCE

Pente :
Ordonnée :

CONCLUSION

ICa1 + ICa2 > Ia1 - a2I, LES PENTES SONT STATISTIQUEMENT IDENTIQUES

ICb1 + ICb2 > Ib1 - b2I, LES ORDONNEES SONT STATISTIQUEMENT IDENTIQUES

Annexe 16 : Synthèse des calculs pour les mesures correspondant à la valeur cible 25 ppb

niveau 25

concentration moyenne théorique X		25,00			
séries	répétition 1	répétition 2	répétition 3	ni	SCE par jour
série 1	24,50	24,10	24,30	3	0,080000
série 2	24,000	23,500	23,800	3	0,126667
série 3	24,100	23,600	23,300	3	0,326667
série 4	23,600	25,000	24,300	3	0,980000
série 5	25,100	25,200	25,400	3	0,046667

nombre de série p	5
nombre de mesure	15
nombre de répétitions n	3
SCE R intra-jour	1,56000
SCE T (totale)	6,19733
SCE L inter-jour	4,63733
variance de répétabilité Sr^2	0,15600
variance inter-séries SL^2	0,33444
variance de fidélité SR^2	0,49044
fidélité	
concentration moyenne retrouvée z	24,25333
ecart-type répétabilité sr	0,39497
ecart-type inter serie sL	0,57831
ecart-type fidelite sR	0,70032
coefficient de variation de fidélité intermédiaire	2,80%
justesse	
biais%	3,0%
facteurs de couverture de l'intervalle de tolérance	
rapport des variances R	2,14387
coefficient G^2	0,42304
nombre de degré de liberté (ddl)	6,26127
probabilité	95%
t student bas	2,44691
t student haut	2,36462
facteur de couverture Ks	2,42541
ecart type de tolérance SR	0,75348
intervalle de tolerance	
limite intervalle tolerance basse	22,426
limite intervalle tolerance haute	26,081
acceptabilité	15%
limite d'acceptabilité basse	21,250
limite d'acceptabilité haute	28,750
profil exactitude	
récupération %	97,0%
limite de tolérance basse relative	89,7%
limite de tolérance haute relative	104,3%
limite d'acceptabilité basse relative	85%
limite d'acceptabilité haute relative	115%

Annexe 17 : Le calcul des incertitudes, de l'écart-type et de l'intervalle de confiance pour l'inter-comparaison ICP-MS

- Les incertitudes :
Les incertitudes à prendre en compte :
Incertitude sur la solution utilisée pour préparer les étalons ;

Incertitude sur la solution mère CETAMA ;

Toutes les opérations ont été réalisées par pesée pour la préparation des solutions étalons et des solutions diluées dans le cadre des mesures ICP-AES :

Affichage de la balance ;

Répétabilité de la balance ;

Linéarité de la balance ;

Dérive longue durée de la balance ;

→ Incertitude sur la pesée

Tous ces éléments permettent de calculer une incertitude globale U qui représente la somme de tous les facteurs mentionnés ci dessus.

L'expression générique de l'incertitude est :

$$u(m_f) = m_f \sqrt{\sum \left(\frac{u(m_x)}{(m_x)} \right)^2} \qquad (329)$$

$u(m_f)$: écart-type absolu

m_f = masse de l'étalon considéré

L'expression globale de l'incertitude est :

$$U(m_f) = \sqrt{\sum \left(u(m_f)\right)^2} \qquad (330)$$

L'incertitude élargie s'exprime :

$$U = \pm k.U(m_f) \qquad (331)$$

k : facteur d'élargissement

Le facteur d'élargissement est considéré égal à 2 pour un risque d'exclusion de 5 %, soit 95 % de la Gaussienne.

- Les écarts-types :

Les écarts-types sont calculés à partir de l'équation :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \overline{Z}\right)^2}{n}} \qquad (332)$$

σ : écart-type

$\overline{Z}$: valeur moyenne de concentration trouvée

x : valeur trouvée par le laboratoire

Les écarts-types relatifs sont exprimés à partir des écarts types suivant l'équation :

$$c_v = \frac{\sigma}{\overline{Z}} \qquad (333)$$

c_v : écart-type relatif

- L'intervalle de confiance (IC)

L'intervalle de confiance qui accompagnera les concentrations correspondra à l'incertitude élargie maximum obtenue pour l'ICP-AES pour les concentrations mesurées par ICP-AES et à l'incertitude élargie maximum obtenue pour l'ICP-MS pour les concentrations mesurées par ICP-MS.

Annexe 18 : L'essai d'aptitude (En) et la valeur normalisée par rapport à un certain écart (Z score) pour l'inter-comparaison ICP-MS

- L'essai d'aptitude En :

Le critère de performance « En » correspond à l'évaluation des performances d'un outil d'analyse, critère qui pourra être comparé avec celui obtenu pour un autre outil d'analyse.

$$E_n = \frac{|x - X|}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (334)$$

$x - X$: écart à la valeur de référence

x : valeur trouvée par le laboratoire

X : valeur de référence acceptée

U_{lab} : incertitude du laboratoire

U_{ref} : incertitude de référence

L'échelle qualitative suivante permet de connaître l'appréciation en fonction du En obtenu (voir tableau Tableau 19).

Tableau 19 : Présentation de l'appréciation obtenue en fonction de la valeur du critère de performance En

Valeur de En	Appréciation
En< 1	Satisfaisant
En> 1	Non Satisfaisant

- Le Z score :

Le Z score est une mesure normalisée de l'écart à la valeur de référence calculée. En d'autres termes, il est possible d'assimiler cette donnée au biais de l'outil d'analyse.

$$Zscore = \frac{|x - X|}{\sigma} \quad (335)$$

x : valeur trouvée par le laboratoire

X : valeur de référence acceptée

σ : écart type de reproductibilité défini comme un pourcentage de la valeur de référence

La valeur choisie pour σ est une valeur arbitraire fixée à 5 % utilisée par le CEA dans le calcul du Z Score.

Tableau 20 : Présentation des calculs réalisés pour obtenir l'écart-type, l'intervalle de confiance, En et Z score dans le cadre de l'inter-comparaison de l'ICP-AES et de l'ICP-MS

		Dilution 10	Dilution 2
ICP-AES	Etalonnage 1	80,8	399
	Etalonnage 2	80,7	397
	Etalonnage 3	81,2	399
	Moyenne	80,9	398,33
	Valeur vraie	80,4	402,00
	Ecart	-0,5	3,7
	%	-0,6	0,9
	Ecart type = incertitude rep	0,26	1,15
	Incertitude préparation %	3,266288349	3,266279253
	Uc incertitude composée %	3,3	3,4
	UC Incertitude élagie à 2 sigma %	6,6	6,8
	Concentration ech mesurée moyen ppb	809	797
	Concentration certifiée ppb	804	804
	Résultats ppb	809	797
		54	54
	En	0,08	0,12
	Z score	0,12	0,18

		Dilution 20	Dilution 100
ICP-MS	Moyenne	39,2	8,18
	Valeur vraie	40,2	8,0
	Ecart	1,0	-0,1
	Ecart-type = incertitude rep	2,4	-1,8
	UC Incertitude élagie à 2 sigma %	9,2	8,39
	Résultats ppb	785	818
		72	69
	En	0,24	0,18
	Z score	0,48	0,35

Annexe 20 : Résumé des résulats expérimentaux autour MTC

Les tableaux suivants résument les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse. Ces travaux n'ont pas tous été présentés sous forme de figure. De plus, certaines expériences n'ont pu être détaillées dans le cadre de ce manuscrit seulement les plus pertinentes.

Tableau 21: Valeurs des MTC du Nickel obtenues expérimentalement pour l'étude paramétrique sur l'IRN97H (incertitude 10 %)

Paramètres testés	Valeurs	k_{Ni} x 10^4 (m/s)			
		Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3	Colonne 4
Vitesse de filtre x 10^{-2} ($m.s^{-1}$)	1,66	1,03	1,03	1,05	1,04
	1,13	0,87	0,88		
	0,66	0,65	0,66		
	0,37	0,46	0,48	0,57	0,53
Concentration en entrée (ppm)	3,8	0,76	0,79		
	5,6	0,78	0,81		
	8,9	0,85	0,87		
	13,5	0,82	0,83	0,83	0,80
Hauteur de colonne croissante (cm)	2,2	1,03			
	4,4	0,97	0,98	0,98	
	6,4	0,94			
	8,9	0,88			
	11,2	0,81			
	13	0,81			
Colonne en série (cm)	8,8	0,95			
	13,2	0,93			

Tableau 22: Valeurs des MTC du Nickel obtenues expérimentalement pour l'étude paramétrique sur l'IRN99H (incertitude 10 %)

Paramètres testés	Valeurs	k_{Ni} x 10^4 (m/s)		
		Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3
Vitesse de filtre x 10^{-2} ($m.s^{-1}$)	0,38	0,53	0,48	0,49
	0,66	0,73	0,67	0,68
	1,13	0,94	0,87	0,88
	1,7	1,06	1,04	1,05
Concentration en entrée (ppm)	4,6	0,90	0,87	0,97
	8,7	0,91	0,93	0,88
	13,1	0,91	0,90	0,91
	17,2	0,91	0,88	0,89
Hauteur de colonne croissante (cm)	4,3	0,88		
	8,6	0,73		

Tableau 23: Valeurs des MTC du Césium obtenues expérimentalement pour l'étude paramétrique sur l'IRN97H (incertitude 10 %)

Paramètres testés	Valeurs	k_{Ni} x 10^4 (m/s)		
		Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3
Vitesse de filtre x 10^{-2} ($m.s^{-1}$)	1,71	1,5	1,58	1,46
	1,22	1,38	1,33	1,26
	0,73	0,99	0,99	0,96
	0,48	0,82	0,75	0,74
Concentration en entrée (ppb)	36	1,32	1,24	1,24
	44	1,29	1,27	1,26
	59	1,30	1,29	1,24
	73	1,28	1,25	1,25
Hauteur de colonne croissante (cm)	4,7	1,28		
	8,9	1,11		

Tableau 24: Valeurs des MTC du Nickel et du Césium obtenues expérimentalement pour l'échange multi-composant sur l'IRN97H (incertitude 10 %)

Concentration en entrée		k_{Ni} x 10^4 (m/s)			k_{Cs} x 10^4 (m/s)		
$[Ni]_{entrée}$ (ppm)	$[Cs]_{entrée}$ (ppm)	Colonne 1	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3	Colonne 2	Colonne 3
22		0,94	0,93	0,95			
	4	1,42	1,43	1,46			
	23	1,42	1,43	1,46			
	41	1,41	1,41	1,45			
22	6	0,93	0,94	0,95	1,54	1,60	1,65
23	23	0,92	0,92	0,90	1,46	1,49	1,58
22	47	0,90	0,94	0,89	1,56	1,53	1,57

