

Haute Ecole de la Ville de Liège
(Catégorie technique)
Institut Supérieur d'Enseignement Technologique
Rue Sohet 21 - 4000 Liège

**Influence du deutérium sur l'échange isotopique du
tritium entre l'hydrogène et l'eau dans un réacteur à
contre-courant**

**Travail de fin d'études présenté par CLOSSET Raphaël
en vue de l'obtention du diplôme de :**

Bachelier en Chimie

Finalité : Chimie

Orientation : Chimie industrielle

Année académique 2004-2005

REMERCIEMENTS

Avant tout, je tiens à remercier l'ensemble du SCK•CEN pour son accueil et sa générosité.

Toute ma gratitude va à l'équipe qui m'a permis de partager son travail pendant plus de trois mois.

Merci tout particulièrement à Aimé Bruggeman, Johan Braet, Nathalie Impens (chefs de projet), Kris Dylst (responsable de laboratoire), Sven Vanderbiesen, John Seghers et Jo Van Laer (techniciens de laboratoire) et Edmond Dupuis (responsable du service des basses radiations).

Leur confiance, leur soutien et leurs conseils m'ont été très précieux. Leur collaboration m'a également permis de me perfectionner en langues néerlandaise et anglaise en m'intégrant au sein de leur groupe.

Je remercie Anisia Bornea et Marius Zamfirache, de passage au SCK•CEN, pour leurs avis et leur aide qui m'ont été d'une grande utilité.

Merci tout particulièrement à mon promoteur monsieur Fabris, professeur à l'ISET, pour m'avoir suivi lors de ce stage.

Enfin je voudrais remercier mes parents pour le soutien moral et financier qu'ils m'ont offert durant toute cette période.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	I
TABLE DES MATIERES	II
TABLE DES FIGURES	V
TABLE DES TABLEAUX	VII
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : LE SCK•CEN	2
CHAPITRE 2 : QUELQUES RAPPELS	4
2.1. Les isotopes	4
2.2. Notions de radioactivité	4
2.3. Demi-vie radioactive et loi de décroissance radioactive	5
CHAPITRE 3 : LE TRITIUM	7
3.1. Le tritium	7
3.1.1. Les différents isotopes de l'hydrogène	7
3.1.2. Propriétés des isotopes de l'hydrogène	8
3.1.3. Particularité du tritium	8
3.1.4. Les différentes formes de tritium	9
3.1.5. Dangers et normes relatives au tritium	9
3.1.5.1. Dangers du tritium	9
3.1.5.2. Normes	10
3.2. Les sources de tritium	11
3.2.1. Origine naturelle	11
3.2.2. Essais atomiques	12
3.2.3. Centrales nucléaires	12
3.2.4. Usines de retraitement	13
3.2.5. Autres installations	13

3.3. Quelques applications du tritium	14
3.3.1. Fusion nucléaire pour la production d'énergie	14
3.3.1.1. Problèmes d'énergie	14
3.3.1.2. Principe	15
3.3.1.3. JET	17
3.3.1.4. ITER	18
3.3.2. La bombe à hydrogène	19
3.3.3. L'émission de lumière	20
CHAPITRE 4 : LA DETRITIATION	21
4.1 Introduction	21
4.1.1. Le projet européen	21
4.1.2. Installation CECE avec échange LPCE H ₂ -H ₂ O	23
4.2. Installation du SCK•CEN	25
4.2.1. Description de l'installation	25
4.2.2. L'échange isotopique	26
4.2.3. Modèle théorique utilisé	28
4.2.4. Techniques de mesure du tritium	29
4.2.4.1. Compteur à scintillation liquide	29
4.2.4.2. Compteurs proportionnels	30
4.2.4.3. Méthode à l'oxyde de cuivre	31
4.2.5. Technique de mesure du deutérium	32
CHAPITRE 5 : TRAVAIL THEORIQUE	34
5.1. Recherche des constantes d'équilibre de réactions	34
5.1.1. Introduction	34
5.1.2. Constantes d'équilibre trouvées dans la littérature	36
5.1.2.1. $HT + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HTO_{(l)} + H_2$	36
5.1.2.2. $HD + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HDO_{(l)} + H_2$	36
5.1.2.3. $DT + D_2O_{(l)} \rightleftharpoons DTO_{(l)} + D_2$	38

5.1.2.4.	$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2 HD$	40
5.1.2.5.	$H_2 + DT \rightleftharpoons HT + HD$	41
5.1.2.6.	$D_2 + HT \rightleftharpoons HD + DT$	41
5.1.2.7.	$H_2O_1 + D_2O_1 \rightleftharpoons 2HDO_1$	42
5.1.3.	Détermination des autres constantes d'équilibre	43
5.1.4.	Récapitulatif des valeurs	44
5.2.	Analyse d'échanges isotopiques	45
5.2.1.	L'échange protium-deutérium	46
5.2.2.	L'échange deutérium-tritium	49
5.2.2.1.	Estimations théoriques	49
5.2.2.2.	Calcul des paramètres opératoires	51
CHAPITRE 6 : TRAVAIL EXPERIMENTAL		54
6.1.	L'échange protium-tritium	54
6.1.1.	Calcul des débits	54
6.1.2.	Calcul des activités	55
6.1.3.	Calcul des performances	56
6.1.4.	Conclusion	58
6.2.	L'échange protium-deutérium	58
6.2.1.	Calcul des débits	59
6.2.2.	Calcul des concentrations de deutérium	59
6.2.3.	Calculs à effectuer	62
CONCLUSION		64
RESUME		65
BIBLIOGRAPHIE		66
GLOSSAIRE		68
ERRATA		69

TABLE DES FIGURES

Figure 2.1 : Décroissance radioactive d'un radionucléide en fonction du temps	6
Figure 3.1 : Schéma d'une centrale à fusion nucléaire	17
Figure 3.2 : Vue de l'intérieur du tokamak de JET	18
Figure 3.3: Aperçu d'ITER	19
Figure 4.1 : Procédé CECE avec échange H ₂ -H ₂ O	23
Figure 4.2 : Installation de test du catalyseur au SCK•CEN	25
Figure 4.3 : Mélange de particules de catalyseur et de spirales en acier inoxydable	27
Figure 4.4 : Principe d'un compteur à scintillation liquide	29
Figure 4.5 : Schéma d'un compteur proportionnel	31
Figure 4.6 : Représentation du système ATR	32
Figure 4.7 : L'interféromètre "Rocksolid"	33
Figure 5.1 : $\text{HD} + \text{H}_2\text{O}_{(v)} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HDO}_{(v)}$	37
Figure 5.2 : $\text{HDO}_{(v)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(v)} + \text{HDO}_{(l)}$	37
Figure 5.3 : $\text{HD} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HDO}_{(l)}$	38
Figure 5.4 : $\text{DT} + \text{D}_2\text{O}_{(v)} \rightleftharpoons \text{D}_2 + \text{DTO}_{(v)}$	39
Figure 5.5 : $\text{DTO}_{(v)} + \text{D}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{D}_2\text{O}_{(v)} + \text{DTO}_{(l)}$	39
Figure 5.6 : $\text{DT} + \text{D}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{D}_2 + \text{DTO}_{(l)}$	40
Figure 5.7 : $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HD}$	40
Figure 5.8 : $\text{H}_2 + \text{DT} \rightleftharpoons \text{HT} + \text{HD}$	41
Figure 5.9 : $\text{D}_2 + \text{HT} \rightleftharpoons \text{HD} + \text{DT}$	42
Figure 5.10: $\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{D}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons 2 \text{HDO}_{(l)}$	42

Figure 5.11 : Schéma de l'échange H-D	46
Figure 5.12 : Schéma de l'échange D-T	49
Figure 6.1.: Spectre d'absorption infrarouge d'une solution à 10% de D ₂ O dans H ₂ O	60
Figure 6.2 : Droite d'étalonnage de HDO aux grandes fractions molaires	61
Figure 6.3 : Droite d'étalonnage de HDO aux fractions molaires intermédiaires	61
Figure 6.4 : Droite d'étalonnage de HDO aux faibles fractions molaires	62

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Les isotopes de l'oxygène	4
Tableau 3.1 : Les isotopes de l'hydrogène	8
Tableau 5.1 : Tableau récapitulatif des valeurs des constantes d'équilibre des réactions	44
Tableau 6.1 : Résultats de l'échange H-T	58

INTRODUCTION

Dans quelques dizaines d'années, nous verrons se développer, à travers le monde, des réacteurs à fusion nucléaire pour nous alimenter en énergie. Les déchets produits par ce type d'installation seront essentiellement composés de tritium. Cet isotope étant radioactif, il est important de prendre toutes les dispositions nécessaires pour éviter une contamination de l'environnement.

Depuis plus de vingt ans, le SCK•CEN a développé un catalyseur hydrophobe qui peut être utilisé pour réaliser l'échange isotopique du tritium entre de l'hydrogène gazeux et l'eau liquide, dans un réacteur à contre-courant.

Depuis peu, des recherches effectuées dans le domaine de la détritiation ont démontré que les rejets de tritium issus des réacteurs à fusion contiendront une quantité non négligeable de deutérium.

Il est donc nécessaire de connaître l'impact que le deutérium peut avoir sur l'échange de tritium entre l'hydrogène gazeux et l'eau liquide. Dans ce but, des échanges de deutérium entre l'hydrogène gazeux et l'eau légère ainsi que des échanges de tritium entre le deutérium gazeux et l'eau lourde doivent d'abord être étudiés.

A cet effet, des constantes d'équilibre de réactions ont été établies et des estimations théoriques ont été réalisées.

CHAPITRE 1 : LE SCK•CEN ^[22]

Situé à Mol en Campine, le centre d'étude de l'énergie nucléaire est un organisme fédéral pour la recherche scientifique dans le domaine des applications sûres et pacifiques de l'énergie nucléaire à usage industriel et médical. Il œuvre avant tout dans la recherche sur les besoins futurs et le maintien d'assurances maximales de sécurité pour l'homme et l'environnement. En outre le SCK•CEN assure, depuis 1952, d'amples services aux autorités, à l'industrie, au monde scientifique et médical ainsi qu'à la population. Lorsqu'il informe, le centre d'étude est accepté comme étant digne de foi et objectif aussi bien au niveau national qu'international.

Voici un aperçu des différentes activités exercées au SCK•CEN :

La matière fissile : des études sont menées pour connaître la manière dont la matière fissile réagit à une irradiation prolongée dans un réacteur. Cette recherche, qui a pour but l'optimisation de l'utilisation des matières fissiles dans un réacteur, est non seulement intéressante au point de vue industriel, mais aussi au point de vue biologique et environnemental.

Les oxydes mixtes : appelés aussi MOX, ces oxydes de plutonium et d'uranium sont recyclés de manière optimale pour satisfaire au développement durable. Ce procédé a été développé grâce à la collaboration entre le SCK•CEN et Belgonucléaire. En ce moment, le centre poursuit sa recherche dans l'amélioration de l'assemblage des crayons de combustible, non seulement pour développer la meilleure méthode de dépôt des MOX irradiés, mais aussi dans le but de satisfaire aux exigences de leurs clients.

La sûreté des réacteurs : cette recherche d'ordre économique et écologique vise à déterminer de manière précise la durée de vie sûre des réacteurs nucléaires. Plus cette durée de vie sûre sera déterminée et augmentée, plus la fréquence de construction et de démantèlement ultérieurs tendra à diminuer.

Le réacteur BR2 : il est l'un des réacteurs de recherche les plus performants dans le monde car il a été conçu de manière à ce que la recherche sur la sûreté puisse aller de paire avec la production de radio-isotopes pour la médecine nucléaire.

Myrrha : étant donné que le réacteur BR2 ne durera pas éternellement, MYRRHA constitue la succession de celui-ci. MYRRHA associe un accélérateur de particules, un système sous critique ainsi qu'une source de spallation. Il jouera un rôle important dans la recherche sur la transmutation des déchets nucléaires et la production de radio-isotopes pour la médecine nucléaire.

La radioprotection : dans ce domaine, le centre d'étude maintient sa connaissance et son renom international, et veut même renforcer sa position. Cette connaissance est mise à la disposition des autorités et de la population par l'intermédiaire de participations à des programmes européens. Son but premier est la protection de l'homme et de l'environnement.

Le démantèlement des réacteurs : le démantèlement du réacteur à eau pressurisée BR3 permet d'essayer de nouveaux procédés, d'estimer les coûts, la quantité de déchets produits et le risque auquel seront soumis les travailleurs lors d'opérations de ce type.

Le dépôt des déchets radioactifs : en plus d'utiliser des barrières de protection autour des déchets radioactifs stockés, ces derniers sont étudiés intensivement, tant en surface que dans le sous-sol. Depuis plusieurs années, le SCK•CEN dispose d'un laboratoire dans les couches profondes d'argile de Boom à 225 m de profondeur.

La lutte contre le détournement de matériaux stratégiques : le SCK•CEN participe aux efforts de l'Agence Internationale pour l'Energie Atomique (AIEA à Vienne) pour empêcher la prolifération non désirée de matières fissiles, par le biais de contrôles techniques, exprimant ainsi la volonté de la Belgique de persévérer dans cette voie.

Le tritium : des recherches visant à étudier son comportement aussi bien au niveau industriel qu'environnemental sont menées au SCK•CEN depuis une vingtaine d'années. Ces applications joueront un rôle important au niveau de la fusion nucléaire.

CHAPITRE 2 : QUELQUES RAPPELS

2.1. Les isotopes ^{[6] [26]}

Un élément chimique est caractérisé par son nombre de protons. Comme il est globalement neutre, il contient exactement le même nombre de protons que d'électrons. Sa masse est égale à la somme des masses de ses protons et de ses neutrons (la masse des électrons pouvant être considérée comme négligeable). Mais à un élément peuvent correspondre plusieurs atomes différents. Ces atomes sont appelés isotopes de l'élément considéré. Leur différence tient au nombre de neutrons présents. Ils ont donc une masse différente. Dans la nature, le pourcentage de chaque isotope d'un élément considéré est toujours constant quel que soit l'échantillon considéré.

Prenons par exemple le cas de l'oxygène qui a 3 isotopes naturels: le ¹⁶O, le ¹⁷O et le ¹⁸O. Quel que soit l'échantillon considéré, les proportions de ¹⁶O, ¹⁷O et ¹⁸O seront toujours respectées.

Isotope	¹⁶ O	¹⁷ O	¹⁸ O
Abondance (%)	99,762	0,038	0,200
Masse (uma)	15,99491	16,99913	17,99916

Tableau 2.1 : Les isotopes de l'oxygène

La masse atomique moyenne de l'oxygène s'obtient en faisant la moyenne pondérée des masses de ses 3 isotopes.

Les isotopes d'un même élément ont des propriétés chimiques quasiment identiques et des propriétés physiques différentes.

2.2. Notions de radioactivité ^[26]

Dans l'exemple ci-dessus, les isotopes de l'oxygène sont stables. Mais dans la nature, il existe des isotopes de certains éléments qui ne le sont pas. Ceux-là sont aussi appelés radionucléides (ce qui veut dire noyaux radioactifs) ou encore radio-isotopes (isotopes

radioactifs). Pour se stabiliser, ils peuvent se transformer en un autre élément qui est stable ou non. On dit qu'ils transmutent. Si ce dernier n'est pas stable, il continuera à transmuter jusqu'à l'obtention d'un isotope stable. Cette transmutation s'accompagne de l'émission de rayonnement corpusculaire (α , β^+ , β^- , proton, deutéron, n°). Une autre possibilité de stabilisation est l'émission d'un rayonnement électromagnétique (γ). Dans ce cas, il n'y a pas de transmutation. Mais l'isotope se transforme en un autre isotope de l'élément considéré. La radioactivité a été mise en évidence pour la première fois en 1896 par Henri Becquerel qui remarqua que des sels d'uranium avaient imprimé des plaques photographiques.

Mais il faut insister sur le fait que la radioactivité est, avant tout, un phénomène naturel. Par exemple, le ^{14}C est produit par l'action des rayons cosmiques (dans ce cas, des neutrons) sur le ^{14}N des hautes couches de l'atmosphère. Citons aussi le cas du ^{222}Rn des roches qui transmute spontanément vers le ^{218}Po avec l'émission d'une particule α .

Bien entendu cela ne s'arrête pas là. Depuis plus d'un siècle maintenant, des recherches s'orientent vers la production de radio-isotopes artificiels à des fins industrielles, thérapeutiques, militaires, agricoles, ...

2.3. Demi-vie radioactive et loi de décroissance radioactive ^[28]

Chaque isotope radioactif est caractérisé par une constante λ qui est appelée constante de désintégration. On utilise habituellement une autre caractéristique : la période ou demi-vie de l'isotope. Cette notion est plus facile à imaginer. On entend par période ou demi-vie, notée $t_{1/2}$, le temps nécessaire pour que la moitié des noyaux d'un échantillon aient transmuté.

La vitesse de désintégration $-dN/dt$ est proportionnelle au nombre de noyaux radioactifs N présents. Les constantes λ et $t_{1/2}$ sont aussi proportionnelles.