Tableau 25: Valeurs des MTC du Nickel en fonction de la température (incertitude 10 %)

Paramètre testé	Valeurs	k_{Ni} x 10^4 (m/s)			
		Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3	Colonne 4
Température (°C)	10	0,70	0,71	0,70	
	15	0,77	0,81	0,69	0,71
	16	0,88			
	22	0,94	0,93	0,95	
	25	0,97	0,98	0,98	
	35	1,10	1,10	1,13	
	40	1,20	1,18	1,23	
	45	1,24	1,24	1,32	
	60	1,51	1,45	1,38	

Tableau 26: Valeurs des MTC du Nickel obtenues expérimentalement pour le plan d'expérience (H1=4,6 cm et H2=8,5 cm ; C1=4,33 ppm et C2=18 ppm ; V1=6,62. 10^{-3} $m.s^{-1}$ et V2=1,69.10^{-2} $m.s^{-1}$) sur l'IRN97H (incertitude 10 %)

	k_{Ni} x 10^4 (m/s)	
	H1	H2
C1V1	0,68	0,57

C2V1	0,69	0,61
C1V2	1,07	0,96
C2V2	1,01	0,96

Tableau 27: Valeurs des MTC du Nickel obtenues expérimentalement pour le plan d'expérience (H1= 4,3 cm et H2=8,6 cm ; C1=9,7 ppm et C2=26,2 ppm ; V1=6,47.10^{-3} m.s^{-1} et V2=1,74.10^{-2}.m.s^{-1}) sur l'IRN99H (incertitude 10 %)

	k_{Ni} x 10^4 (m/s)	
	H1	H2
C1V1	0,74	0,57
C2V1	0,71	0,50
C1V2	1,24	1,02
C2V2	1,17	0,98

Annexe 21 : Fichier d'entrée OPTIPUR du cas de référence envoyé au server

```
<?xml version="1.0" encoding="utf-8" standalone="yes"?>
<optipur version="2.0.6" simulation_id="-1">
    <doc/>
    <system>
        <numerics>
            <transport precision="1e-008" crank="0.5" courant="5" centering="0"/>
            <chemistry precision="1e-008" maxit="1000"/>
            <coupling precision="1e-006" maxit="20"/>
        </numerics>
        <timestep>
            <start unit="min" value="0"/>
            <maximum unit="min" value="0"/>
        </timestep>
        <database name="C:\Documents and Settings\amabrouk\Bureau\Simulations\databases"/>
        <output fps="200" sql="C:\Documents and Settings\amabrouk\Bureau\Simulations\simulation_3\optipur.db" name="C:/Documents and Settings/amabrouk/Bureau/Simulations/simulation_3/optipur.res"/>
        <protected isfrozen="1"/>
    </system>
    <objects>
        <object type="inlet" name="Inlet" chemistry="Chemistry">
            <geometry width="60" pin_x="0" pin_y="0" begin_x="-835" begin_y="-916" end_x="-835" end_y="-916"/>
            <graphic color_r="0" color_b="255" color_g="0" penwidth="1"/>
            <next name="Colonne"/>
            <events-list selected="1">
                <event type="2" selected="1">
                    <time unit="s" value="0"/>
                    <chem-unit name="Chemistry"/>
                    <flow unit="cm3/min" value="120"/>
                </event>
            </events-list>
            <flow-out unit="cm3/min" value="120"/>
        </object>
        <object type="column" name="Colonne" chemistry="Pure water">
            <geometry width="100" pin_x="0" pin_y="0" begin_x="-835" begin_y="-916" end_x="-613" end_y="-916"/>
            <graphic color_r="255" color_b="0" color_g="170" penwidth="1"/>
            <previous name="Inlet"/>
            <dimension length="0.044" nodes="50" diameter="0.015"/>
            <property diffusion="1e-009" porosity="0.35" dispersivity="0.001"/>
            <DP_chemistries>
                <DP_chemistry percentage="100" beadDiam="0.000523" porosity="0.35" chemistry="Resin_IRN97" massTransf="8.88e-005"/>
                <DP_chemistry percentage="0" beadDiam="0" porosity="1" massTransf="0"/>
            </DP_chemistries>
            <double_porosity flag_dp="0" flag_ed="0" flag_chem2="0"/>
        </object>
    </objects>
    <chemistries>
        <chemistry name="Pure water">
            <description/>
            <parameter unit="C" value="25" name="temperature"/>
            <parameter species="" selected="0" name="balance"/>
            <parameter value="7" selected="0" name="pH"/>
            <parameter unit="mV" value="1" selected="0" name="Eh"/>
            <parameter value="1" selected="0" name="pe"/>
            <species ct="tot" unit="mol/L" type="" value="0" selected="1" context="" name="H[+]"/>
        </chemistry>
        <chemistry name="Chemistry">
            <description/>
            <parameter unit="C" value="25" name="temperature"/>
            <parameter species="H[+]" selected="1" name="balance"/>
            <parameter value="7" selected="0" name="pH"/>
            <parameter unit="mV" value="1" selected="0" name="Eh"/>
            <parameter value="1" selected="0" name="pe"/>
            <species ct="tot" unit="mol/L" type="" value="0" selected="1" context="" name="H[+]"/>
            <species ct="tot" unit="g/L" type="basis-components" value="11.436" selected="1" context="" name="B(OH)3(aq)"/>
            <species ct="tot" unit="mg/L" type="basis-components" value="21.5" selected="1" context="" name="Ni[24]"/>
        </chemistry>
        <chemistry name="Resin_IRN97">
            <description/>
            <parameter unit="C" value="25" name="temperature"/>
            <parameter species="" selected="0" name="balance"/>
            <parameter value="7" selected="0" name="pH"/>
            <parameter unit="mV" value="1" selected="0" name="Eh"/>
            <parameter value="1" selected="0" name="pe"/>
            <species ct="tot" unit="mol/L" type="" value="0" selected="1" context="" name="H[+]"/>
            <resin selected="1" name="IRN97H"/>
```

Annexe 22 : Définition de la « Common Thermodynamic Database Project » définie pour les REI (« ctdp-resins ») et les espèces chimiques (fichier « ctdp-core »)

```
        IRN97H {
                site IRN97H(H) {
                        exch.cap = 2.25 mol/L
                        law = vanselow
                        content = 1 H2O -1 H[+]
                }
        }
/       IRN97H(CoII) {
                composition = 2 IRN97H(H) ,  1 Co[2+] ,  -2 H[+]
                logK = 1.12(0), 1.12(25), 1.12(60), 1.12(100), 1.12(150), 1.12(200), 1.12(250), 1.12(300)
}
        IRN97H(Li) {
                composition = 1 IRN97H(H) ,  1 Li[+] ,  -1 H[+]
                logK = -0.02(0), -0.02(25), -0.02(60), -0.02(100), -0.02(150), -0.02(200), -0.02(250), -0.02(300)
}
        IRN97H(Cs) {
                composition = 1 IRN97H(H) ,  1 Cs[+] ,  -1 H[+]
                logK = 0.51(0), 0.51(25), 0.51(60), 0.51(100), 0.51(150), 0.51(200), 0.51(250), 0.51(300)
}
        IRN97H(NiII) {
                composition = 2 IRN97H(H) ,  1 Ni[2+] ,  -2 H[+]
                logK = 1.17(0), 1.17(25), 1.17(60), 1.17(100), 1.17(150), 1.17(200), 1.17(250), 1.17(300)
}
        IRN99(NiII) {
                composition =  2 IRN99(H) ,  1 Ni[2+] ,  -2 H[+]
                logK = 1.17(0), 1.17(25), 1.17(60), 1.17(100), 1.17(150), 1.17(200), 1.17(250), 1.17(300)
}
}
```

Figure 140 : Capture d'écran du fichier « ctdp-resins » représentant la CE, la loi utilisée pour représenter la constante de sélectivité et les espèces ainsi que leur constante de sélectivité respective vis-à-vis d'une REI chargée en proton.

```
        Ni[2+] {
                moleweight = 58.69 g/mol
                radius = 3e-10
                element = Ni
        }
```

Figure 141 : Capture d'écran du fichier « ctdp-core » pour l'espèce nickel accompagné de sa masse molaire et du rayon atomique

Liste des publications, poster et présentations orales

Publications :

Aurélie Mabrouk, Vincent Lagneau, Caroline de Dieuleveult, Martin Bachet, Hélène Schneider et Christophe Coquelet. Traitement des eaux de centrale nucléaire au moyen de résines échangeuses d'ions. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 2011, Numéro 101, SFGP, Paris, France.

Aurélie Mabrouk, Vincent Lagneau, Caroline De Dieuleveult, Martin Bachet, Hélène Schneider et Christophe Coquelet. Experiments and Modeling of Ion Exchange Resins for Nuclear Power Plants. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2012, Article : 27, Volume : 63, Issue : 6, Pages : 130 à 134.

Poster :

Aurélie Mabrouk, Vincent Lagneau, Christophe Coquelet et Hélène Schneider. Treatment of water in nuclear power plants with ion exchange resins: experimental study using mass transfer coefficients. Symposium Marie Skłodowska-Curie, 2011, Varsovie - Pologne.

Présentations orales :

Aurélie Mabrouk, Vincent Lagneau, Caroline de Dieuleveult, Martin Bachet, Hélène Schneider et Christophe Coquelet. Traitement des eaux de centrale nucléaire aux moyens de résines échangeuses d'ions. SFGP, 2011, Lille - France.

Aurélie Mabrouk, Vincent Lagneau, Caroline de Dieuleveult, Martin Bachet, Hélène Schneider et Christophe Coquelet. Experiments and modeling of ion exchange resins for nuclear power plants. ICNE, 2012, Madrid -Espagne.

Bibliographie

AFNOR. (1999). NF XP T90-210, Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence.

AFNOR. (2010). NF V 03-110, Protocole de caractérisation en vue de la validation d'une méthode d'analyse quantitative par construction du profil d'exactitude.

Andriamirado, L. et al (2007). Water treatment handbook. Volume 1. Pages : 785.

ASTM. (1982). Standard Test Methods for Physical and Chemical Properties of Particulate Ion-Exchange Resins. Référence : D2187-82.

ASTM. (2004). Standard Practice for Evaluating Kinetic Behavior of Ion Exchange Resins. Référence : D6302-98.