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

$$\ln\left(\frac{N_0}{N}\right) = \lambda \cdot t$$

$$\text{Donc si } \frac{N_0}{N} = 2, \text{ alors } \frac{\ln 2}{\lambda} = t_{1/2}$$

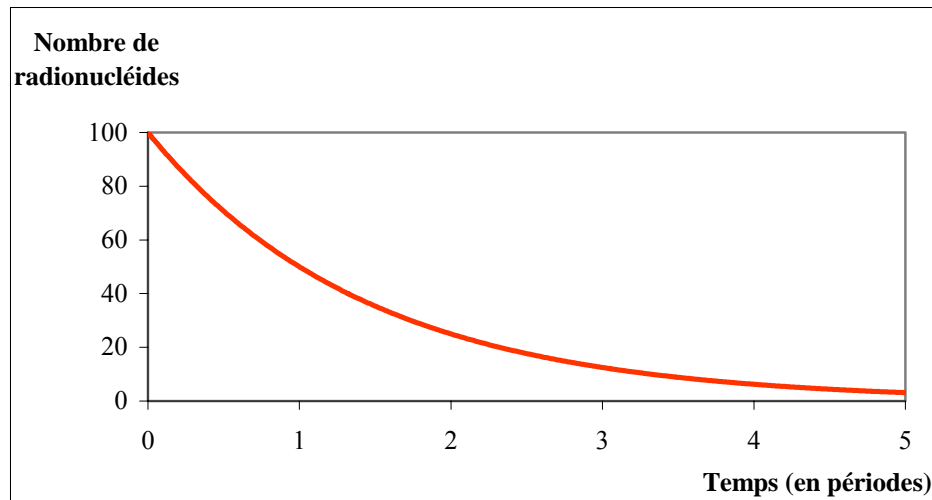


Figure 2.1 : Décroissance radioactive d'un radionucléide en fonction du temps

Connaissant λ et N , il est possible de calculer l'activité d'un échantillon en multipliant ces deux valeurs.

La stabilité des noyaux radioactifs varie considérablement d'un nucléide à l'autre. Considérons par exemple le ^{212}Po qui a une période de 10^{-7} secondes (un dix millionième de seconde) ainsi que le ^{204}Pb qui lui est presque stable avec une période de 10^{26} secondes (soit dix trillions d'années).

CHAPITRE 3 : LE TRITIUM

3.1. Le tritium

3.1.1. Les différents isotopes de l'hydrogène ^[10]

L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers. Il est aussi l'atome le plus léger qui soit et il n'échappe pas à la règle des isotopes expliquée à la rubrique 2.1. Pour sa part, l'hydrogène peut se trouver sous la forme d'un de ses 3 isotopes : le protium (plus couramment appelé hydrogène), le deutérium et le tritium.

Le protium est un isotope stable et est aussi le plus abondant. Il a été isolé des autres atomes par Cavendish en 1776. Il est noté H ou bien ^1H . Il est composé d'un proton et d'un électron.

Le deutérium est le deuxième isotope stable de l'hydrogène qui comporte un neutron en plus de son proton et de son électron. Un atome d'hydrogène sur environ 6500 est du deutérium. Il a été découvert par le chimiste Harold Clayton Urey (Prix Nobel de chimie en 1934) lors de l'électrolyse prolongée de l'eau. On le trouve notamment dans l'eau lourde (D_2O). L'eau lourde sert de modérateur de neutrons dans certains types de réacteurs nucléaires. Ce deutérium servira aussi dans les futurs réacteurs à fusion nucléaire. Il est noté D ou bien ^2H .

Le tritium est l'isotope radioactif de l'hydrogène. Il est composé d'un proton, d'un électron et de 2 neutrons. Il a été découvert en 1934 par Rutherford au cours d'une de ses toutes dernières expériences lors du bombardement d'une cible de deutérium par des deutons. Il observa l'émission de neutrons et de protons qu'il attribua à la formation d'un isotope de masse 3 de l'hélium et d'un isotope de masse 3 de l'hydrogène. Plus tard, Alvarez a séparé les deux isotopes et a montré que ^3He est stable tandis que ^3H est radioactif. Ce dernier peut aussi être noté T.

3.1.2. Propriétés des isotopes de l'hydrogène ^{[10] [29]}

Le protium, le deutrium et le tritium sont, tous trois, des atomes d'hydrogène. Ils ont donc des propriétés chimiques quasiment identiques (perméabilité dans tous les matériaux, grande réactivité avec l'oxygène, nombres d'oxydation,...).

Mais ils ont des propriétés physiques différentes (nombre de neutrons, température de fusion, température d'ébullition, ...). Les principales propriétés physiques des différents isotopes de l'hydrogène sont reprises dans le tableau ci-dessous.

Nom	Protium	Deutérium	Tritium
Notation	H	² H ou D	³ H ou T
Nombre de p ⁺ ou e ⁻	1	1	1
Nombre de n ^o	0	1	2
Masse (uma)	1,00783	2,01400	3,01605
T _f (K) à 1 atm	14	19	21
T _e (K) à 1 atm	20	24	25
Abondance (%)	99,985	0,015	10 ⁻¹⁶

Tableau 3.1 : Les isotopes de l'hydrogène

3.1.3. Particularité du tritium ^{[5] [20]}

La grande particularité du tritium est sa radioactivité. En effet le tritium est un émetteur β⁻. Il se désintègre selon la réaction suivante:



Dans cette réaction, un des neutrons du tritium se scinde en un p⁺ (ce qui implique la formation d'hélium) et un e⁻ qui sera responsable du rayonnement β⁻ émis. A noter qu'une particule d'anti-matière, un anti-neutrino, est aussi émise.

La demi-vie du tritium est égale à 12,35 ans, ce qui correspond à une constante de désintégration de 5,6.10⁻² a⁻¹. Donc 5,6 % de la masse d'un échantillon de tritium disparaît chaque année. Cette décroissance peut être considérée comme rapide sur l'échelle des

décroissances radioactives de l'ensemble des isotopes connus. La faible abondance du tritium est expliquée d'une part par sa faible production et d'autre part par sa rapide désintégration.

L'énergie émise par l'électron lors de la décroissance β^- a une valeur moyenne de 5,685 keV avec une valeur maximale située à 18,6 keV. Son activité massique est égale à $3,57 \cdot 10^{14}$ Bq/g de T_2 .

3.1.4. Les différentes formes de tritium ^[10]

Comme les différents isotopes de l'hydrogène ont des propriétés chimiques quasiment identiques, le tritium peut se trouver en combinaison avec un ou plusieurs autres atomes capables de réagir avec l'hydrogène. Il peut se combiner à d'autres éléments et se présenter sous forme gazeuse (exemple : HTS). Il peut se trouver sous forme aqueuse (exemple : formation d'eau tritiée HTO). On en retrouve aussi dans des molécules organiques (polymères, huiles,...) ou encore biochimiques en cas d'intoxication (sang, ADN, ...). La combinaison avec certains métaux est aussi possible (cas des hydrures).

3.1.5. Dangers et normes relatives au tritium

3.1.5.1. Dangers du tritium ^[5]

L'énergie maximale des électrons émis par le tritium est de 18,6 keV, ce qui leur donne un parcours de l'ordre de 6 μ m dans l'eau. Cette valeur est quasiment égale à la valeur de pénétration dans les tissus humains. Le tritium a 3 moyens de pénétration dans l'organisme : la diffusion cutanée, l'ingestion et l'inhalation.

La peau humaine est constituée de l'épiderme (20-100 μ m d'épaisseur), du derme (1 à 3 mm d'épaisseur) et de l'hypoderme. Les cellules responsables des cancers de la peau et autres types de dommages se situent à la couche de base de l'épiderme et dans le derme, ce qui veut dire que les électrons, émis par le tritium en dehors du corps humain, ne pourront pas atteindre ces cibles. En d'autres termes, ces électrons ne peuvent infliger des dommages à l'organisme que si le tritium est présent à l'intérieur du corps. Cela implique aussi que les détecteurs les plus couramment utilisés, à savoir les badges à films (LSC), les dosimètres à

thermoluminescence (TLC), ... sont inefficaces. Les seuls moyens de détecter le tritium à l'intérieur du corps sont : les prises d'urine, de sang et de vapeur d'eau expirée. Ces échantillons sont ensuite analysés grâce à un compteur à scintillation liquide.

Le tritium peut entrer dans l'organisme sous 3 formes: gazeuse (HT), d'eau tritiée (HTO) et combiné aux molécules organiques "tritium lié organiquement", noté T_{orga} . Seule une fraction de HT ou de T_{orga} est incorporable par l'organisme. Par contre, sous forme HTO, il est absorbé très rapidement et presque totalement. D'ailleurs, c'est la forme HTO qui est transportable par le sang du fait de la faible solubilité de l'hydrogène.

En pratique, la période biologique du tritium est d'environ 10 jours pour la forme HTO. Mais lorsque le tritium s'est accumulé dans l'organisme sous forme organique, cette période peut atteindre des mois, voire des années en fonction du type de liaison engendrée.

Les risques les plus dangereux d'une intoxication au tritium sont, à long terme, l'incorporation à l'ADN, dont un hydrogène sur quatre est échangeable. Les symptômes d'une intoxication aiguë sont : nausées, fatigues ; ceux d'une intoxication chronique sont : hypertension, ulcère duodéal, fatigue générale, nausées. Du point de vue biochimique, on peut s'attendre à une diminution du nombre des cellules de la moelle osseuse ainsi que du nombre de globules rouges.

3.1.5.2. Normes ^[10]

Il existe deux sortes de normes, l'une concerne la dose absorbée, l'autre concerne le rejet de tritium dans l'environnement.

Un membre de la population belge peut recevoir une dose annuelle de 1 mS. Un travailleur, soumis à des radiations ionisantes, peut recevoir une dose de 20 mS.

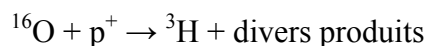
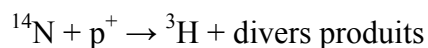
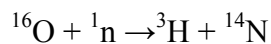
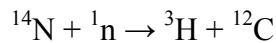
Par ingestion, un adulte belge peut recevoir une dose équivalente de $1,8 \cdot 10^{-11}$ Sv.Bq⁻¹ d'eau tritiée et $4,2 \cdot 10^{-11}$ Sv.Bq⁻¹ de tritium lié organiquement. Par inhalation, il peut recevoir une dose équivalente de $1,8 \cdot 10^{-11}$ Sv.Bq⁻¹ d'eau tritiée et $4,1 \cdot 10^{-11}$ Sv.Bq⁻¹ de tritium lié organiquement.

L'eau peut contenir une concentration de tritium correspondant à une activité maximale de 55 Bq/mL. Pour les concentrations présentes dans l'atmosphère, on parle du temps de rétention dans les poumons : faible, moyen et long. Si le temps de rétention est faible, le tritium sera vite expiré. Au contraire s'il est élevé, le tritium restera longtemps dans les poumons. Pour la vapeur d'eau tritiée, la concentration est de $2,0 \cdot 10^4$ Bq.m⁻³ si le facteur de rétention est faible, $2,7 \cdot 10^3$ Bq.m⁻³ s'il est moyen et $4,8 \cdot 10^2$ Bq.m⁻³ s'il est élevé.

3.2. Les sources de tritium ^{[5] [14]}

3.2.1. Origine naturelle

Le présence de dix fois plus de ³He (produit de désintégration du tritium) dans l'hélium atmosphérique que dans l'hélium provenant des puits de pétrole a conduit à l'hypothèse d'une production naturelle de tritium par l'action des rayons cosmiques sur certains constituants de l'air. Des confins de l'espace nous viennent des protons et des neutrons, qui, par leur action sur l'azote ou l'oxygène de la couche de l'atmosphère principalement située entre 10 et 30 kilomètres d'altitude, donnent lieu aux réactions nucléaires suivantes :



Les atomes de tritium peuvent ainsi se combiner aux atomes de protium pour ainsi donner naissance à des molécules de HT. Si les tritons descendent plus bas dans l'atmosphère, ils peuvent surtout s'incorporer aux molécules de vapeur d'eau qui s'y trouvent de manière plus abondante. Cette existence de tritium atmosphérique, d'origine naturelle, fut confirmée par la mesure du tritium contenu dans l'eau de pluie et dans les eaux de surface alimentées par les eaux de pluie.

Moins abondamment que dans l'atmosphère, le ³He existe aussi dans les gaz naturels du sol et des puits de pétrole. Il a été montré que du tritium peut être produit dans la couche terrestre par réaction de neutrons sur le lithium contenu dans les roches. Les neutrons qui interviennent dans cette réaction proviennent de la fission spontanée de l'uranium et des

réactions engendrées par le rayonnement alpha de l'uranium et du thorium présents dans le sol. La production dans la couche terrestre est difficile à estimer exactement, mais il semble qu'elle soit très petite devant la production atmosphérique.

Selon une étude menée en 1977, il semblerait que les rayons cosmiques contribuent annuellement à la production de $3,2$ à 4.10^{25} atomes de tritium, soit environ 150 à 190 g, ce qui correspond à une activité de 57 000 à 71 000 TBq/an.

3.2.2. Essais atomiques

Depuis l'explosion de la première bombe atomique américaine en 1945, de nombreux radionucléides ont été rejetés dans l'atmosphère. Mais ce n'est qu'à partir de 1954 qu'une série d'essais nucléaires utilisant des bombes à hydrogène a vraiment accru les rejets de tritium dans l'atmosphère jusqu'à la cessation des essais atmosphériques en 1963.

Selon les estimations, 650 kg de tritium auraient été relâchés dans l'atmosphère durant ces années, correspondant ainsi à une activité de plus ou moins 240 EBq. De cette quantité, les essais des bombes à hydrogène en seraient responsables pour plus de 99 %. De nos jours il ne doit plus en rester que de l'ordre de 37 kg, soit une activité de l'ordre de 14 EBq.

Si ces essais ont contaminé l'environnement de la planète, il a cependant été possible d'utiliser ce tritium sous forme oxydée (HTO) et sous forme gazeuse (HT et T-méthane) comme traceurs radioactifs pour étudier la cinétique de l'eau, de l'hydrogène et du méthane dans l'environnement à l'échelle globale.

3.2.3. Centrales nucléaires

Le tritium est formé dans les réacteurs des centrales nucléaires par fission ternaire de l'uranium et du plutonium. Dans ce type de réaction, un noyau lourd est bombardé par un neutron et il en résulte 3 produits de fission dont un est du tritium. Dans le cas des réacteurs à eau pressurisée, le tritium reste confiné en quasi-totalité dans le combustible.

Le tritium peut aussi être produit par activation neutronique d'éléments légers : bore, lithium et béryllium, présents dans le circuit primaire des réacteurs. Pour un réacteur à eau

pressurisée de plus ou moins 1000 MW, les rejets de tritium dans l'atmosphère sont de 10 à 15 TBq/an. Les rejets de tritium par voie gazeuse ne représentent que quelques pourcents des rejets liquides.

Dans les réacteurs à eau lourde, la production de tritium par activation neutronique du deutérium de l'eau lourde dépasse de très loin la production de tritium dans le combustible lui-même.

3.2.4. Usines de retraitement

Le retraitement consiste à séparer les différents combustibles usés, déchargés des réacteurs par cisailage et dissolution. Après cisailage, la quasi-totalité du tritium présent dans les combustibles ainsi que dans la gaine en alliage de zirconium reste prisonnier des coques destinées au conditionnement. Le tritium non piégé est récupéré sous forme d'eau liquide tritiée (HTO) et rejeté dans l'environnement. Cette fraction représente 6,25 TBq par tonne de matériau traité (en France, 1600 tonnes sont traitées annuellement). Ici aussi, une faible fraction de tritium s'évapore et est évacuée sous forme gazeuse par le circuit de ventilation.

3.2.5. Autres installations

Le tritium est aussi rejeté par d'autres installations industrielles (agents de scintillation dans les peintures luminescentes pour l'horlogerie, les boussoles, le marquage des voies de secours en aéronautique, ...), des centres de recherches et universitaires, des hôpitaux ainsi que des installations militaires.

3.3. Quelques applications du tritium

3.3.1. Fusion nucléaire pour la production d'énergie

3.3.1.1. Problèmes d'énergie

Aujourd'hui, nos besoins quotidiens d'énergie sont assurés par les énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon dans certains pays), l'énergie nucléaire qui tient un rôle dans la production d'électricité (réacteurs à fission de différents types en usage dans la plupart des pays industrialisés et en cours de développement dans certains pays) et les énergies renouvelables (solaire, éolienne, hydroélectrique, marémotrice, géothermique,...). Ces dernières sont peu ou non polluantes et sont par conséquent d'excellentes candidates comme solution pour le futur. L'énergie nucléaire de fission ainsi que les énergies fossiles continueront vraisemblablement à nous approvisionner pendant encore plusieurs dizaines d'années.

Il subsiste cependant quelques problèmes si on ne se base que sur ces 3 types d'énergie pour satisfaire les besoins des générations à venir.

Le premier problème vient d'une conjonction de 3 facteurs : la croissance démographique, les besoins énergétiques de plus en plus croissants, en particulier des pays comme la Chine ou l'Inde qui connaissent un développement surprenant, et l'épuisement des ressources de pétrole. Les grands gisements exploitables économiquement et techniquement, permettant en outre un prix abordable au consommateur, seront bientôt épuisés.