Audiard, J (2002). Document de justification des spéciations chimiques des centrales REP. Rapport EDF/code : D5710/RCE/2002/0011199/00. Saint-Denis. Pages : 76.

Ball, M. et Harries R.R. (1988). Resins for High-Purity Water Production. Journal of Chemical Techniques and Biotechnologies. Volume : 45. Pages : 97 à 107.

Bardot, T. (1995). Compaeta 2. 0 (Comparaison de droites d'étalonnage).

Bellue, G. et Pajault, F. (2008). Note de recommandations - Exploitation des déminéraliseurs des centrales REP. Rapport EDF/code : EDEAPC070378. Saint Denis. Pages : 67.

Bonner, O.D. et Smith, L.L. (1957). A Selectivity Scale for Some Divalent Cations on Dowex 50. Journal of Physical Chemistry. Volume : 61. Issue : 3. Pages : 326 à 329.

Bouhnik-Le Coz, M., Petitjean, P., Serrat, E. et Gruau, G. (2001). Validation d'un Protocole Permettant le Dosage Simultané des Cations Majeurs et Traces dans les Eaux Douces Naturelles par ICP-MS. Cahier Techniques de Géosciences de Rennes. Numéro : 1. Pages : 77.

Bousher, A. (1995). Unidentate complexes involving borates. Journal of Coordination Chemistry. Volume : 34. Pages : 1 à 11.

Boyd, G.E., Schubert, J. et Adamson, A.W. (1947). The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. I. Ion-exchange Equilibria. Journal of the American Chemical Society. Volume : 69. Issue : 11. Pages : 2818-2829.

Carrer, P. (2008). Etude de la rétention des radionucléides par les résines échangeuses d'ions. Rapport de stage EDF. Moret sur Loing. Pages :47

Castelier, E. et Lagneau, V. (1999). Catalogue des solutions analytiques pour l'équation de la diffusion avec ou sans décroissance radioactive à une dimension. N.T. SESD 99-42.

Chartier, F. et Granier, G. (2010). Rapport du CEA : DEN / MAR / DRCP / CETAMA / DO 12 : Synthèse du circuit Eqrain 14.

Chowdiah, V.N. et Foutch, G.L. et Lee, G.C. (2003). Binary liquid-phase mass transport in mixed-bed ion exchange at low solute concentration. Industrial & Engineering Chemistry Research. Volume : 42. Issue : 7. Pages : 1485 à 1494.

Coeuret, F. et Storck, A. (1984). Elément de génie électrochimique. Edition Lavoisier. Paris. Pages: 402.

Combescure, M. et Fages A. et Niezborala C. et Vaur M. (2002). L'eau utltrapure - obtention et applications. Office International de l'Eau. Service National d'Information et de Documentation sur l'Eau (SNIDE). Pages : 17.

Cussler, E.L. (2007). Diffsuion Mass Transfer in Fluid Systems. Cambridge University Press. Cambridge. Pages : 631.

de Dardel, F (1998). Echange d'ion/Principe de base. Techniques de l'ingénieur/code : J 2 783. Pages : 17.

de Dieuleveult, C., Bachet, M. et Lagneau, V. (en préparation). OPTIPUR: A new graphical tool to optimize the management of ultra-pure water systems with a focus on ion exchange kinetics.

Defives, D. et Rojey, A. (1976). Transfert de matière/Efficacité des opérations de séparation du génie chimique. Edition Technip. Pages : 17 à 19.

Delaunay, S. (2010). Réactivité de la magnétite dans les conditions représentatives du circuit secondaire des réacteurs à eau sous pression. Mémoire de thèse de l'Université Pierre et Marie Curie. Pages : 225.

Delaunay, S. (2007). "Exploitation des données de centrale en vue d'évaluer les risques de corrosion des tubes de générateurs de vapeur de centrales à réacteur à eau sous pression", Rapport de stage EDF. Pages : .

de Marsily, G. (1981). Hydrogéologie quantitative. Collection Sciences de la terre. Ed : Masson. Paris

de Windt, L. et van der Lee, J. et Schmidt J-M. (2005). Modélisation en géochimie des eaux. Concept et application en environnement. Ref : AF6530

Divekar, S.V. et Foutch, G.L. et Haub, C.E. (1987). Mixed-Bed Ion Exchange at Concentrations Approaching the dissociation of Water. Temperature Effects. Journal of Industrial Chemistry Res. Volume : 26. Pages : 1906 à 1909.

Dörfner, K. (1972). Ion exchangers : properties and applications. Ann Arbor Science. Pages : 317.

Dwivedi, P.N. et Upadhyay, S.N. (1977). Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. Volume : 16. Issue : 2. Pages : 157 à 165.

Elain, L. (2004). Contribution à l'optimisation de la purification chimique et radiochimique du fluide primaire des centrales nucléaires à eau sous pression. Mémoire de thèse de l'École Centrale de Paris. Paris. Pages : 247 + annexes.

Erickson, K.L. (1977).Fixed bed ion exchange with differing ionic mobilities and nonlinear equilibrium. Mémoire de thèse de l'université du Texas.

Fisher, S. (1993). Sourcebook on Ion Exchange for Liquid Radwaste Treatment Materials, Systems and Operations. Rapport EPRI TR-103326. Pages :7-1 à 7-10.

Franzreb, M., Höll, W.H. et Sontheimer, H. (1993). Liquid-phase mass transfer in multicomponent ion exchange I. Systems without chemical reactions in the film. Journal of Reactive Polymers. Volume : 21. Issue : 2: Pages : 117 à 133.

Franzreb, M. et Höll, W.H. et Eberle, S.H. (1995). Liquid-Phase Mass Transfer in Multicomponent Ion Exchange. 2. Systems with Irreversible Chemical Reactions in the Film. Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research. Volume : 34. Issue : 8: Pages : 2670 à 2675.

Frish, N.W. et Kunin, R. (1960). Kinetics of Mixed-Bed Deionization : I. Journal of American Engineering Chemical Society. Volume : 6. Issue : 14. Pages : 640 à 647.

Gabriel. J.C. (1999). Suivi des produits de corrosion solubles et insolubles dans les circuits primaires des REP Français. Rapport EDF/ D.5710/R/IMC/1998/005132/00. Pages : 16.

Gilliland, E.R. et Baddour R.F. (1952). The rate of Ion Exchange. 122ième Meeting de l'American Chemical society. Atlantic City.

Gottlieb, M. (2008). Ion exchange Applications of Simulation Technology. Industrial Water Conference. Ref : IWC-08-43. Pages : 11.

Gressier, F. (2008). Étude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression. Mémoire de thèse de l'École des Mines de Paris. Fontainebleau. Pages : 152 + annexes.

Guinard, L. et Moleiro, E. (2005). Nouvelle synthèse sur la contamination des circuits par les produits de corrosion. Rapport EDF/code : ENTERP040302. Villeurbanne. Pages : 92.

Guyon, E. et Hulin, J.P. et Petit, L. (2001). Hydrodynamique physique. CNRS Editions. Paris. Pages : 674.

Handy, B.J. et Green, J.C. (2004). Predicting the Operating Prformance of Condenstate Polishing Plant using a Mathematical Kinetic Model. Journal of Power Plant Chemistry. Volume : 6. Issue : 9. Pages : 517 à 522.

Harries, R.R. et Ray, N.J. (1984). Anion exchange in high flow rate mixed beds. Effluent and water treatment Journal. Voume : 24. Issue : 4.

Harries, R.R. (1986). Ion exchange kinetics in condensate purification. Ultrapure Water Journal. Meeting of the Solvent Extraction and Ion Exchange Group. Bristol.

Harries, R.R. (1990). Ion Exchange Kinetics in Ultra Pure Water Systems. Journal of Chemical Techniques and Biotechnologies. Volume : 51. Pages : 437 à 447.

Helfferich, F. (1962). Ion Exchange. McGraw-Hill. New York. Pages : 624.

Helfferich, F. (1982). Ion Exchange Kinetics - Evolution of a theory. Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange. Kluwer. La Hague. Pages: 157 à 179

Höll, W. (2000). Fundamentals of ion exchange. Pages : 139.

Humborstad Sorland, G. (1997). Diffusion Measurements in Porous Media by Nuclear Magnetic Resonance. Mémoire de doctorat. Pages : 125

Hussey, D.F. (2000). Developpement of a multi-component film diffusion controlled mixed bed ion exchange column- Model applicable to variable influent systems. Memory of PhD. Oklahoma state university. Pages : 174.

Hussey, D.F. et Foutch, G.L. (2004). Ion-Exchange Kinetics for Ultrapure Water. Ion-Exchange and Solvent Extraction - A series of Advances. Volume : 16. Edition Marcel Dekker. New York. Pages : 339 à 373.

Hussey, D.F. et Foutch, G.L. et Kohlmann, R. (2000). Applying a Mixed Bed Ion Exchange Column Simulator to Radwaste systems.

Hwang, Y.L. et Helfferich, F. (1986). Generalized Model for multi-species ion-exchange kinetics including fast reversible reactions. Journal of Reactive Polymers. Volume : 5. Pages : 237 à 253.

Jauzein, M. et Andre, C. et Margrita, R. et Sardin, M. et Schweich, D. (1987). Journal of Geoderma. Volume : 44. Pages : 95 à 113.

Jia, Y. Foutch, G.L. (2004). True multi-component mixed-bed ion-exchange modelling. Reactive and functional Polymers. Volume 60. Pages : 121 à 135.

Kemmer, F.N. McCallion, J. (1979). Manuel de l'eau. Lavoisier. Paris. Pages : 898

Korkish, J. (1989). Handbook of ion exchange resins : Their application to inorganic anatycal Chemistry, Vol. 1. CRC Press.

Kunin, R. (1972). Ion Exchange Resins, Eddition Huntingtion, New York. Pages : 512.

Lagneau, V. (2000). Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux : application au colmatage des barrieres de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique. Manuscrit de Doctorat. Mines ParisTech. Paris. Pages : 186.

Landolt, D. (1997). Traité des matériaux, Volume 12, Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et universitaires romandes. Pages : 552.

Liberti, L. (1982). Planning and interpreting kinetic investigations. Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange. Kluwer. La Hague. Pages: 181 à 206

Lieto, J. (2004). Le génie chimique à l'usage des chimistes. Eddition Lavoisier. Paris. Pages : 756

Lee, G.-C. et Foutch, G.L. et Arunachalam, A. (1997). An evaluation of mass-transfer coefficients for new and used ion-exchange resins. Reactive and Functional Polymers. Volume : 35. Issue : 1 à 2. Pages : 55 à 73.

Le Van, M.D. et Carta. G. et Yon C.M. (2008). Adsorption and Ion Exchange. Section 16. Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill. New York. Pages : 16-1 à 16-66.

Lorcet, H. (2006). Purification du fluide primaire des Reacteurs à Eau Pressurisée via des Resines Echangeuses d'Ions. Memoire de stage.

Ly, J. et Page, J. et Hainos, D. (2007). Acquisition de données concernant la résine échangeuse d'ions Amaberlite IRN9882 utilisée pour purifier le fluide primaire des REP. Pages : 28 à 31.

Mabrouk, A., Lagneau, V., de Dieuleveult, C., Bachet, M., Schneider, H. et Coquelet, C. (2011). Water treatment in nuclear power plant by using ion exchange resins. Proceeding SFGP 2011.

Mabrouk, A. (2012). Dosage du nickel par ICP-AES en matrice primaire – validation par le profil d'exactitude et inter-comparaison ICP-AES et ICP-MS. Ref : H-T29-2012-00200-FR. 28 pages.

Martin-Cabanas, B. (2010).composition des produits de corrosion dans le circuit primaire des centrales REP - Sorption du cobalt et du nickel sur des ferrites représentatifs. Pages : 185.

Mathieu, R. et de Dieuleveult, C. et de Windt, L. (2011). OPTIPUR 2 Cahier de validation. Ref : V20111012RMAT1.1. Pages : 63.

Megard, J.P. Berger, M. Gilles B. et Bellue. G. (2006). Livre blanc de la purification des circuits actifs des centrales REP. Rapport EDF/code : ENTECH050085. Villeurbanne. Pages : 164.

Mercier, L. (2011). Procédure de dosage de l'europium à l'état de traces en matrice COX par ICP-MS, Validation de la méthode par le profil d'exactitude. Réf : H-T29-2011-01669-FR. 30 pages.

Mermet, JM. (2010). GT 6. Profil d'Exactitude, essai intra et interlaboratoires.

Meyer, M. et Rascol, E. et Truong-Meyer, X.M. et Prévost, M. (1998). Journal of Entropie. Volume : 211. Pages : 57 à 62.

Millar, J. (1983). On the synthesis of ion-exchange resins. Mass transfer and kinetics of ion exchange. Martinus Nijhoff Publishers. Pages : 1 à 21.

Millet, L. (1999). Résines échangeuses d'ions PMUC Retour d'expérience de leurs comportement en service sur les circuits d'épuration des centrales REP Enseignements pour le parc REP. Saint Denis. Pages : 68.

Moleiro, E. (2003). Etude de l'évolution de l'efficacité des résines échangeuses d'ions des CNPE en fonction des conditions d'exploitation. Rapport EDF/code : HT-29/02/074/A. Pages : 96.

Nordmann, F (2002). Chimie et corrosion dans les centrales REP. Rapport EDF/code : D.5710/DIR/2001/01067201. Saint-Denis. Pages : 91.

Raffin, G. (2004). Fonctionnement d'une centrale REP. Rapport EDF/code : stage 2673. Loyettes. Pages : 107.

Rice, D.B. (1990). Impact of Particle Size on Single Bed Demineralizer Performance. Ref : IWC-90-18. Pages : 225 à235.

Roth, D. (1984). Ternary Ion Exchange in Fixed Bed – Equilibrium and Thermodynamics. Thesis. New Jersey Institute of Technology. Pages : 490.

Son Nguyen, T. (2006). Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires. Manuscrit de Doctorat. INSA. Toulouse. Pages : 224. Soutenue le 21 Septembre 2006

Stutzmann, A. (1997). Spécifications chimiques – Centrales REP. Document EDF/cide : D.5001/NRN/R84.442. Saint-Denis. Pages : 113.

Taylor, R. et Krishna, R (1993). Multicomponent Mass transfer. John Wiley & Sons. New York. Pages : 579.

Tevissen, E. et Philibert, Y. (2007). Etude de la saturation d'une résine échangeuse d'ions par du nickel en présence d'argent et de cobalt pour la détermination de sa capacité utile. Rapport technique CEA/code : DEN/DTN/SMTM/LMTR/2007/46. Paris. Pages : 31.

Thiry, M-C et Alain, E (1996). Inventaire et comportement des produits de corrosion et des produits radioactifs présents dans le circuit primaire des REP. Rapport EDF/code : E-N-S-IN-96044. Villeurbanne. Pages : 8.

Thomas, J-P et Cauquelin (2002), C. Construction des centrales/REP-Equipements primaires. Techniques de l'ingénieur/code : BN 3 270. Pages : 18.

Trémillon, B. (1965). Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Gauthier-Villars. Paris. Pages : 400.

Ung, R. (2009). Validation d'un outil numérique pour la gestion de l'optimisation des résines échangeuses d'ions utilisées en centrale nucléaire. Rapport EDF et l'Ecole des Mines de Paris. Fontainebleau. Pages : 43.

van der Lee, J. (2009). Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. Technical report LHM/RD/98/39 du CIG et de l'Ecole des Mines de Paris. Fontainebleau. Pages : 99.

van der Lee, J. De Windt, L. et Lagneau, V. et Goblet, P. (2002). Module oriented Modelling of reactive transport with HYTEC. Computers Geosciences. Volume: 29. Pages: 265 à 275.

Vanselow, A.P. (1932). Equilibria of the base exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites. Soil Science. Volume: 33. Pages: 95 à 113.

Vollhardt, K.P.C. et Shore, N.E. (2003). Traité de Chimie Organique. Edition De Boeck Université. Pages : 51 à 57.

Whitehead, P. (2012). Obtenir le meilleur de l'eau ultrapure. http://www.elgalabwater.com

Widman, B. (2003). Modelling Mixed Bed Ion Exchange Kinetics for Removal of Trace Levels of Divalent Cations in Ultrapure Water. New York. Ref : LM-03K097.

Zheng, C. et Bennet, G.D. (2002). Applied Contaminant Transport Modeling. Eddition John Wiley and Sons. New York. Pages : 621.

Liste des figures

Figure 1 : Représentation schématique d'une centrale nucléaire de type réacteur à eau pressurisée [Centre National de Documentation Pédagogique, 2012] 4
Figure 2 : Spécification chimique du fluide primaire en bore et en lithium en fonction du domaine de fonctionnement du réacteur dans le cadre des STE (Spécifications Techniques d'Exploitation) [Stutzmann, 1997] 5
Figure 3 : Circuits d'épuration des fluides primaire et secondaire d'une centrale REP [Andriamirado et al., 2007] 9
Figure 4 : Schéma de principe du circuit RCV dédié au RCP sur le palier 900 MWe [Gressier, 2008] d'après [Bellue et Pajault, 1999] 10
Figure 5 : Schéma de principe du circuit TEU sur le palier 900 MWe [Gressier, 2008] d'après [Bellue et Pajault, 1999] 11
Figure 6 : Schéma de principe du circuit APG sur le palier 900 MWe [Bellue et Pajault, 1999] 12
Figure 7 : Représentation schématique d'un échangeur de cations selon le modèle de l'éponge 14
Figure 8 : Réticulation du styrène par le divinylbenzène 16
Figure 9 : Représentation schématique de la « pearl polymerization » 16
Figure 10 : Sulfonation du polystyrène réticulé 17
Figure 11 : Alkylation de Friedel-Craft puis amination des billes de polystyréne réticulées 17
Figure 12 : Représentation des conséquences de la perte de charge sur une colonne remplie de REI en fonction de la hauteur de colonne et du diamètre de particule 18
Figure 13 : Distribution granulométrique des particules de résines anioniques fortes sous forme hydroxylée (OH) de garde nucléaire (Amberlite IRN78) 19
Figure 14 : Schéma représentatif du modèle de Gregor pour une résine cationique 29
Figure 15 : Schéma représentatif du modèle de Harris et Rice pour une résine cationique 31
Figure 16 : Représentation schématique d'une colonne remplie de REI avec les lignes de courant (en bleu) qui passent entre les billes de résine (en orange) et de leurs films de Nernst (en jaune) 35
Figure 17 : Représentation schématique des trois zones de transport - la phase aqueuse externe (en bleu), le film de Nernst (en jaune) et la phase résine (en orange) 36
Figure 18 : Transport dans le film de Nernst pour un échange d'isotope A et A' 39
Figure 19 : Transport dans le film de Nernst pour un échange d'ions de A par B 41
Figure 20 : Représentation schématique des profils de concentration pour des contre-ions de valences différentes (A, B et C) et un co-ion (Y) 43
Figure 21 : Représentation schématique du flux d'espèces i (J_i) dans le film de Nernst caractérisé par un coefficient de transfert de masse (k_i) et une différence de concentration (Δc_i) 44
Figure 22 : Schéma représentatif du front de saturation dans une colonne de REI avec une percolation descendante 46
Figure 23 : Evolution de la concentration en sortie de colonne en fonction du temps 47
Figure 24 : Schéma représentatif des courbes de répartition dans le cas d'une affinité importante (équilibre favorable : $K_{A/B}>1$) ou inversement (équilibre défavorable : $K_{A/B}>1$) 48
Figure 25 : Schéma représentatif du flux convectif en fonction du temps 51
Figure 26 : Schéma représentatif du transport diffusif en fonction du temps 52
Figure 27 : Schéma représentatif du transport dispersif qui témoigne de trajets différents en fonction des obstacles 53
Figure 28 : Schéma présentant la vitesse de Darcy (U) et la vitesse interstitielle (u) dans une colonne de longueur (L) remplie de particules 54
Figure 29 : Schéma représentatif de l'équation générale de transport 55
Figure 30 : Schéma représentatif du transport sur une dimension 55
Figure 31 : Schéma représentatif du transport en 1D avec à gauche une absence de chemin préférentiel et à droite un chemin préférentiel 56
Figure 32 : Schéma représentatif de la concentration de traceur en fonction de la longueur de la colonne (z en m) en régime convectif-dispersif en milieu poreux dans la colonne 57
Figure 33 : Concentration normalisée en fonction de la longueur de la colonne en régime convectif–dispersif en conditions réelles (L=2 m et Q=10 $m^3.h^{-1}$) dans le cadre d'un transport non réactif de t=1 s (bleu foncé) à t=301 s (rose clair) avec un pas de t=25 s 58
Figure 34 : Concentration normalisée en fonction de la longueur de la colonne en régime convectif–dispersif en conditions expérimentales (L=5 cm et Q=40 $mL.min^{-1}$) dans le cadre d'un transport non réactif de t=0,5 s (vert clair) à t=9,6 s (rouge foncé) avec un pas de t=0,5 s 59