Le deuxième problème nous vient des déchets. Les produits de fission nucléaire ont un temps de demi-vie souvent élevé. Nous ne pourrions pas les stocker indéfiniment sans que les générations à venir aient à en payer les conséquences. De plus, la pollution relâchée dans l'atmosphère via les énergies fossiles est responsable de l'effet de serre.

Les énergies renouvelables sont nombreuses et variées mais trop aléatoires : exposition solaire insuffisante, vent parfois capricieux, énergie géothermique disponible uniquement dans certains pays comme l'Islande,... Ces énergies apparaissent donc insuffisantes pour couvrir

tous les besoins énergétiques futurs. Elle pourront cependant être utilisées comme énergies d'appoint.

Une solution est de se tourner vers la fusion nucléaire. Comme carburants de base, elle utilise le deutérium et le tritium. Le deutérium est abondamment présent dans la nature et il en existe plusieurs dizaines de grammes par m³ d'eau. Le tritium est, quant à lui, radioactif et vu sa courte demi-vie, il doit être préparé à partir de lithium. Considérant le lithium présent dans la croûte terrestre et dans les océans, ainsi que la quantité d'eau permettant de fournir du deutérium, il y aurait de quoi assurer du carburant de fusion pour au moins un million d'années. De plus cette énergie est quasiment non polluante (voir chapitre 4).

3.3.1.2. Principe ^[20]

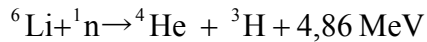
Le principe de la fusion nucléaire est le suivant : deux atomes légers fusionnent pour donner naissance à un noyau plus lourd appelé produit de fusion. La masse du noyau de ce dernier est inférieure à la somme des masses des deux noyaux initiaux. La différence est convertie en énergie selon la formule bien connue d'Albert Einstein $E = m.c^2$ (formule qui montre la relation entre la masse et l'énergie d'un corps).

Dans le cas qui nous intéresse, un noyau de deutérium ²H et un noyau de tritium ³H fusionnent pour donner naissance à un noyau d'hélium ⁴He (particule α qui possède 3,5 MeV d'énergie) et un neutron qui a, quant à lui, 14,1 MeV. Comme expliqué plus haut, l'énergie des produits de fusion est due à la différence des masses qui a été transformée en énergie cinétique transmise à la particule α et au neutron.



D'autres réactions de fusion pourraient être envisagées, comme la fusion "D-D" ou même la fusion de deux éléments légers, qui théoriquement est possible. Mais c'est la réaction "D-T" qui a la plus grande probabilité de se produire aux températures actuellement accessibles. De plus, comme cette réaction libère une grande quantité d'énergie, elle apparaît être la meilleure candidate pour la fusion.

Cette réaction présente encore un avantage. Le neutron libéré étant neutre, il peut s'échapper du plasma et donc être capturé par une source de lithium qui selon la réaction:



peut produire du tritium, carburant nécessaire pour entretenir la fusion.

Dans le but de fusionner, les noyaux de deutérium et de tritium, positivement chargés, doivent recevoir une énergie cinétique suffisamment élevée (vitesse) pour surmonter leur répulsion électrostatique lors de la collision (due à la répulsion des charges positives des noyaux). Cette énergie cinétique est donnée par une température très élevée. Pour la fusion "D-T", cette température est de l'ordre de 100 à 150 millions de degrés centigrades. A de telles températures, les carburants sont complètement ionisés, formant un plasma (mélange d'ions ${}^2\text{H}^+$, d'ions ${}^3\text{H}^+$ et d'électrons).

Il faut que le plasma ne se trouve pas en contact avec les parois de la chambre car, à ces températures, la chambre fondrait (aucun matériau ne peut résister à de telles températures). De plus, le plasma se refroidirait, serait pollué par la couche érodée de la surface et perdrait ainsi les conditions nécessaires à la réaction de fusion. Dans le but d'atteindre ces conditions, le plasma est confiné dans un tore et maintenu loin des murs par de puissants champs magnétiques. Les particules chargées constituant le plasma (${}^2\text{H}^+$, ${}^3\text{H}^+$ et e^-) tournent en orbite autour des lignes fermées de champ magnétique. Pourvu que le champ magnétique soit fort assez et que ses lignes forment des surfaces fermées, les ions ${}^2\text{H}^+$ et ${}^3\text{H}^+$ sont captés sur ces surfaces jusqu'à leur collision, provoquant ainsi la réaction de fusion. Après l'amorçage de la réaction, les particules d'hélium, piégées par le champ magnétique, sont dotées d'une énergie résiduelle de 3,5 MeV qui permettra d'auto entretenir la fusion (pour autant que le plasma contienne assez de D et de T).

La fusion nucléaire peut aussi être obtenue par "confinement inertiel" du plasma. Dans cette méthode, une bille de quelques millimètres de diamètre, remplie avec du carburant D-T, est irradiée par des flashes constitués de plusieurs faisceaux laser à haute énergie ou de noyaux atomiques. L'ablation de la surface de la bille comprime la bille restante de telle manière que des réactions de fusion apparaissent en son centre.

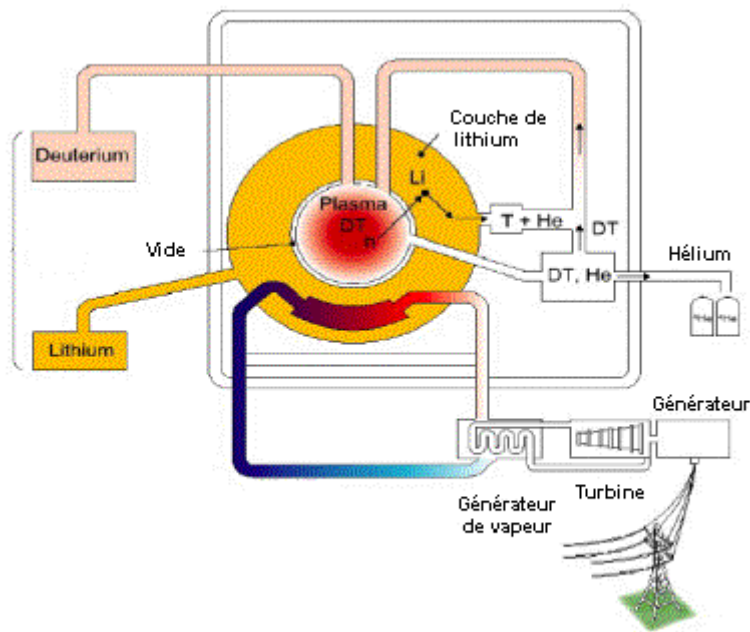


Figure 3.1 : Schéma d'une centrale à fusion nucléaire

3.3.1.3. JET ^[20] ^[29]

Le centre de recherche Joint European Torus (JET), situé à Culham en Angleterre, près d'Oxford, dispose de l'installation expérimentale la plus avancée au monde pour le confinement magnétique. Elle fonctionne selon le principe du "tokamak" (acronyme de l'expression russe *toroidalnaya kamera magnitnaya* "chambre magnétique toroïdale". C'est à l'institut Kurchatov de Moscou que ce principe a vu le jour à la fin des années 1950.

JET permet d'étudier le comportement des plasmas à très haute température, de tester les matériaux nécessaires aux réacteurs ainsi que les prototypes de diagnostic et les méthodes de chauffage dans des conditions réalistes. De plus, JET est actuellement la seule machine à pouvoir utiliser le même mélange de deutérium et tritium qui alimentera les futurs réacteurs.

C'est le fer de lance du programme "Fusion" européen, et l'Europe en est fière car JET détient le record mondial de production d'énergie par fusion avec une puissance de 16 MW, ce qui représente 0,65 fois la puissance injectée dans le plasma.

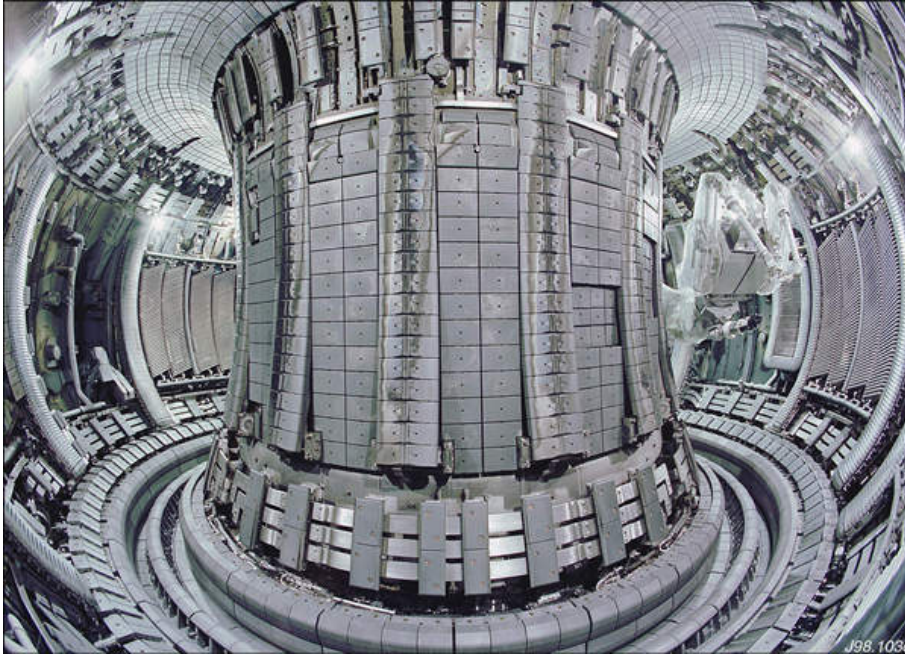


Figure 3.2 : Vue de l'intérieur du tokamak de JET

3.3.1.4. ITER ^[20]

En latin ITER signifie "la voie, le chemin". Il a été désigné ainsi car c'est ce réacteur qui devra démontrer la faisabilité scientifique et technique de la fusion, son acceptation par l'environnement, ainsi que la sécurité d'une future centrale nucléaire.

Contrairement à JET, qui est un projet européen, ITER jouit d'une collaboration qui s'étend aux quatre coins du monde, englobant l'Union Européenne (incluant la Suisse), le Japon, la Chine, la Russie, la Corée, les Etats-Unis, ainsi que des pays en voie de développement tels que le Brésil et l'Inde.

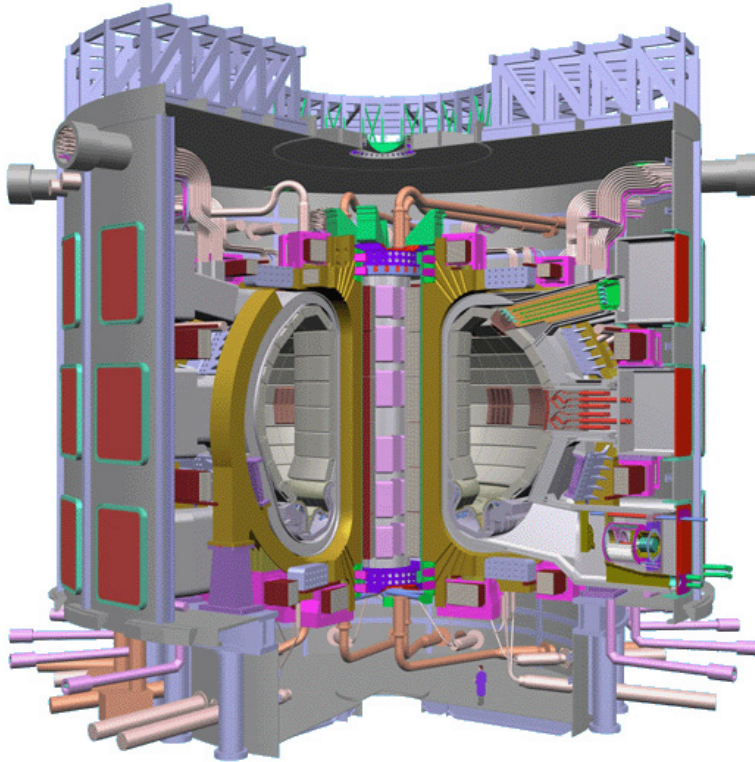


Figure 3.3 : Aperçu d'ITER

3.3.2. La bombe à hydrogène ^[27]

Cette arme utilise le principe de la fusion nucléaire lors de son explosion. Du fait de la nécessité d'atteindre de très hautes températures, elle est aussi connue sous le nom de bombe thermonucléaire.

Son centre est constitué d'une bombe atomique traditionnelle (à fission). Sur son contour, se trouve une couche d'un mélange de deutérium et de lithium. Autour de celui-ci, une autre couche de matière fissile maintient les composants ensemble dans le but d'obtenir une plus grande explosion. Les neutrons, issus de l'explosion par fission (au centre), viennent non seulement percuter le lithium qui donnera du tritium, mais aussi fournir l'énergie nécessaire pour atteindre une température de plusieurs centaines de millions de degrés, nécessaire pour entamer la réaction de fusion.

Les premiers essais furent réalisés dans les Iles Marschall par les Etats-Unis en 1952. Actuellement 5 pays sont encore dotés de cette arme : les Etats-Unis, la Russie, La Grande-Bretagne, la France et la Chine.

3.3.3. L'émission de lumière ^[30]

Pouvoir lire l'heure la nuit peut parfois être bien utile, et ici le tritium joue aussi un rôle. On parle d'auto luminescence. Le principe est simple. Le tritium est incorporé dans les aiguilles et les chiffres de la montre. Il émet un rayonnement radioactif qui va faire passer des électrons d'un composé fluorescent (sulfure de zinc, oxydes d'aluminium, aluminates de strontium, ...) à un état excité. En revenant à l'état fondamental, ces électrons vont émettre des photons, en général de couleur verte. L'intensité lumineuse est fonction de l'activité du tritium qui elle, est fonction de la quantité de tritium incorporé. Cette quantité est faible de sorte qu'elle ne représente aucun danger pour le porteur de la montre. Depuis environ 30 ans le tritium a remplacé le ²²⁶Ra qui lui, présentait un réel danger.

CHAPITRE 4 : LA DETRITIATION

4.1. Introduction

4.1.1. Le projet européen ^[11]

L'Europe, via l'EFDA, poursuit son engagement sur la voie de la fusion nucléaire, mais tout en visant à protéger son environnement. C'est pourquoi le problème du tritium la préoccupe au plus haut point.

Le majeur déchet radioactif, issu de la fusion nucléaire, est le tritium. Bien qu'il soit produit naturellement sur Terre, les centrales actuelles participent pour une part à son inventaire annuel. Mais selon les estimations, les centrales à fusion nucléaire devraient produire des déchets tritiés de plusieurs ordres de grandeur supérieur à ceux produits par une centrale à fission de même puissance. Ces quantités de déchets devraient atteindre 10^{10} et même dans certains cas 10^{14} Bq par jour. La concentration de ceux-ci devrait être de 10^8 à 10^{11} Bq/L. Considérant ces chiffres, il est clair que le volume d'eau tritiée produit se chiffrera en centaines, voire milliers de m^3 par an et par centrale.

Dans la rubrique 3.1.5.2. il est mentionné que les rejets d'eau peuvent contenir une concentration équivalente à une activité de 55 Bq/mL. Il est clair qu'une dilution est impossible.

Il existe cependant une solution. Puisque l'eau ne peut pas être diluée, il faut la concentrer, l'enrichir, tenter d'amener le maximum de tritium dans un volume restreint pour que la fraction restante atteigne la limite de 55 Bq/mL.

Il existe plusieurs procédés capables de séparer les différents isotopes de l'hydrogène. Les échanges se font en général dans des colonnes.

La distillation cryogénique est une distillation des différentes formes de l'hydrogène gazeux qui s'effectue à très basse température (quelques Kelvins). La colonne est le siège d'un reflux

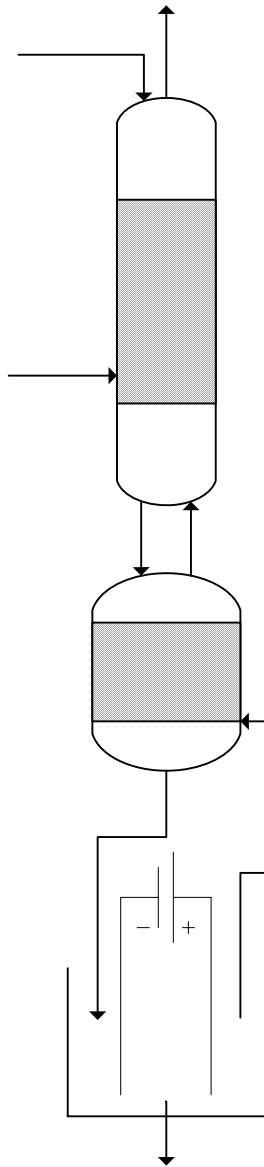
total. La durée de ce reflux va déterminer le taux de pureté de chaque fraction d'hydrogène récoltée. Une distillation des différentes formes de l'eau peut aussi être effectuée.