Figure 35 : Concentration normalisée en fonction du temps en régime convectif–dispersif en conditions réelles (L=2 m et Q=10 $m^3.h^{-1}$) dans le cadre d'un transport non réactif 59
Figure 36 : Concentration normalisée en fonction du temps en régime convectif–dispersif en conditions expérimentales (L=5 cm et Q=40 $mL.min^{-1}$) dans le cadre d'un transport non réactif .. 60
Figure 37 : Concentration normalisée en fonction du temps en régime convectif –dispersif en conditions expérimentales (L=5 cm) dans le cadre d'un transport non réactif pour des vitesses de filtre de 0,0037 $m.s^{-1}$ (bleu clair); 0,0066 $m.s^{-1}$ (vert foncé) et 0,012 $m.s^{-1}$ (vert clair)) 61
Figure 38 : Concentration normalisée en fonction du temps en régime convectif – dispersif en conditions expérimentales (L=5 cm et Q=40 $mL.min^{-1}$) dans le cadre d'un transport non réactif pour des porosités de 0,2 (bleu clair) ; 0,4 (vert foncé) ; 0,6 (vert clair) 61
Figure 39 : Concentration normalisée en fonction du temps (t en s) en régime convectif – dispersif en conditions expérimentales (L=5 cm et Q=40 $mL.min^{-1}$) dans le cadre d'un transport non réactif pour des coefficients de dispersivité de 10^{-6} $m^2.s^{-1}$ (bleu clair); 10^{-5} $m^2.s^{-1}$ (vert foncé); 10^{-4} $m^2.s^{-1}$ (vert clair) 62
Figure 40 : Schéma représentatif du transport diffusif dans le film de Nernst autour d'une bille de résine contenue dans une colonne avec les conditions choisies 63
Figure 41 : Etude de la mise en place du régime stationnaire dans le film de Nernst en régime uniquement diffusif dans le cadre d'un milieu fini avec des concentrations imposées pour des temps allant de 0,002 s à 0,01 s avec un pas de 0,002 s (courbes en pointillés) jusqu'au régime stationnaire à 0,01 s (courbes pleines) 64
Figure 42 : Schéma représentatif de la concentration normalisée en fonction de la longueur du film de Nernst (ζ en m) en régime stationnaire 65
Figure 43 : Concentration normalisée en fonction de la longueur de la colonne (z en m) en régime convectif–dispersif en conditions expérimentales pour un transport non réactif --- avec des temps (de gauche à droite) de 1 ; 2.5 et 4,5 secondes et pour un transport réactif à l'équilibre --- avec des temps (de gauche à droite) de 0,6 ; 1,6 et 2,6 années. 69
Figure 44 : Concentration normalisée en fonction du temps (t en années) en régime convectif–dispersif en conditions expérimentales pour un transport réactif à l'équilibre. 69
Figure 45 : Représentation schématique du transport réactif en milieu poreux. 70
Figure 46 : Concentration en fonction de la longueur du film de Nernst (ζ en m) pour un transport réactif de type diffusif en régime stationnaire 71
Figure 47 : Concentration en fonction de la longueur du film de Nernst (ζ) à différents temps pour un transport réactif à l'équilibre en régime diffusif 72
Figure 48 : Concentration en fonction de la longueur du film de Nernst (ζ) à différents temps pour un transport réactif à l'équilibre en régime uniquement diffusif avec un chargement nul 72
Figure 49 : Concentration en fonction de la longueur du film de Nernst (ζ) à différents temps pour un transport réactif à l'équilibre en régime diffusif à l'état stationnaire avec chargement 72
Figure 50 : Schéma représentatif des concentrations dans une bille de résine en fonction de leur localisation 74
Figure 51 : Représentation schématique d'un transport convectif sur dz et diffusif sur δ. 76
Figure 52 : Présentation du domaine d'étude 81
Figure 53 : Présentation de la discrétisation de la colonne par la méthode des volumes finis 81
Figure 54 : Schéma représentatif de l'évolution de la phase sorbée et libre du module couplé chimie–transport dans OPTIPUR 87
Figure 55 : Schéma représentatif de l'option équilibre d'OPTIPUR avec l'ajout du module de diffusion en parallèle du module couplé chimie-transport 87
Figure 56 : Schéma représentatif des concentrations dans une bille de résine en fonction de leurs localisations 88
Figure 57 : Représentation schématique du zoom du montage petite colonne en regard d'une grande colonne de CNPE 95
Figure 58 : Montage expérimental utilisé pour les expériences de cinétique en colonne 96
Figure 59 : Présentation du nébuliseur et de la chambre cyclonique 97
Figure 60 : Schéma de présentation de l'ICP-MS [Gressier, 2008] 97
Figure 61 : Schéma de présentation de l'ICP-MS [Bouhnik-Le Coz et al., 2001] 98
Figure 62 : Représentation schématique de la justesse et de la fidélité 98
Figure 63 : Profil d'exactitude du nickel établi avec une probabilité de 95 % 99
Figure 64 : Présentation du protocole expérimental pour l'inter-comparaison 101
Figure 65 : Ecarts-types relatifs obtenus lors de l'inter-comparaison ICP-AES et ICP-MS 101
Figure 66 : Montage expérimental utilisé pour les expériences de mesure de porosité 102

Figure 67 : Calcul du MTC du Nickel réalisée dans le cadre du cas de référence pour l'IRN97H (d_p = 5,23.10^{-4} m et ε = 0,35), avec une hauteur de 4,4 cm ( ), une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm et une vitesse de filtre de 1,13.10^{-2} m.s^{-1}. 105
Figure 68 : Essai de répétabilité sur le MTC du Nickel réalisé trois fois de suite sur la même colonne remplie d'IRN97H sur une hauteur de 4,4 cm (colonne 1), avec une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm et une vitesse de filtre de 1,13.10^{-2} m.s^{-1} 105
Figure 69 : Essai de répétabilité et de reproductibilité sur le MTC du Nickel pour une hauteur d'IRN97H de 4,5 cm (colonne 1 , colonne 2 et colonne 3), avec une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm et une vitesse de filtre de 1,13.10^{-2} m.s^{-1}..... 106
Figure 70 : Evolution de la concentration de Nickel en sortie en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre 3,72.10^{-3} et 1,66.10^{-2} m.s^{-1}), pour une hauteur d'IRN97H de 4,5 cm (Colonne 1) et de 4,4 cm (Colonne 2), avec une concentration de Nickel en entrée de 20,3 ppm..... 107
Figure 71 : Evolution de l'efficacité en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre 3,72.10^{-3} et 1,66.10^{-2} m.s^{-1}), pour une hauteur d'IRN97H de 4,5 cm (Colonne 1) et de 4,4 cm (Colonne 2), avec une concentration de Nickel en entrée de 20,3 ppm..... 107
Figure 72 : Evolution du MTC du Nickel en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre 3,72.10^{-3} et 1,66.10^{-2} m.s^{-1}), pour une hauteur d'IRN97H de 4,5 cm (Colonne 1) et de 4,4 cm (Colonne 2), avec une concentration de Nickel en entrée de 20,3 ppm..... 108
Figure 73 : Evolution de la concentration de Nickel en sortie en fonction de la concentration de Nickel en entrée (comprise entre 3,8 et 13,5 ppm), pour une hauteur d'IRN97H de 4,6 cm (Colonne 1) et de 4,4 cm (Colonne 2), avec une vitesse de filtre de 1,02.10^{-2} m.s^{-1} 109
Figure 74 : Evolution de l'efficacité en fonction de la concentration de Nickel en entrée (comprise entre 3,8 et 13,5 ppm), pour une hauteur d'IRN97H de 4,6 cm (Colonne 1) et de 4,4 cm (Colonne 2), avec une vitesse de filtre de 1,02.10^{-2} m.s^{-1}..... 109
Figure 75 : Evolution du MTC du Nickel en fonction de la concentration de Nickel en entrée (comprise entre 3,8 et 13,5 ppm), pour une hauteur d'IRN97H de 4,6 cm (Colonne 1) et de 4,4 cm (Colonne 2), avec une vitesse de filtre de 1,02.10^{-2} m.s^{-1} 110
Figure 76 : Evolution du MTC du Césium en fonction de la concentration de Césium en entrée (comprise entre 4 et 41 ppm), pour une hauteur d'IRN97H de 4,7 cm (Colonne 1 ; Colonne 2 ; Colonne 3), avec une vitesse de filtre de 1,16.10^{-2} m.s^{-1}..... 111
Figure 77 : Evolution du MTC du Césium en fonction de la concentration de Césium en entrée (comprise entre 36 et 72 ppb), pour une hauteur d'IRN97H de 4,7 cm (Colonne 1), de 4,6 cm (Colonne 2) et de 4,7 cm (Colonne 3), avec une vitesse de filtre de 1,18.10^{-2} m.s^{-1} 111
Figure 78 : Evolution de la concentration de Nickel en sortie en fonction de la hauteur de colonne (comprise entre 2,2 et 13 cm), avec une vitesse de filtre de 1,13.10^{-2} m.s^{-1} et une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm..... 112
Figure 79 : Evolution de l'efficacité en fonction de la hauteur de colonne (comprise entre 2,2 et 13 cm), avec une vitesse de filtre de 1,13.10^{-2} m.s^{-1} et une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm..... 113
Figure 80 : Evolution du MTC du Nickel en fonction de la hauteur de colonne (comprise entre 2,2 et 13 cm), et des colonnes en série (4,4 cm ; 2 x 4,4 et 3 x 4,4 cm) avec une vitesse de filtre de 1,13.10^{-2} m.s^{-1} et une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm..... 113
Figure 81 : Evolution du MTC du Nickel en fonction du nombre de Reynolds avec dans un premier temps : une vitesse de filtre variable (pour une vitesse de filtre comprise entre 3,72.10^{-3} et 1,66.10^{-2} m.s^{-1}), une hauteur d'IRN97H de 4,5 cm (Colonne 3) et de 4,4 cm (Colonne 4), et une concentration de Nickel en entrée de 20,3 ppm; Et dans un deuxième temps : une concentration de Nickel en entrée variable (comprise entre 3,8 et 13,5 ppm), pour une hauteur d'IRN97H de 4,6 cm (Colonne 1) et de 4,4 cm (Colonne 2), avec une vitesse de filtre de 1,02.10^{-2} m.s^{-1} ... 114
Figure 82 : Plan d'expérience réalisé sur de l'IRN 97 H (et) pour des concentrations en entrée de 4,3 ppm (=C1) et 18 ppm (=C2), des vitesses de filtre de 6,6.10^{-3} m.s^{-1} (=V1) et 1,6.10^{-2} m.s^{-1} (=V2), et des hauteurs de colonne de 4,6 cm (=H1) et de 8,5 cm (=H2)..... 115
Figure 83 : Plan d'expérience réalisé sur l'IRN97H (et) pour des concentrations en entrée de 4,3 ppm (=C1) et 18 ppm (=C2), des vitesses de filtre de 6,6.10^{-3} m.s^{-1} (=V1) et 1,7.10^{-2} m.s^{-1} (=V2), et des hauteurs de colonne d'IRN97H de 4,6 cm (=H1) et de 8,5 cm (=H2) ; Et sur l'IRN99H (et) pour des concentrations en entrée de 4,9 ppm (=CA) et 17,3 ppm (=CB), des vitesses de filtre de 6,5.10^{-3} m.s^{-1} (=VA) et 1,7.10^{-2} m.s^{-1} (=VB), et des hauteurs de colonne d'IRN97H de 4,3 cm (=HA) et de 8,6 cm (=HB)..... 116
Figure 84 : Evolution du MTC du Nickel en fonction de la température sur la même colonne ( ) remplie d'IRN97H sur une hauteur de 4,4 cm, avec une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm et

une vitesse de filtre de 1,13.10^{-2} m.s^{-1} et sur d'autres colonnes dans des conditions analogues en août ( ), en mai ( ), en avril ( ), en mars ( ) et test de vérification à 10°C ( ) 117
Figure 85 : Evolution du MTC du Nickel et du Césium en fonction des constituants présents dans la solution initiale 118
Figure 86 : Courbe d'élution du traceur (chlorure) obtenue expérimentalement pour des colonnes de hauteur variable (comprise entre 0 et 8,8 cm) 119
Figure 87 : Isochrones de concentration du traceur obtenue expérimentalement (essai 1 - ; essai 2 - et essai 3 -) sur une même colonne de hauteur de colonne de 4,4 cm et - modélisation à l'aide de l'équation théorique [de Marsily, 1981] 120
Figure 88 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 , 2) et à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay (avec une porosité de 0,35 pour la Colonne 1) en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre 3,72.10^{-3} et 1,66.10^{-2} m.s^{-1}), pour une hauteur d'IRN97H de 4,5 cm (Colonne 1) et de 4,4 cm (Colonne 2), avec une concentration de Nickel en entrée de 20,3 ppm ; 123
Figure 89 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 , 2 et 3) et à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay (avec une porosité de 0,34 pour la Colonne 1) en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre 3,77.10^{-3} et 1,70.10^{-2} m.s^{-1}), avec une concentration de Nickel en entrée de 18,40 ppm et pour une hauteur d'IRN99H de 4,4 cm (Colonne 1) et de 4,3 cm (Colonne 2), et de 4,2 cm (Colonne 3), ... 123
Figure 90 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 et 2)et à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay (pour la Colonne 1 avec une porosité de 0,35) en fonction de la concentration de Nickel en entrée (comprise entre 3,8 et 13,5 ppm), avec une vitesse de filtre de 1,02.10^{-2} m.s^{-1}, pour une hauteur d'IRN97H de 4,6 cm (Colonne 1) et de 4,4 cm (Colonne 2) 124
Figure 91 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 , 2 et 3)et à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay (pour la Colonne 1 avec une porosité calibrée de 0,34) en fonction de la concentration de Nickel en entrée (comprise entre 3,8 et 13,5 ppm), avec une vitesse de filtre de 1,02.10^{-2} m.s^{-1}, pour une hauteur d'IRN97H de 4,4 cm (Colonne 1), de 4,4 cm (Colonne 2) et de 4,2 cm (Colonne 3) 125
Figure 92 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (colonnes en série) et à partir de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay (pour la Colonne 1 avec une porosité de 0,35) en fonction de la hauteur de colonnes en série (4,4 cm ; 2 x 4,4 et 3 x 4,4 cm) avec une vitesse de filtre de 1,13.10^{-2} m/s et une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm 126
Figure 93 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR représentant les onglets (« Geometry », « Chemistry », « Plots » et « Database »), les objets (« Column », « Inlet », « Pipe », « Tank » et « Valve ») et le schéma du circuit d'épuration utilisé pour modéliser les expériences en « petite » colonne 133
Figure 94 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR présentant dans l'onglet « Database » : à gauche l'espèce Nickel avec les paramètres la définissant (masse molaire, rayon atomique…) et à droite les « Surface-sites » permettant de visualiser la réaction d'échange du proton par du nickel (sous forme d'un tableau) et le logarithme du coefficient de sélectivité (en fonction de la température) 134
Figure 95 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR présentant dans l'onglet « Geometry » : le « Column Editor » permettant de visualiser les caractéristiques géométriques, l'hydrodynamique et le modèle cinétique (dans ce cas : option MTC) pour modéliser un cas de référence en « petite » colonne 135
Figure 96 : Capture d'écran des valeurs par défaut des paramètres numériques obtenus en cliquant dans « Options » sur « Fine numerics » 136
Figure 97 : Capture d'écran de l'interface graphique d'OPTIPUR présentant les graphiques (isochrones de concentration des espèces sorbées, relarguées ou dans l'effluent, isochrone de concentration du pH ou isoplane du pH, du profil aqueux ou fixé) obtenus dans la cadre de la simulation d'un cas de référence pour l'IRN97H sous forme protonée par du Nickel en option MTC 137
Figure 98 : Présentation d'une courbe de saturation théorique sans prise en compte de la cinétique ( ) ; et avec prise en compte de la cinétique ( ) donnant lieu à une fuite ionique cinétique 138
Figure 99 : Simulation sur OPTIPUR option équilibre de la concentration de nickel en phase aqueuse externe en fonction de la longueur de la colonne en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) à 1 h (vert), 2 h (violet) et 3 h (orange) 138

Figure 100 : Simulation sur OPTIPUR option équilibre (losange vert d'eau) présentant l'évolution de la concentration de nickel en sortie de colonne en fonction du temps en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) 139
Figure 101 : Simulation sur OPTIPUR option MTC (obtenue par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay) de la concentration de nickel en phase aqueuse externe en fonction de la longueur de la colonne en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) de t=1h20 min (vert moyen) à t=4h40 min (jaune très clair) avec un pas de t=20 min 140
Figure 102 : Simulation sur OPTIPUR option MTC (obtenue par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay) du pH en fonction de la longueur de la colonne en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) de t=1h20 min (vert moyen) à t=4h40 min (jaune très clair) avec un pas de t=20 min 140
Figure 103 : Simulation sur OPTIPUR option MTC (obtenue par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay) présentant la concentration de nickel accumulée en phase résine en fonction de la longueur de la colonne en conditions type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) dans le cadre d'un transport réactif avec une cinétique de film à t=2 min (bleu foncé) puis de t=20 min (bleu moyen) à t=4h40 min (jaune très clair) avec un pas de t=20 min..... 141
Figure 104 : Simulation sur OPTIPUR option MTC (obtenue par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay) présentant l'évolution des sites sous forme proton (rond rose) et nickel (losange vert) en fonction du temps en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) 142
Figure 105 : Simulation sur OPTIPUR option MTC (losange vert kaki) présentant l'évolution de la concentration de nickel en sortie de colonne en fonction du temps en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) 142
Figure 106 : Simulation sur OPTIPUR option Nernst (losange citron vert) présentant l'évolution de la concentration de nickel en sortie de colonne en fonction du temps en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) 143
Figure 107 : Zoom sur les 60 premières minutes de la simulation sur OPTIPUR option MTC (obtenue par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay) de l'évolution de la concentration de nickel en sortie de colonne en fonction du temps en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm)..... 144
Figure 108 : Simulation sur OPTIPUR option MTC (obtenue par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay) présentant la concentration de nickel en sortie de colonne à t=2 min en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) 144
Figure 109 : Coefficient de transfert de masse du Nickel en fonction de la concentration de nickel en entrée en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) obtenu grâce à OPTIPUR option MTC (obtenue par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay)..... 145
Figure 110 : Simulation sur OPTIPUR option équilibre (losange vert d'eau), option MTC (losange vert kaki) et option NP (losange vert citron) et résultats expérimentaux pour t=2min (carré bleu) présentant l'évolution de la concentration de nickel en sortie de colonne en fonction du temps en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm)..... 146
Figure 111 : Coefficient de transfert de masse du Nickel en fonction de la concentration de nickel en entrée en condition type cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) obtenu grâce à OPTIPUR option MTC (obtenue par la corrélation de Dwivedi & Upadhyay) (losange vert foncé) ; OPTIPUR option NP (losange vert clair) et des résultats expérimentaux (carré bleu : foncé, moyen et clair). 147
Figure 112 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 et 2) et à partir corrélation de Dwivedi & Upadhyay (avec une porosité de 0,35 , une porosité de 0,37 et une porosité de 0,40)en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre 3,72.10^{-3} et 1,66.10^{-2} m.s^{-1}), pour une hauteur d'IRN97H de 4,5 cm (Colonne 1) et de 4,4 cm (Colonne 2), avec une concentration de Nickel en entrée de 20,3 ppm..... 148
Figure 113 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 , 2 et 3) et à partir corrélation de Dwivedi & Upadhyay (ave une porosité de 0,34 , de 0,35 et de 0,36) en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre 3,77.10^{-3} et 1,70.10^{-2} m.s^{-1}), pour une hauteur d'IRN99H de 4,4 cm (Colonne 1), de 4,4 cm (Colonne 2) et de 4,2 cm (Colonne 3), et avec une concentration de Nickel en entrée de 18,40 ppm..... 149
Figure 114 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 et 2) et à partir de la simulation sur OPTIPUR (option MTC et option NP) en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre 3,77.10^{-3} et 1,70.10^{-2} m.s^{-1}), avec une concentration de Nickel en entrée de 18,40 ppm et pour une hauteur d'IRN97H de 4,4 cm (Colonne 1) et de 4,4 cm (Colonne 2) 150