Dans la technique VPCE *Vapour Phase Catalytic Exchange* "Echange Catalytique en Phase Vapeur", l'échange isotopique est réalisé entre de la vapeur d'eau et un courant d'hydrogène.

La technique LPCE *Liquid Phase Catalytic Exchange* "Echange Catalytique en Phase Liquide" réalise un échange isotopique entre l'eau liquide et l'hydrogène gazeux. D'autres échanges peuvent aussi être considérés : $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ et H_2-NH_3 .

Un autre procédé peut aussi être utilisé : le système hydrogène-palladium. Le palladium solide a plus d'affinité avec le protium qu'avec le deutérium ou le tritium. La séparation isotopique est donc possible.

4.1.2. Installation CECE avec échange LPCE H₂-H₂O ^[18]



Evacuation des gaz ap

H₂O

Figure 4.1 : Procédé CECE avec échange H₂-H₂O

Colonne de
détritiation

Cette technique combine un échange isotopique en colonne et une électrolyse de l'eau *Combined Electrolysis and Catalytic Exchange* "Echange Catalytique Combiné à une Electrolyse". La colonne de détritiation, qui est aussi appelée *stripping* "bande", est approvisionnée en eau contaminée venant du réacteur au point où sa concentration de tritium est égale à la concentration de tritium déjà présent dans la colonne. De l'eau pure est ajoutée

par le haut. Plus l'eau descend, plus elle se trouve enrichie en tritium venant des gaz tritiés qui remontent de la colonne d'enrichissement. Dans la partie de détritiation, le rapport des débits gazeux et liquide doit être inférieur à la constante d'équilibre de la réaction à la température de travail, sinon il n'y aura jamais suffisamment d'eau pour échanger tout le tritium.

Dans la colonne d'enrichissement, les eaux tritiées rencontrent les gaz tritiés à un rapport de débits molaires égal à plus ou moins 1 car presque toute l'eau est dissociée dans la cellule d'électrolyse. L'eau devient alors de plus en plus enrichie en tritium avant d'arriver dans la cellule d'électrolyse. Dans cette cellule, des gaz tritiés ainsi que de l'oxygène vont être produits. Les gaz tritiés formés vont être renvoyés dans la colonne d'enrichissement et une partie des eaux tritiées (DTO et HTO) va être retirée puis stockée.

Depuis plus d'une vingtaine d'années, le SCK•CEN s'est intéressé à cette technique pour traiter les effluents issus du réacteur BR2. De 1980 à 1985 différents catalyseurs ont été développés et testés dans des conditions différentes (température, diamètre de la colonne, matériaux de la colonne, ...).

Depuis l'annonce de la possibilité d'utiliser cette technique pour la détritiation appliquée à la fusion nucléaire, des tests avec des catalyseurs optimisés ont été menés sur des colonnes de 50 cm de hauteur. Le but était de déterminer le meilleur catalyseur parmi ceux proposés. Aujourd'hui, les tests sont réalisés dans une installation comprenant deux colonnes de 2 m de haut et de 2 cm de diamètre. Cette installation accueillera les expériences d'échanges entre les différents isotopes de l'hydrogène et ce, jusqu'à la fin du projet.

Mais, selon la référence [17], le FzK *Forschungszentrum Karlsruhe*, qui œuvre aussi dans la recherche sur la détritiation, a montré que la concentration de deutérium des effluents tritiés devrait atteindre 0,5 % D/(H+D+T). L'influence du deutérium sur l'échange isotopique du tritium entre l'hydrogène gazeux et l'eau liquide doit être connue .

Par la suite nous ne parlerons plus que de la partie stripping de l'installation dont dispose le SCK•CEN.

4.2. Installation du SCK•CEN

4.2.1. Description de l'installation

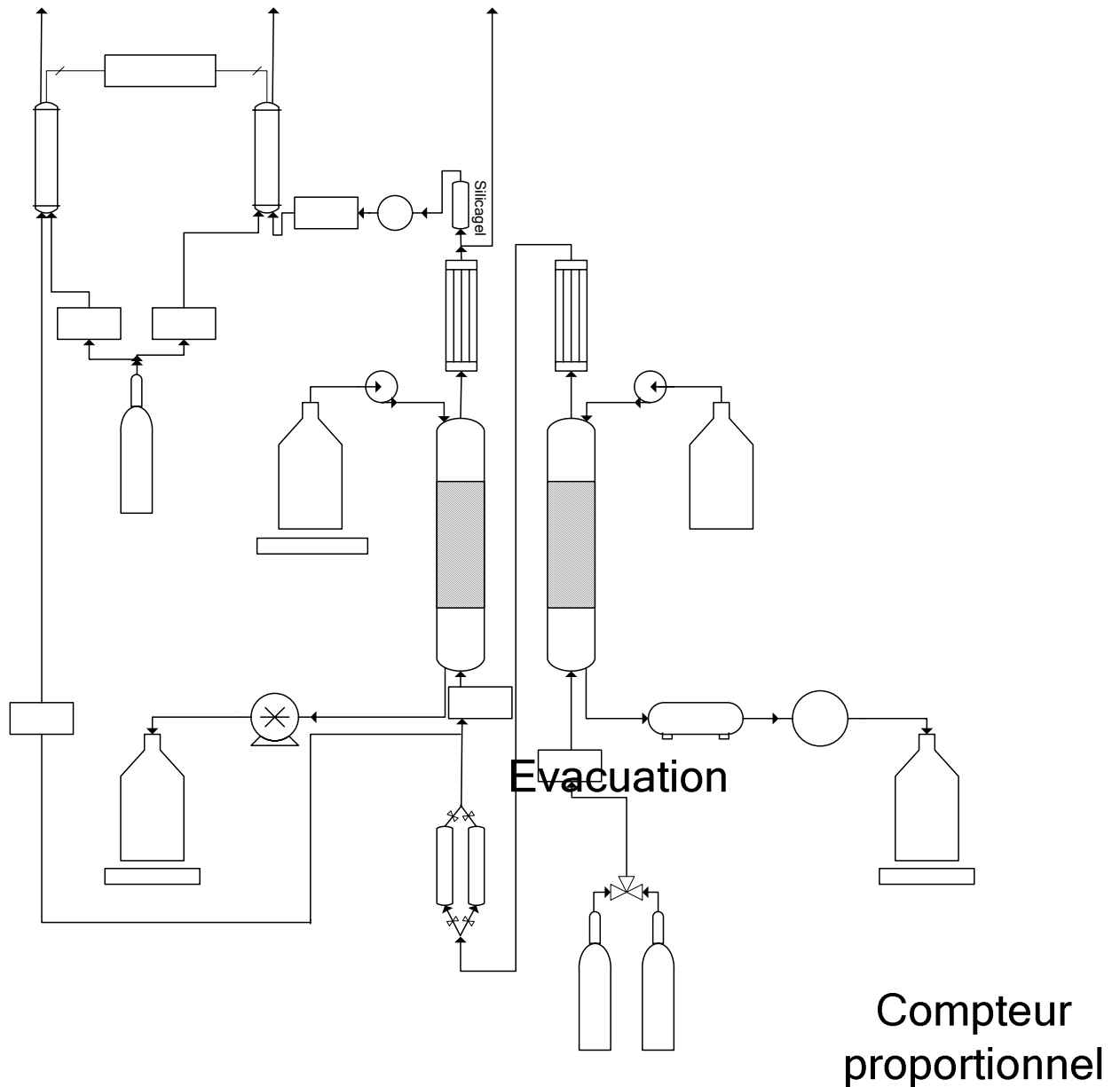


Figure 4.2 : Installation de test du catalyseur au SCK•CEN

Dans cette installation, il n'est plus question que de la partie "détritiation" de la technologie CECE avec système H_2-H_2O . Cette partie est utile pour étudier le comportement du catalyseur employé en fonction des échanges isotopiques ¹à réaliser. La production de gaz tritiés est ici assurée par la colonne K1. Du gaz dépourvu de tritium (H_2 ou D_2) dont le débit

(de 1 à 5 L/min CNTP) est réglé par le débitmètre n°1, monte dans cette colonne. Il y rencontre de l'eau contenant l'isotope nécessaire à enrichir le gaz (deutérium ou tritium) qui coule à partir du récipient A à un débit de 1 mL par minute. Plus le gaz monte, plus il est enrichi. Il traverse ensuite un condenseur situé en haut de la colonne pour permettre à l'eau qu'il aurait captée de redescendre dans la colonne. L'eau appauvrie qui sort de cette colonne est collectée et pompée quotidiennement vers le récipient B.

L'hydrogène enrichi sort par le haut de la première colonne, passe dans une des deux trappes de gel de silice qui absorbe les dernières traces d'eau. On obtient de l'hydrogène sec. Une partie de cet hydrogène est envoyée vers le tube n°1 du compteur proportionnel (environ 1%), la majeure partie monte dans la colonne n°2 qui est la colonne de test. L'échange isotopique s'y réalise avec de l'eau H₂O descendante du récipient C. L'échange global est un alourdissement de l'eau et un appauvrissement du gaz. L'eau qui sort par le bas de la colonne est pompée automatiquement et envoyée dans le récipient D. Les gaz appauvris qui sortent par le haut de la colonne, traversent un condenseur analogue à celui de la colonne n°1. Le flux de gaz se divise ensuite en 2. La majeure partie est évacuée vers l'extérieur et une fraction de l'ordre de 4 % reste dans le circuit. Celle-ci traverse une petite trappe en gel de silice et est envoyée à un débit réglé par le débitmètre n° 5 vers le tube n°2 du compteur proportionnel, à l'aide d'une pompe. Du méthane, nécessaire aux compteurs proportionnels, est aussi envoyé à des débits réglés par les débitmètres n° 4 et 6.

Si l'on désire oxyder les gaz pour les analyser grâce à un compteur à scintillation liquide ou un spectrophotomètre, les tubes des compteurs proportionnels et les arrivées de CH₄ sont retirés et les débitmètres n°3 et 5 règlent les débits de gaz arrivant dans le four (voir rubrique 4.2.4.3.).

Le récipient A peut être aussi rempli avec HDO ou DTO en fonction de l'échange isotopique à étudier. Dans ce cas, le récipient C est rempli respectivement avec H₂O ou D₂O.

4.2.2. L'échange isotopique ^[18]

Les colonnes (réacteurs à contre-courant) sont remplies d'un mélange homogène de particules de catalyseur et de spirales en acier inoxydable dans un rapport 1:2.



Figure 4.3 : Mélange de particules de catalyseur et de spirales en acier inoxydable

Les particules de catalyseur sont des petits cylindres d'environ 2 mm de hauteur et 1,9 mm de diamètre. Elles sont constituées d'un mélange de 80 % de PTFE, 19 % de charbon activé et 1 % de platine. Le grand pourcentage de PTFE a pour but de rendre ce catalyseur hydrophobe. Ainsi, seuls l'hydrogène et la vapeur d'eau y ont accès. Le catalyseur hydrophobe a été développé car les catalyseurs sont, en général, empoisonnés par l'eau.

Les petites spirales d'acier inoxydable, ayant environ la même taille, permettent d'obtenir une grande surface de contact entre la phase vapeur et la phase liquide.

L'échange isotopique entre un gaz contenant un isotope lourd et l'eau liquide nécessite plusieurs étapes :

1. Evaporation de l'eau à la surface des spirales
2. Transport de la vapeur d'eau formée vers les particules de catalyseur à travers le courant d'hydrogène montant
3. Transport de l'hydrogène dans les particules de catalyseur
4. Diffusion des réactifs à l'intérieur de la particule du catalyseur (vapeur d'eau et hydrogène gazeux)
5. Chemisorption des réactifs
6. Echange isotopique (l'isotope le plus lourd passe du gaz vers la vapeur d'eau)
7. Désorption des produits de réaction (vapeur d'eau alourdie et hydrogène appauvri)
8. Diffusion de ces mêmes produits de réaction hors des particules de catalyseur

9. Transport de la vapeur d'eau alourdie vers l'interface vapeur-liquide à travers le courant d'hydrogène montant
10. Condensation de la vapeur d'eau à la surface du flux liquide descendant sur la surface des spirales en acier inoxydable

4.2.3. Modèle théorique utilisé ^{[10] [18]}

Les expériences sont menées à débits gazeux (G) et liquide (L) constants. Q et S peuvent représenter H, D ou T. Considérons que S est plus lourd que Q. Supposons une colonne de hauteur égale à Z. A une certaine hauteur dZ, la constante de vitesse d'échange k est donnée par

$$G.dy = k.(y_e - y).dZ$$

En intégrant sur toute la hauteur de la colonne (de 0 à Z), on trouve

$$Z = \frac{G}{k} \int_0^Z \frac{dy}{y_e - y} = \frac{G}{k} \frac{(y_{ex} - y_{in})}{(y_e - y)_{ex} - (y_e - y)_{in}} \ln \frac{(y_e - y)_{ex}}{(y_e - y)_{in}} = H_{OG} \cdot N_{OG}$$

où

y = concentration de S dans le gaz à une certaine hauteur de la colonne

y_e = concentration de S que l'hydrogène contiendrait si sa concentration en S était en équilibre avec la concentration de S de l'eau (x) à la même hauteur dans la colonne

k = constante de vitesse d'échange basée sur la phase gazeuse

$y_e = \frac{x}{K}$ avec K qui est la constante d'équilibre de la réaction considérée (voir rubrique 5.1.)

Théoriquement, $y = y_e$ se réalise à vitesse de transfert infinie ($k = \infty$)

Par définition :

$H_{OG} = \frac{G}{k}$ est la hauteur d'une unité de transfert basée sur la phase gazeuse

$N_{OG} = \int_0^Z \frac{dy}{y_e - y}$ est le nombre de transferts basés sur la phase gazeuse

H_{OG} mesure l'efficacité de la séparation. Plus il est petit, plus la séparation sera efficace.

N_{OG} est une mesure de la difficulté de la séparation. Plus il est grand, plus la séparation sera facile.

4.2.4. Techniques de mesure du tritium

4.2.4.1. Compteur à scintillation liquide ^{[10][19]}

Le but du compteur à scintillation liquide est de compter le nombre de désintégrations par minute de l'échantillon radioactif considéré. C'est le détecteur le plus sensible qui puisse être utilisé dans le domaine nucléaire.

Le principe de la scintillation liquide est le suivant. Une source radioactive (α , β , γ , neutronique), de par son émission d'énergie, va exciter les molécules d'un scintillateur. La désexcitation, qui se produit rapidement, crée un photon dont la longueur d'onde se trouve dans le visible ou le proche UV (200-600 nm). Le matériau est dit fluorescent. Ces photons vont alors venir frapper une photocathode qui va libérer, au maximum, un électron par photon reçu. Ces électrons s'appellent des photoélectrons. Ils vont être entraînés dans un tube photomultiplicateur. Ce dernier est composé de plusieurs dynodes portées à un potentiel de plus en plus positif. Lorsqu'un électron frappe une de ces dynodes, il en résulte une multiplication du nombre d'électrons incidents. Ensuite ceux-ci sont accélérés. Les électrons sont comptés et analysés en fonction de leur énergie.

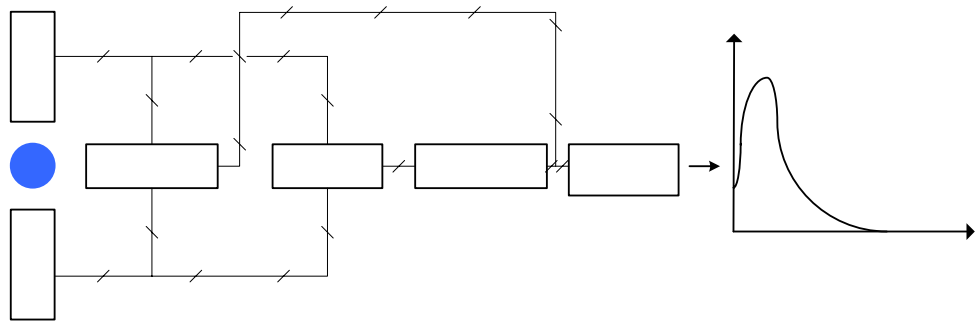
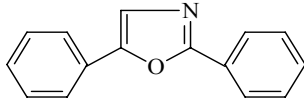


Figure 4.4 : Principe d'un compteur à scintillation liquide

Les scintillateurs liquides sont, en général, des produits organiques. Cependant, ils peuvent aussi être solides ou gazeux et inorganiques (silicate d'yttrium, germanate de bismuth, NaI).

Dans le cas de la détection des échantillons tritiés, on utilise un scintillateur organique liquide:



Un phénomène important peut se produire lors d'une analyse : le *quenching* "extinction".

Il a pour conséquence une diminution du nombre de photons mesurés par rapport au nombre de photons émis par le scintillateur. Il peut être de différents types :

- chimique : une molécule peut absorber un photon qui va lui donner de l'énergie qu'elle retransmettra à son environnement sous forme de chaleur (en particulier les molécules organiques contenant du chlore)
- dû à la couleur : une substance colorée peut absorber une partie des photons émis par le scintillateur (en particulier les composants jaunes et bruns)

4.2.4.2. Compteurs proportionnels ^[7]

Les compteurs proportionnels font partie des transducteurs à gaz. Ils sont utiles dans l'analyse des rayonnements énergétiques (X, α , β , γ). Dans l'installation, ils sont nécessaires à l'analyse du HT et du DT. Le flux de gaz radioactif arrive par la gauche et le flux de méthane par la droite. Leurs proportions sont connues. Le mélange arrive dans la chambre. Un fil central est soumis à un potentiel positif (anode) et la masse du tube à un potentiel négatif (cathode). Le rayonnement β du tritium ionise le méthane. Il y a donc formation d'ions positifs et d'e⁻. C'est ce qu'on appelle l'ionisation primaire. Chaque particule va migrer vers la borne de signe contraire au sien. Une augmentation de champ électrique, provoquée par une augmentation de la différence de potentiel, va donner une plus grande vitesse aux électrons qui vont pouvoir ioniser d'autres molécules de méthane : c'est ce qu'on appelle l'ionisation secondaire. Dans ce domaine d'application de potentiel, chaque électron peut donner de l'ordre de 10^3 à 10^4 ionisations secondaires. De plus, dans ce type de compteurs, le nombre d'évènements secondaires est proportionnel au nombre d'évènements primaires. L'amplitude du signal récolté est proportionnelle au nombre d'ions formés. Dans le cas du tritium, la différence de potentiel appliquée est de 3300 V, ce qui correspond à la sensibilité maximale du signal.

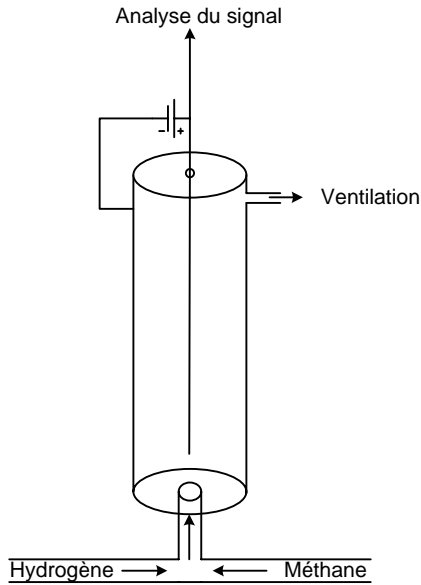


Figure 4.5 : Schéma d'un compteur proportionnel

4.2.4.3. Méthode à l'oxyde de cuivre

Cette méthode est efficace dans le dosage isotopique des gaz entrant et sortant de la deuxième colonne. Ce système est constitué d'un four porté à la température de 600°C. A l'intérieur de ce four, on trouve des lamelles d'oxyde de cuivre. Les gaz sortant des débitmètres n° 3 ou 5 arrivent dans le four en même temps qu'un flux d'hélium qui sert de gaz vecteur. A 600° C, on a la réaction suivante :



A la sortie du four $\text{QSO}_{(v)}$ est condensé puis solidifié par le passage à travers deux récipients plongés dans de l'azote liquide ($\text{QSO}_{(g)} \longrightarrow \text{QSO}_{(l)} \longrightarrow \text{QSO}_{(s)}$). Par la suite, $\text{QSO}_{(s)}$ va revenir à l'état liquide par réchauffement à la température ambiante. L'échantillon $\text{QSO}_{(l)}$ peut ensuite être analysé par scintillation liquide (quantification du tritium) ou par spectrophotométrie (quantification du deutérium en absence de tritium).

Remarque : la méthode à l'oxyde de cuivre peut aussi servir à l'étalonnage des compteurs proportionnels lors de la quantification des gaz tritiés.

4.2.5. Technique de mesure du deutérium ^{[9] [13]}

La technique utilisée pour la quantification du deutérium dans l'eau est la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier. En spectrophotométrie infrarouge conventionnelle, une longueur d'onde est analysée à la fois. En spectrophotométrie par transformée de Fourier, on analyse toutes les longueurs d'onde en une seule fois. Un faisceau est envoyé sur un interféromètre. Il prend deux directions différentes en arrivant sur un miroir semi réfléchissant et se recombine en formant une interférence. On obtient un interférogramme qui est une variation de l'interférence en fonction du temps. Cette fonction est mathématiquement transformée en une variation de l'intensité en fonction du nombre d'onde.

Celui que nous utilisons est un spectrophotomètre FTIR-ATR *Fourier Transformer InfraRed - Attenuated Total Reflexion* "Spectrophotomètre InfraRouge à Transformée de Fourier à Réflexion Totale Atténuée".

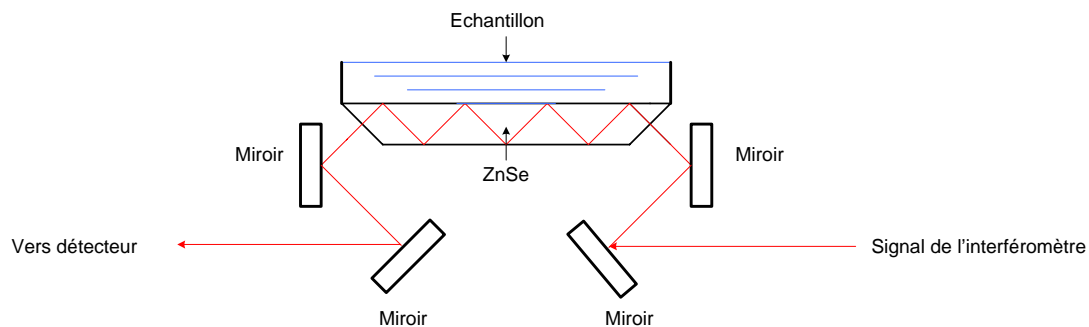


Figure 4.6 : Représentation du système ATR

Dans ce système, le signal venant de l'interféromètre traverse un cristal de sélénure de zinc (ZnSe) qui peut servir dans un domaine allant de 454 à 20000 cm^{-1} (nous travaillons entre 500 et 4000 cm^{-1}). Il possède un indice de réfraction égal à 2,43. L'échantillon se trouve juste au-dessus du cristal et un flux d'azote gazeux couvre la surface de celui-ci. Le signal est réfléchi avec un angle de réflexion légèrement supérieur à l'angle d'incidence.

L'interféromètre utilisé est du type "Rocksolid". Il se présente sous la forme d'une bascule et pivote au moyen d'un champ magnétique. La source est constituée d'un laser au He-Ne qui arrive sur un miroir semi réfléchissant. Le faisceau se divise en deux, chaque trajet étant de longueur différente lors du mouvement, il se produit une interférence lors de la recombinaison

des deux faisceaux. Ce système est préférable à l'interféromètre du type "Michelson" qui présente des vibrations lors du déplacement du miroir mobile.

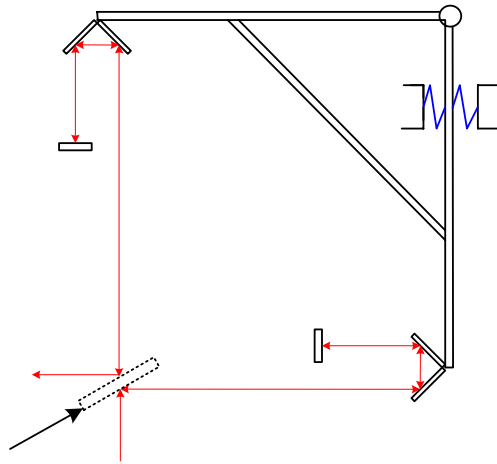


Figure 4.7 : L'interféromètre "Rocksolid"

CHAPITRE 5 : TRAVAIL THEORIQUE

5.1. Recherche des constantes d'équilibre de réactions

5.1.1. Introduction ^{[11] [15]}

Les constantes de réaction permettent de connaître la composition à l'équilibre d'un mélange d'isotopes indépendamment de la cinétique de la réaction.

Considérons une réaction d'un point de vue général : $A_{(g)} + B_{(l)} \rightleftharpoons C_{(l)} + D_{(g)}$.

Cette réaction est constituée de deux réactions chimiques et deux équilibres physiques.

Les équilibres chimiques sont la distillation ($B_{(l)} + C_{(v)} \rightleftharpoons C_{(l)} + B_{(v)}$) et l'échange catalysé ($A_{(g)} + B_{(v)} \rightleftharpoons C_{(v)} + D_{(g)}$).

Les équilibres physiques sont dûs à la coexistence d'un liquide et d'une vapeur de même composition: $B_{(v)} \rightleftharpoons B_{(l)}$ et $C_{(v)} \rightleftharpoons C_{(l)}$.

Le facteur de séparation isotopique α est défini par $\frac{X}{Y} \cdot \frac{(1-Y)}{(1-X)}$

$\alpha_D = \frac{X}{V} \cdot \frac{(1-V)}{(1-X)}$ représente le facteur de séparation lors de la distillation et $\alpha_C = \frac{V}{Y} \cdot \frac{(1-Y)}{(1-V)}$

celui lors de l'échange catalysé où

Y = fraction molaire de A dans la phase gazeuse

1-Y = fraction molaire de D dans la phase gazeuse

X = fraction molaire de C dans la phase liquide

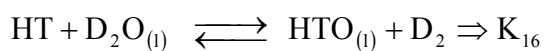
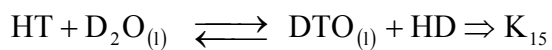
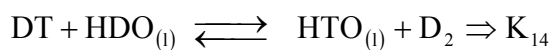
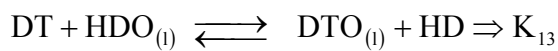
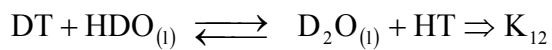
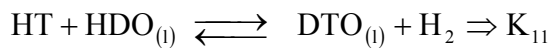
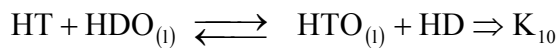
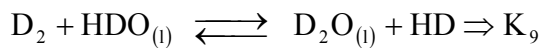
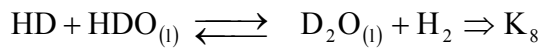
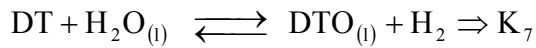
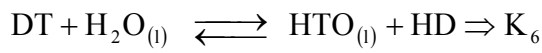
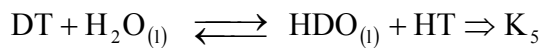
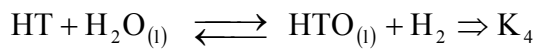
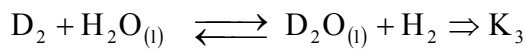
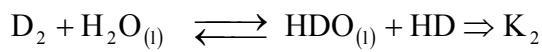
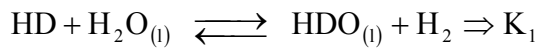
1-X = fraction molaire de B dans la phase liquide

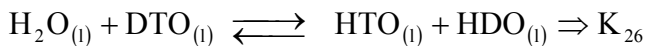
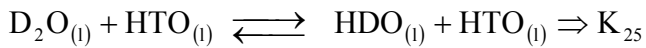
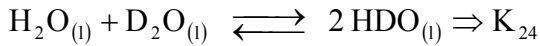
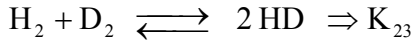
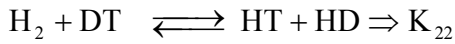
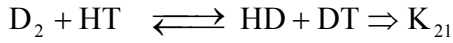
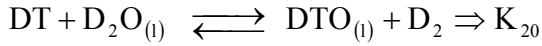
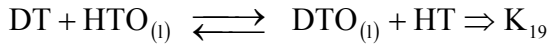
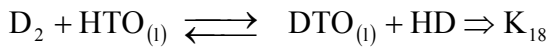
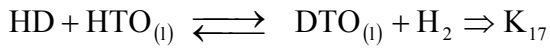
V = fraction molaire de C dans la phase vapeur

1-V = fraction molaire de B dans la phase vapeur

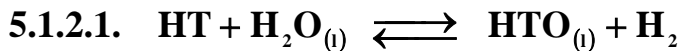
En multipliant α_D par α_C , on retrouve le facteur de séparation isotopique α qui représente la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction.

Voici la liste des équations qui ont été trouvées à partir de différentes sources. Seules les réactions faisant intervenir 2 atomes de tritium dans une même molécule n'ont pas été considérées.

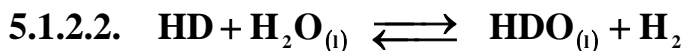




5.1.2. Constantes d'équilibre trouvées dans la littérature



Les valeurs de ces constantes ont déjà été déterminées, il y a une vingtaine d'années, lors des premières expériences menées sur la détritiation au SCK•CEN. Dans les publications réalisées à ce sujet, nous pouvons trouver $K = 6,06$ à 40°C et $K = 5,18$ à 60°C (voir référence [10]).



Il faut d'une part considérer l'échange réalisé en phase gazeuse et d'autre part l'échange réalisé à la surface de contact entre la phase vapeur et la phase liquide. La valeur de la constante de la réaction globale, pour une température donnée, se fait en multipliant les 2 valeurs obtenues aux mêmes températures. Les graphiques suivants illustrent ces valeurs.

Les modèles n° 1, 2, 3, 4 reprennent respectivement les valeurs des références [15], [23], [12] et [8]. Le graphique ci-dessous reprend les différentes valeurs obtenues pour l'échange en phase gazeuse.

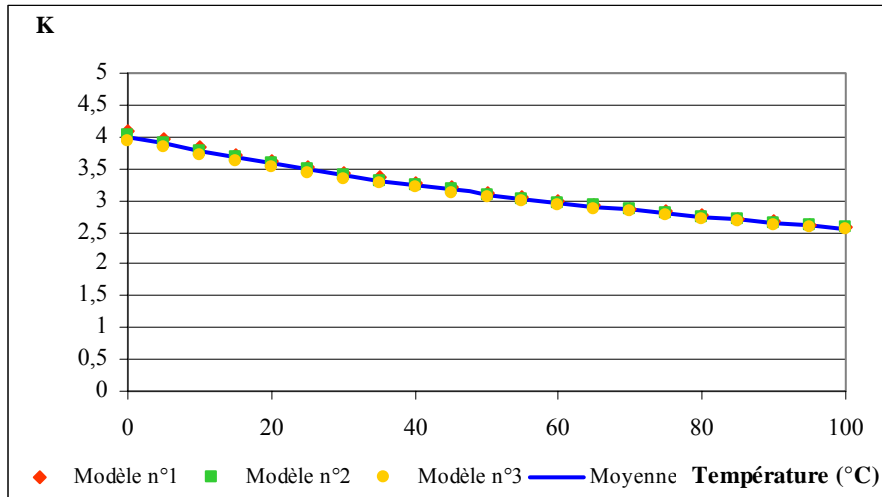


Figure 5.1 : $\text{HD} + \text{H}_2\text{O}_{(v)} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HDO}_{(v)}$

Le graphique suivant tient compte de l'échange isotopique qui se réalise à l'interface liquide vapeur.

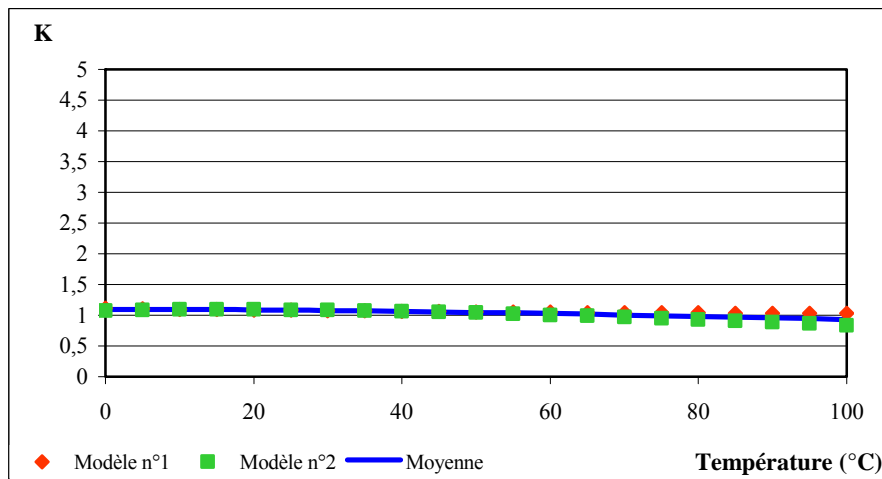


Figure 5.2 : $\text{HDO}_{(v)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(v)} + \text{HDO}_{(l)}$

Remarque: les valeurs du modèle n°2 représentées à la figure 5.2 sont imprécises à haute température car à température infinie, la probabilité d'avoir cette réaction est égale à 1. On

peut d'ailleurs voir le même phénomène sur les autres graphiques (seules les valeurs 1, 2 et 4 sont permises comme limites à température infinie).

Ce graphique tient compte de l'échange global. Les valeurs sont obtenues en multipliant les valeurs moyennes obtenues au deux graphiques précédents.