Figure 115 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1) et à partir de la simulation sur OPTIPUR (option MTC et option NP) en fonction du nombre de Reynolds (pour une vitesse de filtre comprise entre 3,72.10^{-3} et 1,66.10^{-2} m.s^{-1}), pour une hauteur d'IRN99H de 4,5 cm (Colonne 1) et de 4,4 cm (Colonne 2), avec une concentration de Nickel en entrée de 20,3 ppm 151
Figure 116 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 , 2 et 3) et par simulation (option MTC et option NP pour la Colonne 1) en fonction de la concentration de Nickel en entrée (comprise entre 3,8 et 13,5 ppm), avec une vitesse de filtre de 1,02.10^{-2} m.s^{-1}, pour une hauteur d'IRN97H de 4,4 cm (Colonne 1), de 4,4 cm (Colonne 2) et de 4,2 cm (Colonne 3) 152
Figure 117 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (Colonne 1 et 2)et par simulation sur OPTIPUR (option MTC et option NP pour la Colonne 1) en fonction de la concentration de Nickel en entrée (comprise entre 3,8 et 13,5 ppm), avec une vitesse de filtre de 1,02.10^{-2} m.s^{-1}, pour une hauteur d'IRN97H de 4,6 cm (Colonne 1) et de 4,4 cm (Colonne 2)152
Figure 118 : Evolution du MTC du Nickel obtenu expérimentalement (hauteur de colonne en série) et par simulation sur OPTIPUR (option MTC et option NP) en fonction de la hauteur de colonne en série (4,4 cm ; 2 x 4,4 et 3 x 4,4 cm) avec une vitesse de filtre de 1,13.10^{-2} m.s^{-1} et une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm 153
Figure 119 : Evolution expérimentale du MTC du Césium ( ) et du MTC du Nickel ( ).en présence d'une concentration croissante de césium (de 6 à 47 ppm); et résultats de simulation sur OPTIPUR par l'option MTC pour le MTC du Césium ( ) et du Nickel ( ) 155
Figure 120 : Evolution expérimentale du MTC du Césium ( ) et du MTC du Nickel ( ) en présence d'une concentration croissante de césium (de 6 à 47 ppm); et résultats de simulation sur OPTIPUR par l'option NP pour le MTC du Césium ( ) et du Nickel ( ) 155
Figure 121 : Evolution de la concentration de Cobalt en sortie obtenue expérimentalement [Gressier, 2008] et par simulation (pour une porosité de 0,40 par l'option MTC et par l'option NP et pour une porosité de 0,45 par l'option MTC et par l'option NP) en fonction de temps avec une vitesse de filtre de 7,06.10^{-3} m.s^{-1} (Expérience D3' = 450mL.h^{-1}), une concentration de Cobalt en entrée de 62 ppm, pour une colonne de hauteur 1,53 cm 156
Figure 122 : Simultation de l'évolution de la concentration de Nickel en sortie de colonne par l'option MTC (Modélisation D3 MTC et Modélisation D4 MTC) et par l'option NP (Modélisation D3 NP et Modélisation D4 NP) en fonction du temps pour des colonnes de hauteur (Colonne 1 et 2 ≈ 4,5 cm), avec une concentration de Nickel en entrée de 20,3 ppm, pour une vitesse de filtre de 1,13^{-2} m.s^{-1} (Expérience D3 : Colonne 1 et Colonne 2 à t=2 min) et 1,66.10^{-2} m.s^{-1} (Expérience D4 :Colonne 1 et Colonne 2 à t=2 min) 157
Figure 123 : Zoom sur la simulation du début de l'évolution de la concentration de Nickel en sortie de colonne sur OPTIPUR par l'option MTC (Modélisation C3 MTC et Modélisation C4 MTC) et par l'option NP (Modélisation C3 NP et Modélisation C4 NP) en fonction du temps pour des colonnes de hauteur (Colonne 1 et 2 ≈ 4,5 cm), avec une vitesse de filtre de 1,02.10^{-2} m.s^{-1} et une concentration de Nickel en entrée de 8,9 ppm (Expérience C3 : Colonne 1 et Colonne 2 à t=2 min) et de 13,5 ppm (Expérience D4 : Colonne 1 et Colonne 2 à t=2 min) 158
Figure 124 : Simulation de l'évolution de la concentration de Nickel en sortie de colonne sur OPTIPUR par l'option MTC (Modélisation C3 MTC et Modélisation C4 MTC) et par l'option NP (Modélisation C3 NP et Modélisation C4 NP) en fonction du temps pour des colonnes de hauteur (Colonne 1 et 2 ≈ 4,5 cm), avec une vitesse de filtre de 1,02.10^{-2} m.s^{-1} et une concentration de Nickel en entrée de 8,9 ppm (Expérience C3 : Colonne 1 et Colonne 2 à t=2 min) et de 13,5 ppm (Expérience D4 :Colonne 1 et Colonne 2 à t=2 min) 159
Figure 125 : Simulation de l'évolution de la concentration de Nickel en sortie de colonne sur OPTIPUR par l'option MTC (Modélisation H2 MTC et Modélisation H3 MTC) et par l'option NP (Modélisation H2 NP et Modélisation H3 NP) en fonction de temps avec une vitesse de filtre de 1,02.10^{-2} m.s^{-1}, une concentration de Nickel en entrée de 21,5 ppm, pour des colonnes de hauteur 2, 2 cm (Expérience H2 à t=2 min) et de 4,6 cm (Expérience H3 à t=2 min) 160
Figure 126 : Zoom de la simulation sur OPTIPUR avec l'option NP de l'évolution de la concentration de Nickel et de Césium en sortie de colonne (Modélisation 1 [Ni] et [Cs]) en fonction du temps avec une vitesse de filtre de 1,2.10^{-2} m.s^{-1}, pour une colonne de hauteur 4,7 cm, avec une concentration de Nickel en entrée de 22 ppm et une concentration de césium en entrée de 6 ppm ; et résultats expérimentaux à t=2 min (Expérience 1 pour [Ni] et [Cs]) 161
Figure 127 : Zoom de la simulation sur OPTIPUR avec l'option NP de l'évolution de la concentration de Nickel et de Césium en sortie de colonne (Modélisation 2 [Ni] et [Cs]) en fonction du temps avec une vitesse de filtre de 1,2.10^{-2} m.s^{-1}, pour une colonne de hauteur 4,7 cm, avec une

concentration de Nickel en entrée de 22 ppm et une concentration de césium en entrée de 23 ppm ; et résultats expérimentaux à t=2 min (Expérience 2 pour [Ni] et [Cs]) 161
Figure 128 : Zoom de la simulation sur OPTIPUR avec l'option NP de l'évolution de la concentration de Nickel et de Césium en sortie de colonne (Modélisation 3 [Ni] et [Cs]) en fonction de temps avec une vitesse de filtre de $1,2.10^{-2}$ $m.s^{-1}$, pour une colonne de hauteur 4,7 cm, avec une concentration de Nickel en entrée de 22 ppm et une concentration de césium en entrée de 47 ppm ; et résultats expérimentaux à t=2 min (Expérience 3 pour [Ni] et [Cs]) 162
Figure 129 : Zoom de la simulation sur OPTIPUR avec l'option NP de l'évolution de la concentration de Nickel et de Césium en sortie de colonne (Modélisation 1 [Ni] et [Cs] Modélisation 2 [Ni] et [Cs] Modélisation 3 [Ni] et [Cs]) en fonction de temps avec une vitesse de filtre de $1,2.10^{-2}$ $m.s^{-1}$, pour une colonne de hauteur 4,7 cm, avec une concentration de Nickel en entrée de 22 ppm et une concentration de césium en entrée (variable) de 6, 23 et 47 ppm ; et résultats expérimentaux à t=2 min pour [Cs]= 6 ppm (Expérience 1 pour [Ni] et [Cs]), 23 ppm (Expérience 2 pour [Ni] et [Cs]) ou 47 ppm (Expérience 3 pour [Ni] et [Cs])..... 163
Figure 130 : Simulation sur OPTIPUR avec l'option NP de l'évolution de la concentration du Nickel et du Césium dans la colonne à t=1 h, t=2 h, t=3 h et t=4 h pour une concentration de Nickel en entrée de 22 ppm et une concentration de césium en entrée de 6 ppm, avec une vitesse de filtre de $1,2.10^{-2}$ $m.s^{-1}$ et dans une colonne de hauteur 4,7 cm..... 164
Figure 131 : Simulation sur OPTIPUR avec l'option NP de l'évolution de la concentration du Nickel et du Césium dans la colonne à t=2 h, pour une concentration de Nickel en entrée de 22 ppm et une concentration de césium en entrée de 6 ppm, avec une vitesse de filtre de $1,2.10^{-2}$ $m.s^{-1}$ et dans une colonne de hauteur 4,7 cm..... 165
Figure 132 : Evolution de la concentration de Nickel et de Césium en sortie en fonction de temps avec une vitesse de filtre de $1,2.10^{-2}$ $m.s^{-1}$, une colonne de hauteur 4,7 cm, avec une concentration de Nickel en entrée de 22 ppm et une concentration de césium en entrée de 6 ppm pour les résultats expérimentaux pour [Ni] et [Cs] et les simulations pour le [Ni] et le [Cs] 166
Figure 133 : Evolution de la concentration de Nickel et de Césium en sortie en fonction de temps avec une vitesse de filtre de $1,2.10^{-2}$ $m.s^{-1}$, pour une colonne de hauteur 4,7 cm, avec une concentration de Nickel en entrée de 22 ppm et une concentration de césium en entrée (variable) de 6 ppm (Expérience 1 pour [Ni] et [Cs] et leur Modélisation 1 [Ni] et [Cs]), 23 ppm (Expérience 2 pour [Ni] et [Cs] et leur Modélisation 2 [Ni] et [Cs]) ou 47 ppm (Expérience 3 pour [Ni] et [Cs] et leur Modélisation 3 [Ni] et [Cs]) 167
Figure 134 : Photographie du dispositif expérimental pour la régénération des résines..... 175
Figure 135 : Photographie du dispositif expérimental pour sécher la résine 176
Figure 136 : Photographie du dispositif expérimental pour centrifuger la résine..... 176
Figure 137 : Schéma représentant un exemple de circuit réalisable avec le logiciel OPTIPUR..... 185
Figure 138 : Schéma représentatif d'un front de concentration (c) en fonction d'une position (x) et d'un temps (t) ayant une vitesse (U) avec en rouge le profil de concentration à t_1 et en bleu à t_2..... 186
Figure 139 : Comparaison des droites d'étalonnage : — de référence correspondant au milieu primaire ; et ··· étudiée correspondant au milieu eau 196
Figure 140 : Capture d'écran du fichier « ctdp-resins » représentant la CE, la loi utilisée pour représenter la constante de sélectivité et les espèces ainsi que leur constante de sélectivité respective vis-à-vis d'une REI chargée en proton..... 206
Figure 141 : Capture d'écran du fichier « ctdp-core » pour l'espèce nickel accompagné de sa masse molaire et du rayon atomique..... 206