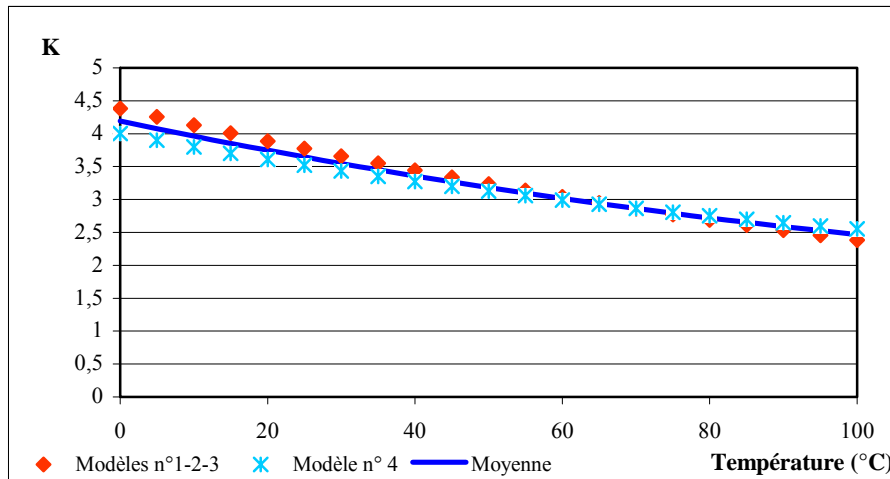


Figure 5.3 : $\text{HD} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HDO}_{(l)}$

Résultats: $K(40^\circ\text{C}) = 3,36$ et $K(60^\circ\text{C}) = 3,02$

5.1.2.3. $\text{DT} + \text{D}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{DTO}_{(l)} + \text{D}_2$

Pour cette réaction, les échanges à prendre en considération sont identiques à ceux cités dans la rubrique 5.1.2.2. Ici, les modèles n° 1 et 2 sont respectivement les valeurs des références [11] et [8]. Les mentions "th" et "exp" faites pour le modèle n° 1 sont dues au fait que des valeurs théoriques et expérimentales sont fournies par la référence [11].

Le graphique suivant montre les valeurs théoriques et expérimentales fournies par la référence [11] pour l'échange en phase gazeuse.

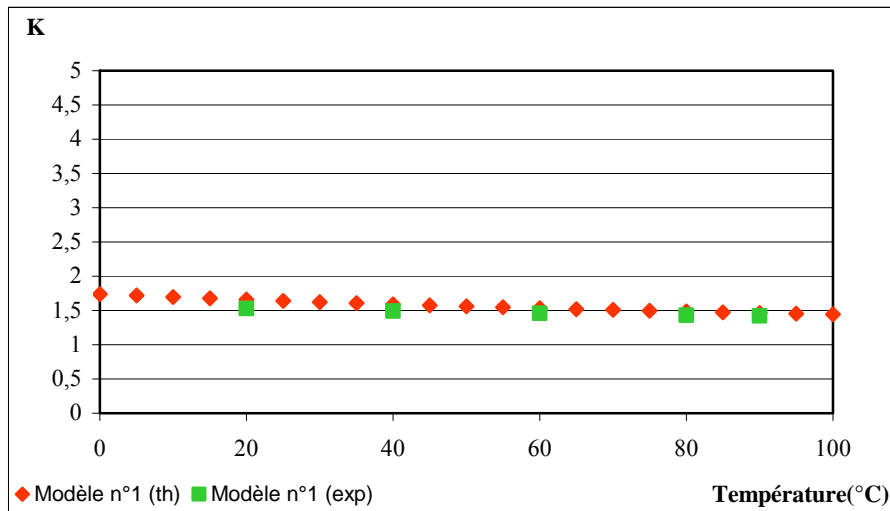


Figure 5.4 : $DT + D_2O_{(v)} \rightleftharpoons D_2 + DTO_{(v)}$

Le graphique suivant illustre les valeurs obtenues par la source [11]. Dans son ouvrage, l'auteur utilise cette valeur pour la combiner aussi bien aux valeurs théoriques qu'expérimentales citées ci-dessus.

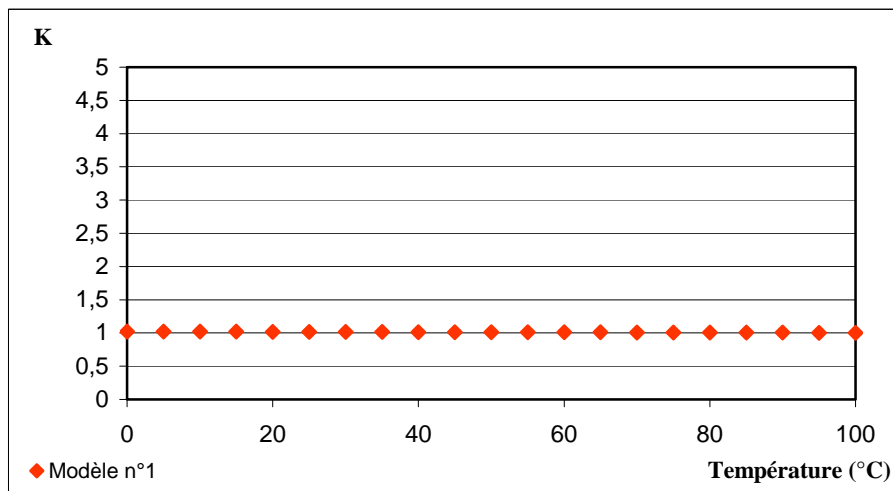


Figure 5.5 : $DTO_{(v)} + D_2O_{(l)} \rightleftharpoons D_2O_{(v)} + DTO_{(l)}$

Le graphique suivant représente le résultat global combinant les valeurs représentées dans les deux graphiques ci-dessus.

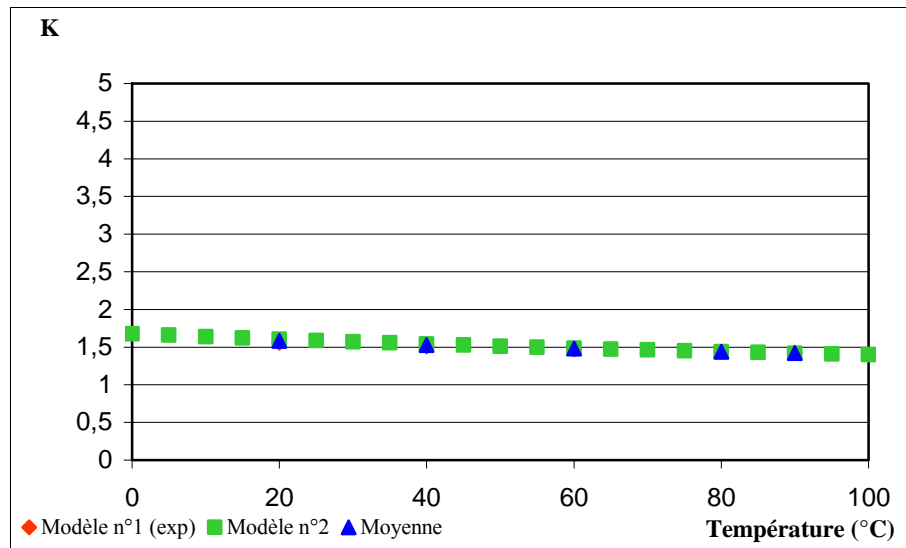


Figure 5.6 : $DT + D_2O(l) \rightleftharpoons D_2 + DTO(l)$

Résultats: $K(40^\circ C) = 1,53$ et $K(60^\circ C) = 1,48$

A la figure 5.6 seules les valeurs expérimentales du modèle n° 1 ont été reprises car les valeurs théoriques diffèrent assez bien des valeurs obtenues grâce au modèle n° 2.

5.1.2.4. $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$

Le graphique suivant tient compte des valeurs obtenues grâce aux références [4] et [23].

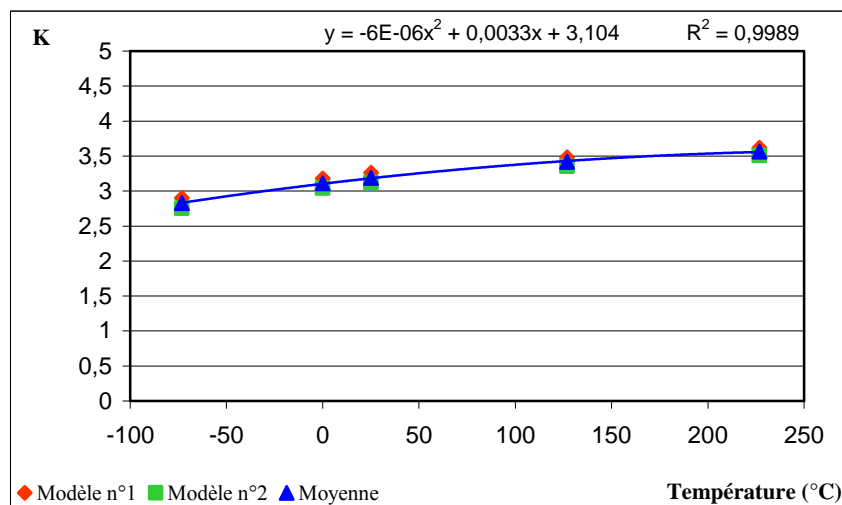


Figure 5.7 : $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$

Résultats: $K(40^{\circ}\text{C}) = 3,23$ et $K(60^{\circ}\text{C}) = 3,28$

5.1.2.5. $\text{H}_2 + \text{DT} \rightleftharpoons \text{HT} + \text{HD}$

Le graphique ci-dessous reprend aussi les valeurs trouvées dans les références [4] et [23].

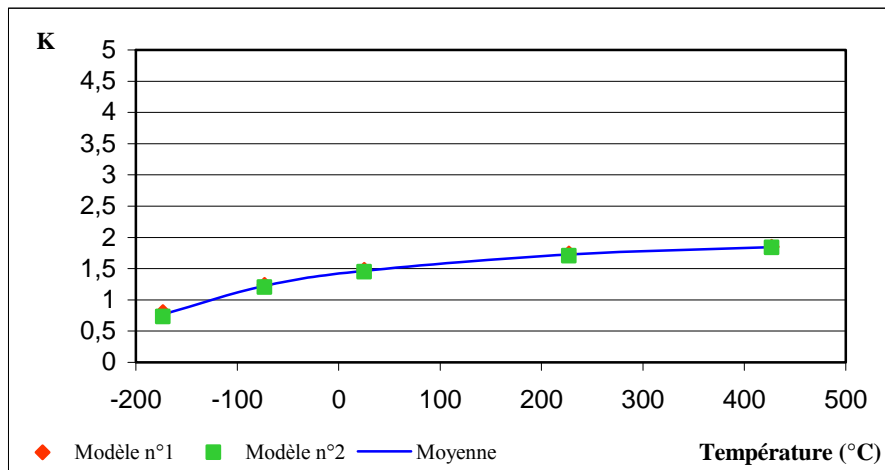


Figure 5.8 : $\text{H}_2 + \text{DT} \rightleftharpoons \text{HT} + \text{HD}$

Résultats: $K(40^{\circ}\text{C}) = 1,49$ et $K(60^{\circ}\text{C}) = 1,5$

5.1.2.6. $\text{D}_2 + \text{HT} \rightleftharpoons \text{HD} + \text{DT}$

Ce graphique reprend les valeurs des références identiques à celles utilisées aux rubriques 5.1.2.4. et 5.1.2.5.

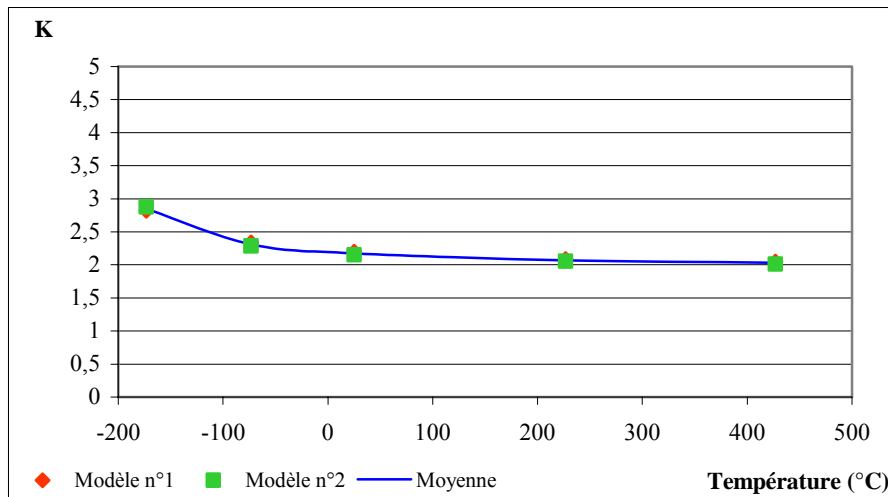


Figure 5.9 : $D_2 + HT \rightleftharpoons HD + DT$

Résultats: $K(40^\circ C) = 2,16$ et $K(60^\circ C) = 2,15$

Les graphiques 5.8. et 5.9. ne donnent pas une régression suffisamment précise, il est donc préférable d'en faire un agrandissement et de calculer les valeurs manuellement.

5.1.2.7. $H_2O_{(l)} + D_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2HDO_{(l)}$

Ce graphique reprend les valeurs obtenues grâce à la référence [23].

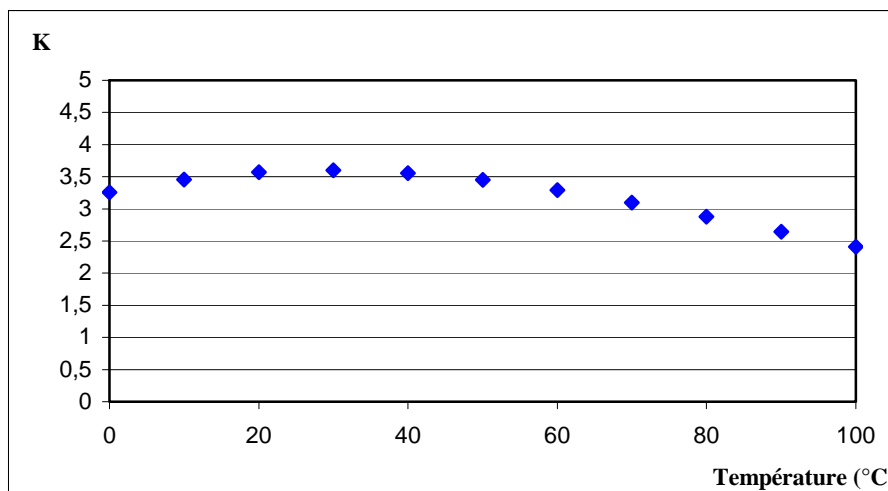


Figure 5.10 : $H_2O_{(l)} + D_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2HDO_{(l)}$

Résultats: $K(40^\circ C) = 3,56$ et $K(60^\circ C) = 3,29$

5.1.3. Détermination des autres constantes d'équilibre

A partir des valeurs des constantes trouvées dans la littérature, il est possible de calculer toutes les autres. Voici la méthode qui a été utilisée.

$$\frac{K_4}{K_1} = \frac{[H_2][HTO]_{(l)}}{[HT][H_2O]_{(l)}} \times \frac{[HD][H_2O]_{(l)}}{[H_2][HDO]_{(l)}} = \frac{[HD][HTO]_{(l)}}{[HT][HDO]_{(l)}} = K_{10}$$

$$\frac{K_{10}}{K_{21}} = \frac{[HD][HTO]_{(l)}}{[HT][HDO]_{(l)}} \times \frac{[D_2][HT]}{[HD][DT]} = \frac{[HTO]_{(l)}[D_2]}{[HDO]_{(l)}[DT]} = K_{14}$$

$$K_1 \times K_{22} = \frac{[H_2][HDO]_{(l)}}{[HD][H_2O]_{(l)}} \times \frac{[HT][HD]}{[H_2][DT]} = \frac{[HT][HDO]_{(l)}}{[DT][H_2O]_{(l)}} = K_5$$

$$K_1 \times K_{23} = \frac{[H_2][HDO]_{(l)}}{[HD][H_2O]_{(l)}} \times \frac{[HD]^2}{[H_2][D_2]} = \frac{[HD][HDO]_{(l)}}{[D_2][H_2O]_{(l)}} = K_2$$

$$K_4 \times K_{22} = \frac{[H_2][HTO]_{(l)}}{[HT][H_2O]_{(l)}} \times \frac{[HT][HD]}{[H_2][DT]} = \frac{[HD][HTO]_{(l)}}{[DT][H_2O]_{(l)}} = K_6$$

$$K_{20} \times K_{21} = \frac{[D_2][DTO]_{(l)}}{[DT][D_2O]_{(l)}} \times \frac{[HD][DT]}{[D_2][HT]} = \frac{[HD][DTO]_{(l)}}{[HT][D_2O]_{(l)}} = K_{15}$$

$$\frac{K_{15}}{K_{10}} = \frac{[HD][DTO]_{(l)}}{[HT][D_2O]_{(l)}} \times \frac{[HT][HDO]_{(l)}}{[HD][HTO]_{(l)}} = \frac{[DTO]_{(l)}[HDO]_{(l)}}{[D_2O]_{(l)}[HTO]_{(l)}} = K_{25}$$

$$\frac{K_{24}}{K_{25}} = \frac{[HDO]_{(l)}^2}{[H_2O]_{(l)}[D_2O]_{(l)}} \times \frac{[D_2O]_{(l)}[HTO]_{(l)}}{[HDO]_{(l)}[DTO]_{(l)}} = \frac{[HDO]_{(l)}[HTO]_{(l)}}{[H_2O]_{(l)}[DTO]_{(l)}} = K_{26}$$

$$\frac{K_1}{K_{24}} = \frac{[H_2][HDO]_{(l)}}{[HD][H_2O]_{(l)}} \times \frac{[H_2O]_{(l)}[D_2O]_{(l)}}{[HDO]_{(l)}^2} = \frac{[H_2][D_2O]_{(l)}}{[HD][HDO]_{(l)}} = K_8$$

$$\frac{K_2}{K_{24}} = \frac{[HD][HDO]_{(l)}}{[D_2][H_2O]_{(l)}} \times \frac{[H_2O]_{(l)}[D_2O]_{(l)}}{[HDO]_{(l)}^2} = \frac{[HD][D_2O]_{(l)}}{[D_2][HDO]_{(l)}} = K_9$$

$$K_2 \times K_8 = \frac{[HD][HDO]_{(l)}}{[D_2][H_2O]_{(l)}} \times \frac{[H_2][D_2O]_{(l)}}{[HD][HDO]_{(l)}} = \frac{[H_2][D_2O]_{(l)}}{[D_2][H_2O]_{(l)}} = K_3$$

$$\frac{K_4}{K_3} = \frac{[H_2][HTO]_{(l)}}{[HT][H_2O]_{(l)}} \times \frac{[D_2][H_2O]_{(l)}}{[H_2][D_2O]_{(l)}} = \frac{[D_2][HTO]_{(l)}}{[HT][D_2O]_{(l)}} = K_{16}$$

$$K_{20} \times K_9 = \frac{[D_2][DTO]_{(l)}}{[DT][D_2O]_{(l)}} \times \frac{[HD][D_2O]_{(l)}}{[D_2][HDO]_{(l)}} = \frac{[HD][DTO]_{(l)}}{[DT][HDO]_{(l)}} = K_{13}$$

$$\frac{K_{15}}{K_{16}} = \frac{[\text{HD}][\text{DTO}]_{(l)}}{[\text{HT}][\text{D}_2\text{O}]_{(l)}} \times \frac{[\text{HT}][\text{D}_2\text{O}]_{(l)}}{[\text{D}_2][\text{HTO}]_{(l)}} = \frac{[\text{HD}][\text{DTO}]_{(l)}}{[\text{D}_2][\text{HTO}]_{(l)}} = K_{18}$$

$$\frac{K_{20}}{K_{16}} = \frac{[\text{D}_2][\text{DTO}]_{(l)}}{[\text{DT}][\text{D}_2\text{O}]_{(l)}} \times \frac{[\text{HT}][\text{D}_2\text{O}]_{(l)}}{[\text{D}_2][\text{HTO}]_{(l)}} = \frac{[\text{HT}][\text{DTO}]_{(l)}}{[\text{DT}][\text{HTO}]_{(l)}} = K_{19}$$

$$K_1 \times K_{13} = \frac{[\text{H}_2][\text{HDO}]_{(l)}}{[\text{HD}][\text{H}_2\text{O}]_{(l)}} \times \frac{[\text{HD}][\text{DTO}]_{(l)}}{[\text{DT}][\text{HDO}]_{(l)}} = \frac{[\text{H}_2][\text{DTO}]_{(l)}}{[\text{DT}][\text{H}_2\text{O}]_{(l)}} = K_7$$

$$\frac{K_4}{K_{26}} = \frac{[\text{H}_2][\text{HTO}]_{(l)}}{[\text{HT}][\text{H}_2\text{O}]_{(l)}} \times \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{(l)}[\text{DTO}]_{(l)}}{[\text{HTO}]_{(l)}[\text{HDO}]_{(l)}} = \frac{[\text{H}_2][\text{DTO}]_{(l)}}{[\text{HT}][\text{HDO}]_{(l)}} = K_{11}$$

$$\frac{K_{13}}{K_{15}} = \frac{[\text{HD}][\text{DTO}]_{(l)}}{[\text{DT}][\text{HDO}]_{(l)}} \times \frac{[\text{HT}][\text{D}_2\text{O}]_{(l)}}{[\text{HD}][\text{DTO}]_{(l)}} = \frac{[\text{HT}][\text{D}_2\text{O}]_{(l)}}{[\text{DT}][\text{HDO}]_{(l)}} = K_{12}$$

$$\frac{K_{11}}{K_{10}} = \frac{[\text{H}_2][\text{DTO}]_{(l)}}{[\text{HT}][\text{HDO}]_{(l)}} \times \frac{[\text{HT}][\text{HDO}]_{(l)}}{[\text{HD}][\text{HTO}]_{(l)}} = \frac{[\text{H}_2][\text{DTO}]_{(l)}}{[\text{HD}][\text{HTO}]_{(l)}} = K_{17}$$

5.1.4. Récapitulatif des valeurs

Constantes	K (40°C)	K (60°C)	Constantes	K (40°C)	K (60°C)
K ₁	3,36	3,02	K ₁₄	0,83	0,80
K ₂	10,83	9,89	K ₁₅	3,30	3,18
K ₃	10,23	9,06	K ₁₆	0,59	0,57
K ₄	6,06	5,18	K ₁₇	1,73	1,70
K ₅	4,99	4,58	K ₁₈	5,58	5,57
K ₆	9,00	7,87	K ₁₉	2,58	2,59
K ₇	15,61	13,42	K ₂₀	1,53	1,48
K ₈	0,94	0,92	K ₂₁	2,16	2,15
K ₉	3,05	3,01	K ₂₂	1,49	1,52
K ₁₀	1,80	1,72	K ₂₃	3,23	3,28
K ₁₁	3,12	2,92	K ₂₄	3,56	3,29
K ₁₂	1,41	1,40	K ₂₅	1,83	1,85
K ₁₃	4,65	4,45	K ₂₆	1,94	1,78

Tableau 5.1 : Tableau récapitulatif des valeurs des constantes d'équilibre des réactions

5.2. Analyse d'échanges isotopiques

Jusqu'à présent, seule l'étude de l'échange du tritium entre l'hydrogène gazeux et l'eau légère liquide a été réalisée. Ces expériences ont été menées à un rapport de débits molaires G/L inférieur à la constante d'équilibre de la réaction considérée. Il a donc été possible de déterminer un facteur de décontamination et une constante de vitesse d'échange caractéristique du catalyseur du SCK•CEN.

Cependant, comme il a été démontré que les effluents contaminés des réacteurs à fusion nucléaire contiendront du deutérium, l'EFDA demande à ses collaborateurs de connaître l'influence du deutérium sur les différents catalyseurs. Dans ce but, des échanges protium-deutérium, deutérium-tritium et protium-deutérium-tritium seront réalisés. Les expériences seront menées à un rapport de débits molaires proche de 3,5. Cette valeur étant supérieure aux valeurs des constantes d'équilibre des réactions $H_2 + HDO_{(l)} \rightleftharpoons HD + H_2O_{(l)}$ et $DTO_{(l)} + D_2 \rightleftharpoons DT + D_2O_{(l)}$, nous nous bornerons à déterminer une constante de vitesse d'échange pour les deux premiers cas. Par la suite, des expériences seront menées à G/L proche de 1 pour connaître le facteur de décontamination à un tel rapport molaire.

5.2.1. L'échange protium-deutérium

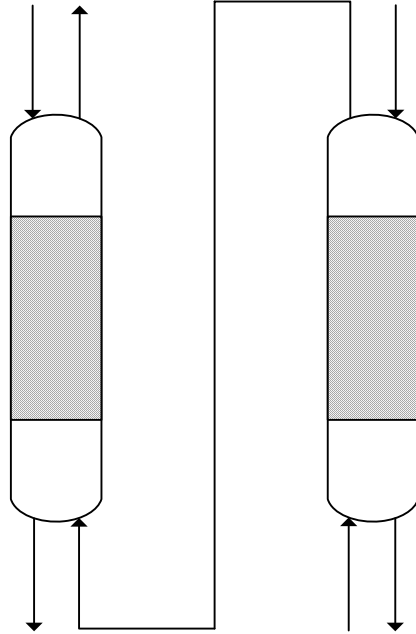
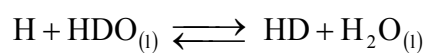


Figure 5.11 : Schéma de l'échange H-D

Dans ces expériences, il faut tenir compte de quatre facteurs : rendre la quantité de deutérium utilisée proche des conditions réelles pour les applications futures. Limiter le coût lors de l'utilisation de l'eau lourde, travailler dans le domaine de quantification du deutérium dans l'eau et avoir une concentration de deutérium supérieure à la concentration naturelle de l'eau.

Dans ce système, la concentration de deutérium sera minimale dans les gaz sortant de la deuxième colonne. Il est donc nécessaire d'une part d'estimer la concentration en deutérium à ce point et d'autre part de comparer cette valeur à la concentration initiale. C'est pourquoi, dans les calculs suivants, toutes les concentrations de deutérium sont exprimées en fonction de $x_{in,1}$. Dans cette estimation il faut considérer chaque colonne séparément et faire le bilan du deutérium sur chacune d'entre elles.

Colonne 1



$$K_{60} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{(l)} [\text{HD}]}{[\text{HDO}]_{(l)} [\text{H}_2]} = \frac{1}{3,02}$$

Bilan sur la colonne 1

$$\text{Deutérium}_{\text{in},1} = \text{Deutérium}_{\text{ex},1}$$

$$L \cdot x_{\text{in},1} + G \cdot y_{\text{in},1} = L \cdot x_{\text{ex},1} + G \cdot y_{\text{ex},1}$$

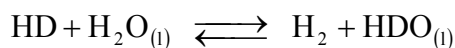
Or $y_{\text{in},1} = 0$ car le gaz utilisé est H_2

Supposons $x_{\text{ex},1} \ll 1$ car $G/L = 3,5 > K_{60}$ et que la colonne est suffisamment longue.

$$\Rightarrow L \cdot x_{\text{in},1} = G \cdot y_{\text{ex},1} = 3,5 \cdot L \cdot y_{\text{ex},1}$$

$$\Rightarrow y_{\text{ex},1} = \frac{x_{\text{in},1}}{3,5}$$

Colonne 2



$$K_{40} = \frac{[\text{HDO}]_{(l)} [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]_{(l)} [\text{HD}]} = 3,36$$

Bilan sur la colonne 2

$$\text{Deutérium}_{\text{in},2} = \text{Deutérium}_{\text{ex},2}$$

$$L \cdot x_{\text{in},2} + G \cdot y_{\text{in},2} = L \cdot x_{\text{ex},2} + G \cdot y_{\text{ex},2}$$

Or $x_{\text{in},2} = 0$ et $G/L = 3,5 \Rightarrow G = 3,5 \cdot L$

$$\Rightarrow 3,5 \cdot y_{\text{in},2} = x_{\text{ex},2} + 3,5 \cdot y_{\text{ex},2} \quad (1)$$

Supposons $\frac{x_{\text{ex},2}}{y_{\text{in},2}} \ll K_{40}$ car la colonne est suffisamment longue et la vitesse de transfert est suffisante.

$$\Rightarrow y_{\text{in},2} \ll \frac{x_{\text{ex},2}}{3,36} \quad (2)$$

Or $y_{\text{in},2} = y_{\text{ex},1}$

$$(3) \Rightarrow y_{\text{ex},1} = \frac{x_{\text{in},1}}{3,5} = y_{\text{in},2}$$

$$(2) \text{ et } (3) \Rightarrow \frac{x_{\text{ex},2}}{3,36} = \frac{x_{\text{in},1}}{3,5}$$

$$\Leftrightarrow x_{\text{ex},2} = \frac{3,36}{3,5} x_{\text{in},1} = 0,96 \cdot x_{\text{in},1} \quad (4)$$

$$(1) \Rightarrow 3,5 \cdot y_{\text{in},2} = x_{\text{ex},2} + 3,5 \cdot y_{\text{ex},2}$$

$$(4) \Rightarrow 3,5 \cdot y_{\text{in},2} = 0,96 \cdot x_{\text{in},1} + 3,5 \cdot y_{\text{ex},2}$$

$$(3) \Rightarrow x_{\text{in},1} = 0,96 \cdot x_{\text{in},1} + 3,5 \cdot y_{\text{ex},2}$$

$$\Leftrightarrow y_{\text{ex},2} = \frac{0,04}{3,5} x_{\text{in},1} = 1,14 \cdot 10^{-2} x_{\text{in},1}$$

Conclusion

$$\Rightarrow \begin{cases} x_{\text{in},1} : \text{connu} \\ x_{\text{ex},1} : \ddot{0} \\ y_{\text{in},1} = 0 \\ y_{\text{ex},1} : \ddot{0} \\ y_{\text{in},2} : \ddot{0},29 \cdot x_{\text{in},1} \\ x_{\text{ex},2} : \ddot{0},96 \cdot x_{\text{in},1} \\ y_{\text{ex},2} : \ddot{0},14 \cdot 10^{-2} \cdot x_{\text{in},1} \end{cases}$$

On voit ici que la fraction molaire de deutérium minimale est environ 100 fois inférieure à celle initialement introduite dans la colonne 1. Il faudra en tenir compte lors de la préparation de la solution de HDO dans H₂O.

5.2.2. L'échange deutérium-tritium

5.2.2.1. Estimations théoriques

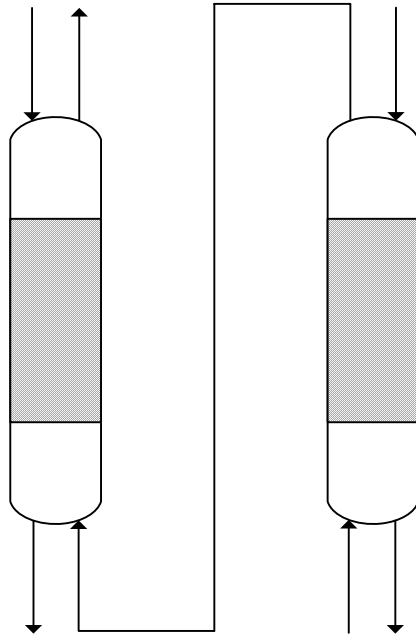
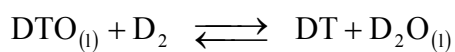


Figure 5.12 : Schéma de l'échange D-T

Dans le cas de l'échange D-T, il est aussi intéressant de faire une estimation théorique pour voir comment cet échange devrait se réaliser. Les expériences seront menées avec une concentration de tritium (dans de l'eau lourde) correspondant à une activité de $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq/L. Dans ce cas-ci, aucune mesure de deutérium ne sera faite. Donc seule la balance sur le tritium sera calculée.

Colonne 1



$$K_{60} = \frac{[\text{D}_2\text{O}]_{(l)}[\text{DT}]}{[\text{DTO}]_{(l)}[\text{D}_2]} = \frac{1}{1,48}$$

D_2O

D

Bilan sur la colonne 1

$$\text{Activité}_{\text{in},1} = \text{Activité}_{\text{ex},1}$$

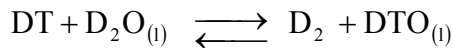
$$L \cdot x_{\text{in},1} + G \cdot y_{\text{in},1} = L \cdot x_{\text{ex},1} + G \cdot y_{\text{ex},1}$$

Or $y_{\text{in},1} = 0$ car le gaz utilisé est D_2 .

Supposons $x_{\text{ex},1} \ll 1$ car $G/L = 3,5 > K_{60}$ et que la colonne est suffisamment longue.

$$\Rightarrow L \cdot x_{\text{in},1} = G \cdot y_{\text{ex},1} = 3,5 \cdot L \cdot y_{\text{ex},1}$$

$$\Rightarrow y_{\text{ex},1} = \frac{x_{\text{in},1}}{3,5}$$

Colonne 2

$$K_{40} = \frac{[DTO]_{(l)} [D_2]}{[D_2O]_{(l)} [DT]} = 1,53$$

Bilan sur la colonne 2

$$\text{Activité}_{\text{in},2} = \text{Activité}_{\text{ex},2}$$

$$L \cdot x_{\text{in},2} + G \cdot y_{\text{in},2} = L \cdot x_{\text{ex},2} + G \cdot y_{\text{ex},2}$$

Or $x_{\text{in},2} = 0$ et $G/L = 3,5 \Rightarrow G = 3,5 \cdot L$

$$\Rightarrow 3,5 \cdot y_{\text{in},2} = x_{\text{ex},2} + 3,5 \cdot y_{\text{ex},2} \quad (1)$$

Supposons $\frac{x_{\text{ex},2}}{y_{\text{in},2}} \ll K_{40}$ car la colonne est suffisamment longue et la vitesse de transfert est

suffisante.

$$\Rightarrow y_{\text{in},2} \ll \frac{x_{\text{ex},2}}{1,53} \quad (2)$$

Or $y_{\text{in},2} = y_{\text{ex},1}$

$$(3) \Rightarrow y_{\text{ex},1} = \frac{x_{\text{in},1}}{3,5} = x_{\text{in},2}$$

$$(2) \text{ et } (3) \Rightarrow \frac{x_{\text{ex},2}}{1,53} = \frac{x_{\text{in},1}}{3,5}$$

$$\Leftrightarrow x_{\text{ex},2} = \frac{1,53}{3,5} x_{\text{in},1} = 0,44 \cdot x_{\text{in},1} \quad (4)$$

$$(1) \Rightarrow 3,5 \cdot y_{\text{in},2} = x_{\text{ex},2} + 3,5 \cdot y_{\text{ex},2}$$

$$(4) \Rightarrow 3,5 \cdot y_{\text{in},2} = 0,44 \cdot x_{\text{in},1} + 3,5 \cdot y_{\text{ex},2}$$

$$(3) \Rightarrow x_{\text{in},1} = 0,44 \cdot x_{\text{in},1} + 3,5 \cdot y_{\text{ex},2}$$

$$\Leftrightarrow y_{\text{ex},2} = \frac{0,56}{3,5} x_{\text{in},1} = 0,16 \cdot x_{\text{in},1}$$

Conclusion

$$\Rightarrow \begin{cases} x_{\text{in},1} : \text{connu} \\ x_{\text{ex},1} = 0 \\ y_{\text{in},1} = 0 \\ y_{\text{ex},1} = 0 \\ y_{\text{in},2} = 0,29 \cdot x_{\text{in},1} \\ x_{\text{in},2} = 0 \\ x_{\text{ex},2} = 0,44 \cdot x_{\text{in},1} \\ y_{\text{ex},2} = 0,16 \cdot x_{\text{in},1} \end{cases}$$

5.2.2.2. Calcul des paramètres opératoires

Le but des calculs suivants est de déterminer si la quantité de tritium présente dans l'eau lourde est suffisante pour avoir une influence sur la masse moléculaire de la solution de DTO à 1 Ci/L de D₂O.

D₂O Mr = 20 g/mol

$$1\text{L} = 1120 \text{ g} = 1120 \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{20} = 3,37 \cdot 10^{25} \text{ molécules de D}_2\text{O}$$

DTO Mr = 21 g/L

Activité = 1 Ci/L

1L correspond à $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq = $3,7 \cdot 10^{10}$ désintégrations/s

Demi-vie $\tau = 12,35$ ans = $3,89 \cdot 10^8$ s

$$\lambda = \frac{\ln 2}{\tau} = \frac{\ln 2}{3,89 \cdot 10^8} = 1,78 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

$$A = \lambda \cdot N \Leftrightarrow N = \frac{A}{\lambda} = \frac{3,7 \cdot 10^{10}}{1,78 \cdot 10^{-9}} = 2,08 \cdot 10^{19} \text{ atomes de T/L}$$

$$\Rightarrow 2,08 \cdot 10^{19} \text{ molécules de DTO}$$

Donc T est négligeable par rapport à D pour le calcul de la masse moléculaire de la solution

Maintenant il est possible de calculer les débits de gaz nécessaires pour réaliser ces expériences en fonction des rapports des débits molaires choisis. Ci-dessous, les calculs sont réalisés pour $G/L = 3,5$ ou 1; tout en sachant que le débit d'eau liquide est égal à 1 mL/min.

$$\begin{aligned} \text{Concentration} &= \frac{2,08 \cdot 10^{19} \left(\frac{\text{molécule}}{\text{L}} \right)}{6,02 \cdot 10^{23} \left(\frac{\text{molécule}}{\text{mol}} \right)} = 3,46 \cdot 10^{-5} \text{ mol de DTO/L de D}_2\text{O} \\ &= 3,46 \cdot 10^{-8} \text{ mol de DTO/ mL de D}_2\text{O} \end{aligned}$$

a) Supposons $\frac{G}{L} = 3,5$ et

$$L = 1 \frac{\text{mL}}{\text{min}} = \frac{1 \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right) \cdot 1,120 \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}} \right)}{20 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = 5,6 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$\Rightarrow G = 3,5 \cdot 5,6 \cdot 10^{-2} = 0,196 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$\text{Or } p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Leftrightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0,196 \left(\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right) \cdot 8,314 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \cdot 273,15(\text{K})}{101325(\text{Pa})}$$

$$\Leftrightarrow V = 4,39 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{min} \cdot \text{Pa}}$$

$$\text{Or } 1\text{Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \text{ et } 1\text{J} = 1\text{N} \cdot \text{m}$$

$$\Rightarrow V = 4,39 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{min}}$$

$$\Rightarrow G = 4,39 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{min}} = 4,39 \frac{\text{L}}{\text{min}}$$

b) Supposons $\frac{G}{L} = 1$ et $L = 1 \frac{\text{mL}}{\text{min}} = 5,6 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$

$$\Rightarrow G = 1,5,6 \cdot 10^{-2} = 5,6 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$\text{Or } p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Leftrightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{5,6 \cdot 10^{-2} \left(\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right) \cdot 8,314 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \cdot 273,15 (\text{K})}{101325 (\text{Pa})}$$

$$\Leftrightarrow V = 1,26 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{min} \cdot \text{Pa}} = 1,26 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{min}}$$

$$\Rightarrow G = 1,26 \frac{\text{L}}{\text{min}}$$

CHAPITRE 6 : TRAVAIL EXPERIMENTAL

6.1. L'échange protium-tritium

Les trois expériences suivantes ont été menées à débits constants de gaz G (environ 5 L/min) et d'eau liquide L (environ 1 mL/min).

6.1.1. Calcul des débits

Le débit d'hydrogène G est calculé en tenant compte de la quantité volumétrique de gaz envoyée dans la colonne de test en fonction du temps :

$$G = \frac{5 \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right) \cdot 101325 \left(\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right)}{8,314 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \right) \cdot 273,15(\text{K}) \cdot 60 \left(\frac{\text{s}}{\text{min}} \right) \cdot 1000 \left(\frac{\text{dm}^3}{\text{m}^3} \right)} = 3,60 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right)$$

Le débit liquide L est calculé en tenant compte de la quantité d'eau envoyée dans la colonne en fonction du temps :

$$L = \frac{1 \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right)}{18,02 \left(\frac{\text{mL}}{\text{mol}} \right) \cdot 60 \left(\frac{\text{s}}{\text{min}} \right)} = 9,2 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right)$$

De plus, il faut tenir compte de la vapeur d'eau condensée en haut de la colonne et qui augmente le débit liquide d'une valeur L_v :

$$L_v = \frac{5 \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right) \cdot (50,67 - 6,79) \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right)}{60 \left(\frac{\text{s}}{\text{min}} \right) \cdot 1000 \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right) \cdot 18,02 \left(\frac{\text{mL}}{\text{mol}} \right)} = 2,1 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right)$$

où 50,67 et 6,79 sont les concentrations de vapeur d'eau contenues dans l'air respectivement à 40 et 5°C.

De là on peut calculer le rapport des débits molaires: $\frac{G}{(L + L_v)}$

6.1.2. Calcul des activités

Ici les 4 activités qui nous intéressent sont les activités de l'hydrogène entrant et sortant de la colonne ainsi que l'activité de l'eau sortant de la colonne et celle de l'eau présente dans le récipient A, l'activité de l'eau du récipient C étant nulle. La balance de tritium (comparaison du tritium entrant et sortant) doit être respectée :

$$G.y_{in} + L.x_{in} = G.y_{ex} + L.x_{ex}$$

$$G.y_{in} = G.y_{ex} + L.x_{ex}$$

Les deux formules suivantes permettent de calculer les activités du gaz entrant et sortant de la colonne au moyen des compteurs proportionnels :

$$y_{in} = \left(\frac{\text{Activité(dpm)}}{60 \left(\frac{\text{dpm}}{\text{Bq}} \right)} \right) \left(\frac{\text{Débit}_{\text{CH}_4} \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right) + \text{Débit}_{\text{hydrogène}} \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right)}{\text{Débit}_{\text{hydrogène}} \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right) \cdot 80 \cdot 10^{-6} (\text{m}^3)} \right) \left(\frac{R \left(\frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \right) \cdot T(\text{K})}{p(\text{Pa})} \right) \text{en} \left(\frac{\text{Bq}}{\text{mol}} \right)$$

$$y_{ex} = \left(\frac{\text{Activité(dpm)}}{60 \left(\frac{\text{dpm}}{\text{Bq}} \right)} \right) \left(\frac{\text{Débit}_{\text{CH}_4} \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right) + \text{Débit}_{\text{hydrogène}} \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right)}{\text{Débit}_{\text{hydrogène}} \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right) \cdot 80 \cdot 10^{-6} (\text{m}^3)} \right) \left(\frac{R \left(\frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \right) \cdot T(\text{K})}{p(\text{Pa})} \right) \text{en} \left(\frac{\text{Bq}}{\text{mol}} \right)$$

Les premiers facteurs sont dus au fait que les activités dans les compteurs proportionnels sont données via un nombre de désintégrations par minute. Il est nécessaire de les transformer en Becquerels. Les seconds facteurs prennent en considération les proportions d'hydrogène et de méthane envoyées dans chaque compteur proportionnel. Dans le cas de la mesure de y_{in} , le débit de méthane est de $350 \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right)$ et celui d'hydrogène égal à $50 \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right)$. Lors des mesures de y_{ex} , on utilise $200 \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right)$ de méthane et $200 \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right)$ d'hydrogène. Ces volumes sont pris

aux conditions CNTP. Les derniers facteurs tiennent compte des conditions opératoires (correction sur la pression et la température).

Les activités sont aussi obtenues grâce à une analyse par scintillation liquide.

Dans ce cas, un volume déterminé d'hydrogène est envoyé dans le four à oxyde de cuivre de manière à recueillir un peu plus d'1 mL de solution. 1 mL d'échantillon (une fraction de celui-ci corrigée avec H₂O dans la cas de trop fortes activités) est additionné à 10 mL de scintillateur. Le compteur à scintillation liquide donne une valeur en dpm (désintégrations par minute) qui peut être transformée en Bq/mol par la formule suivante :

$$x = \left(\frac{\text{Activité(dpm)}}{60 \left(\frac{\text{Bq}}{\text{dpm}} \right)} \right) \left(\frac{\text{Vol}_{\text{échantillon}} (\mu\text{L}) \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}} \right)}{10^3 \left(\frac{\mu\text{L}}{\text{mL}} \right) \cdot \text{Mr}_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} \right) \text{en} \left(\frac{\text{Bq}}{\text{mol}} \right)$$

L'activité de cette solution est égale à l'activité du gaz. La méthode par scintillation liquide est aussi utilisée pour la quantification des activités de l'eau sortantes des deux colonnes.

A ce stade-ci, il est intéressant de faire le bilan des activités entrante et sortantes de la colonne. L'échange de tritium étant en équilibre, l'activité entrante doit correspondre à l'activité sortante. Le seul produit tritié entrant dans la deuxième colonne est HT. D'autre part, il est nécessaire de prendre en considération les activités de HT n'ayant pas cédé son tritium à H₂O, de HTO liquide sortant par le bas de la colonne et de la vapeur d'eau tritiée qui n'a pas été condensée en haut de la colonne.

6.1.3. Calcul des performances

Il est nécessaire de calculer le nombre de transferts, N_{OG}.

Par la formule théorique énoncé à la rubrique 4.2.3. il apparaît que

$$N_{\text{OG}} = \frac{y_{\text{in}} - y_{\text{ex}}}{\left((y_{\text{in}} - y_{\text{in,e}}) - (y_{\text{ex}} - y_{\text{ex,e}}) \right)} \ln \left(\left(\frac{y_{\text{in}} - y_{\text{in,e}}}{y_{\text{ex}} - y_{\text{ex,e}}} \right) \right)$$

y_{in} = activité molaire du gaz entrant dans la colonne

y_{ex} = activité molaire du gaz sortant de la colonne

$$y_{in,e} = \frac{x_{ex}}{K}$$

$$y_{ex,e} = \frac{x_{in}}{K} = 0 \frac{Bq}{mol}$$

Il est maintenant possible de calculer la hauteur d'une unité de transfert H_{OG} . Comme la hauteur de la colonne (Z) est égale à 200 cm, il vient $H_{OG} = \frac{200(\text{cm})}{N_{OG}}$.

Une autre manière de calculer l'efficacité de la séparation est de recourir à la hauteur d'un plateau théorique HETP. Ce modèle prend en compte la vapeur d'eau présente dans la colonne et la vapeur d'eau condensée qui redescend dans la colonne. Cette valeur est une fonction de H_{OG} :

$$HETP = H_{OG} \cdot \frac{\ln\left(\frac{K}{\frac{G}{(L+L_v)}}\right)}{1 - \frac{\frac{G}{(L+L_v)}}{K}}$$

La constante de vitesse d'échange k , qui exprime la cinétique du catalyseur employé, est, elle aussi, fonction de la hauteur d'une unité de transfert :

$$k = \frac{G\left(\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right)}{H_{OG}(\text{cm}) \cdot 100\left(\frac{\text{cm}}{\text{m}}\right) \cdot \pi \cdot r^2(\text{m}^2)} \quad \text{où le rayon (r) de la colonne est égal à 1 cm.}$$

Pour déterminer les performances de la colonne toute entière, on parle de décontamination et de facteur de décontamination DF. Ces deux concepts représentent la même chose à savoir une comparaison des activités molaires de l'hydrogène entrant et sortant de la colonne.

La décontamination s'exprime par $\frac{y_{in} - y_{ex}}{y_{in}} \cdot 100$. Elle donne le pourcentage de tritium passé de l'hydrogène vers l'eau.

Le facteur de décontamination $DF = \frac{y_{in}}{y_{ex}}$ est plus souvent employé. Il exprime le nombre de fois que l'activité a été réduite.

Expérience	1	2	3
Z (cm)	200	200	200
G/L	2,87	2,91	2,93
N_{OG}	21,2	22,9	21,2
H_{OG} (cm)	9,4	8,7	9,4
HEPT (cm)	13,4	12,3	13,3
k (mol/m³.s)	121,0	131,0	121,7
Décontamination (%)	99,958	99,956	99,941
Facteur de décontamination	2381	2260	1695

Tableau 6.1 : Résultats de l'échange H-T

6.1.4. Conclusion

Il apparaît ici que le catalyseur développé par le SCK•CEN est un bon candidat pour la détritiation. Appliqué à une colonne suffisamment longue (quelques mètres), le système tout entier devrait être capable de fournir un facteur de décontamination encore supérieur (environ 10000) et ainsi, obtenir la limite d'activité souhaitée pour le relâchement de l'eau dans l'environnement.

6.2. L'échange protium-deutérium

Ces expériences sont menées à débits constants de gaz G (4,35 L/min) et d'eau liquide L égal à (1 mL /min). La valeur de G diffère de celle utilisée dans le cas de l'échange H-T car ici nous cherchons à connaître l'influence du deutérium avec un rapport G/L = 3,5. Ce rapport molaire devrait être celui utilisé pour les applications pratiques. Par la suite, d'autres expériences seront menées à G/L égal à 1.

6.2.1. Calcul des débits

Dans ce cas-ci, les débits molaires peuvent être calculés de la même manière que dans le cas des expériences précédentes :

$$G = \frac{4,35 \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right) \cdot 101325 \left(\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right)}{8,314 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \right) \cdot 273,15(\text{K}) \cdot 60 \left(\frac{\text{s}}{\text{min}} \right) \cdot 1000 \left(\frac{\text{dm}^3}{\text{m}^3} \right)} = 3,23 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right)$$

$$L = \frac{1 \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right)}{18,02 \left(\frac{\text{mL}}{\text{mol}} \right) \cdot 60 \left(\frac{\text{s}}{\text{min}} \right)} = 9,2 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right)$$

$$L_v = \frac{4,35 \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right) \cdot (50,67 - 6,79) \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right)}{60 \left(\frac{\text{s}}{\text{min}} \right) \cdot 1000 \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right) \cdot 18,02 \left(\frac{\text{mL}}{\text{mol}} \right)} = 1,8 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right)$$

Le rapport G/L se calcule de la même façon.

6.2.2. Calcul des concentrations de deutérium

Les concentrations de deutérium, utilisées pour ces expériences, sont calculées de manière à ce que sa concentration naturelle dans l'eau soit négligeable et ne puisse pas interférer avec les résultats.

Dans ce cas-ci, c'est la balance de deutérium qui doit être respectée : $G \cdot y_{\text{in}} = G \cdot y_{\text{ex}} + L \cdot x_{\text{ex}}$.

Les concentrations de deutérium sont exprimées en fractions molaires de HDO pour les liquides et en fractions molaires de HD pour les gaz.

Les valeurs de y_{in} et y_{ex} sont obtenues grâce à l'oxydation d'une partie des gaz entrant et sortant de la deuxième colonne $\left(\text{HD} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{HDO}_{(l)} \right)$. Les valeurs des fractions

molaires des produits de condensation et la valeur de x_{ex} sont déterminées par spectrophotométrie.

La figure suivante représente le spectre d'absorption d'une fraction d'eau lourde dans H_2O , obtenu