Liste des tableaux

Tableau 1: Liste des matériaux en contact avec le fluide primaire selon leurs surfaces pour une tranche 1300 MWe [Megard et al., 2006] 6
Tableau 2 : Résultats d'analyse en milieu de cycle dans la centrale de Penly en 1995 [(a)] [Elain, 2004] 7
Tableau 3 : Concentrations mesurées dans le fluide primaire avant et après oxygénation lors de la mise à l'arrêt à froid de la centrale de Fessenheim [Elain, 2004] 8
Tableau 4 : Présentation des rayons ioniques hydratés de cations [Kunin, 1982] 21
Tableau 5 : Dépendance de la vitesse de l'échange d'ions en fonction des conditions expérimentales [Helfferich, 1962] 37
Tableau 6 : Loi de vitesse pour l'échange binaire d'isotopes et d'ions pour un volume de solution externe infini [Helfferich, 1962] 42
Tableau 7 : MTC comparés avec d'autres constantes de transport [Cussler, 2009] 45
Tableau 8: Valence, coefficient de diffusion et constante de sélectivité des ions précédemment cités 94
Tableau 9 : Récapitulatif du protocole d'expérience 99
Tableau 10 : Présentation des domaines avec leurs taux de recouvrement et leurs intervalles de tolérance associés qui permettent d'évaluer l'incertitude par domaine 100
Tableau 11 : Critère de performance (En) et écart (Z score) obtenus en ICP-AES et en ICP-MS 100
Tableau 12 : En et Z score obtenus en ICP-AES et en ICP-MS 101
Tableau 13 : Paramètres utilisés pour le cas de référence de l'étude de l'IRN97H 104
Tableau 14: Récapitulatif des concentrations en entrée de l'expérience multi-composant 118
Tableau 15 : Résultats d'analyse de la porosité par RMN proton 119
Tableau 16 : Résultats obtenus pour la porosité et le coefficient de dispersion en fonction de la hauteur de colonne (de 0 à 8,8 cm) 120
Tableau 17: Récapitulatif des MTC obtenus pour le cas de référence (L=4,5 cm ; U_z=1,13.10^{-2} m.s^{-1} ; $C_{Ni}^{entrée}$=21,5 ppm) 147
Tableau 18: Récapitulatif de la porosité calibrée pour l'IRN97H et l'IRN99H 149
Tableau 19 : Présentation de l'appréciation obtenue en fonction de la valeur du critère de performance En 200
Tableau 20 : Présentation des calculs réalisés pour obtenir l'écart-type, l'intervalle de confiance, En et Z score dans le cadre de l'inter-comparaison de l'ICP-AES et de l'ICP-MS 201
Tableau 21: Valeurs des MTC du Nickel obtenues expérimentalement pour l'étude paramétrique sur l'IRN97H (incertitude 10 %) 202
Tableau 22: Valeurs des MTC du Nickel obtenues expérimentalement pour l'étude paramétrique sur l'IRN99H (incertitude 10 %) 202
Tableau 23: Valeurs des MTC du Césium obtenues expérimentalement pour l'étude paramétrique sur l'IRN97H (incertitude 10 %) 203
Tableau 24: Valeurs des MTC du Nickel et du Césium obtenues expérimentalement pour l'échange multi-composant sur l'IRN97H (incertitude 10 %) 203
Tableau 25: Valeurs des MTC du Nickel en fonction de la température (incertitude 10 %) 203
Tableau 26: Valeurs des MTC du Nickel obtenues expérimentalement pour le plan d'expérience (H1=4,6 cm et H2=8,5 cm ; C1=4,33 ppm et C2=18 ppm ; V1=6,62. 10^{-3} m.s^{-1} et V2=1,69.10^{-2} m.s^{-1}) sur l'IRN97H (incertitude 10 %) 203
Tableau 27: Valeurs des MTC du Nickel obtenues expérimentalement pour le plan d'expérience (H1= 4,3 cm et H2=8,6 cm ; C1=9,7 ppm et C2=26,2 ppm ; V1=6,47.10^{-3} m.s^{-1} et V2=1,74.10^{-2}.m.s^{-1}) sur l'IRN99H (incertitude 10 %) 204

Liste des annexes

Annexe 1 : Conditionnement de la résine 175
Annexe 2 : Protocole de pesée 176
Annexe 3 : Mesure de la CE par le protocole de Rohm et Haas: 177
Annexe 4 : Mesure de la CE par le protocole de dosage en retour 178
Annexe 5 : Calcul du critère de Helfferich 179
Annexe 6 : Valeur du coefficient de diffusion dans la REI 180
Annexe 7 : L'approche de Stefan-Maxwell 181
Annexe 8 : Calcul du MTC à partir du nombre de Sherwood 182
Annexe 9 : Solution analytique de l'équation générale du transport en milieu diffusif pour un régime non permanent 183
Annexe 10 : Rappel sur OPTIPUR 185
Annexe 11 : Théorème de Green-Ostrogradski 187
Annexe 12 : Fiche générale et fiche de lot de la REI type gel Amberlite IRN97H 188
Annexe 13 : Fiche générale et de lot de la REI type gel Amberlite IRN99H 191
Annexe 14 : Construction du profil d'exactitude [Mabrouk, 2012] 194
Annexe 15 : Comparaison des droites d'étalonnage en milieu primaire et eau en présence d'acide chlorhydrique [Bardot, 1995] 196
Annexe 16 : Synthèse des calculs pour les mesures correspondant à la valeur cible 25 ppb 197
Annexe 17 : Le calcul des incertitudes, de l'écart-type et de l'intervalle de confiance pour l'inter-comparaison ICP-MS 198
Annexe 18 : L'essai d'aptitude (En) et la valeur normalisée par rapport à un certain écart (Z score) pour l'inter-comparaison ICP-MS 200
Annexe 19 : Calculs réalisés dans le cadre de l'inter-comparaison ICP-AES et ICP-MS 201
Annexe 20 : Résumé des résulats expérimentaux autour MTC 202
Annexe 21 : Fichier d'entrée OPTIPUR du cas de référence envoyé au server 205
Annexe 22 : Définition de la « Common Thermodynamic Database Project » définie pour les REI (« ctdp-resins ») et les espèces chimiques (fichier « ctdp-core ») 206

Caractérisation des résines échangeuses d'ions d'intérêt pour les réacteurs à eau sous pression. Application et validation d'un modèle dédié.

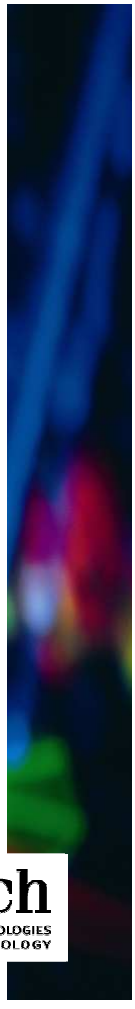
RESUME : Dans les centrales nucléaires à eau sous pression, les Résines Echangeuses d'Ions (REI) sont utilisées dans les circuits d'épuration. Dans le cadre de cette thèse, une étude qualitative a été réalisée afin de prédire les tendances du comportement d'une REI dans le cadre de son utilisation en condition centrale nucléaire. Fort des résultats de cette étude, nous avons cherché à caractériser quantitativement le comportement des REI en colonne. Pour cela, nous avons utilisé des solutions analytiques mais ces dernières se sont révélées valables uniquement dans des cas particuliers. Afin de trouver une solution générale, nous nous sommes donc tournés vers une solution numérique : OPTIPUR. En vue de la valider et aussi de mieux comprendre la cinétique en colonne, nous avons réalisé une étude expérimentale. Cette dernière vise à caractériser la résistance au transfert de masse en colonne et à mener une étude de sensibilité sur les paramètres influençant ce phénomène. Cette étude repose sur la détermination de la fuite ionique cinétique, correspondant à une certaine concentration de polluant présente en sortie de colonne en début d'expérience. Pour cela, nous avons testé l'influence de nombreux paramètres sur la fuite ionique cinétique. Nous avons ainsi vu l'importance de la vitesse de filtre et donc des conditions hydrodynamiques sur la fuite ionique cinétique. Ces nombreux résultats de fuite cinétique, ont été modélisés à l'aide de la corrélation empirique de Dwivedi & Upadhyay afin de tester sa validité. Par la suite, nous avons simulé nos résultats de fuite ionique cinétique avec deux options du logiciel OPTIPUR : option Mass Transfer Coefficient (MTC) et Nernst-Planck (NP). Ces dernières encadrent les résultats expérimentaux. L'option MTC d'OPTIPUR donne des résultats inférieurs alors que ceux obtenus avec l'option NP sont supérieurs aux résultats expérimentaux. Nous avons vu que dans le cadre d'un échange ternaire, seule l'option NP est valide. Nous avons proposé des solutions pour mieux caler les résultats obtenus numériquement. D'autres simulations ont été réalisées afin de vérifier les capacités de prédiction de l'appareil pour des expériences plus longues (allant jusqu'à la saturation de la REI). Les tendances observées étaient celles attendues. L'outil OPTIPUR est un outil précis et robuste pour étudier la cinétique en colonne.

Mots clés : résine échangeuse d'ions, cinétique en colonne, coefficient de transfert de masse, OPTIPUR

Characterization of ion exchange resins for nuclear power plants. Application and validation of a dedicated model.

ABSTRACT : In pressurized water reactor, ion exchange resins (IER) are used in systems purification. In this thesis, a qualitative study has been performed to predict the behavior of IER while used in nuclear plants conditions. Then, we searched to characterize the IER behavior in column through a quantitative study using analytical solutions. But these solutions worked only for particular cases. In order to find a general solution, we used a new numerical solution: OPTIPUR. To validate this general solution and get a better understanding of the kinetic in column, we performed an experimental study to characterize the resistance to mass transfer in column and to study the sensibility on the parameters influencing this phenomenon. This study is based on the characterization of the initial leakage (initial pollutant concentration at the column outlet). We tested numerous parameters on the initial leakage. We understood the importance of the superficial velocity and indeed of the hydrodynamic conditions on the initial leakage. These numerous results about initial leakage were modeled with an empirical correlation of Dwivedi and Upadhyay in order to validate it. Then, we modeled our results with the two options of OPTIPUR software: option Mass Transfer Coefficient (MTC) and Nernst-Planck (NP). These options encircle experimental results. The MTC option of OPTIPUR gives lower results while those obtained with the NP option are higher than the experimental results. We observed also that only the NP option was valid for a ternary exchange. We proposed solutions to get a better fit with the results obtained with OPTIPUR. We performed other simulations to check the prediction abilities of the software for longer experiments (until the IER saturation). The tendencies were those expected. The OPTIPUR software showed is accuracy and robustness to study column kinetic.

Keywords : ion exchange resin, column kinetic, mass transfer coefficient, OPTIPUR



MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY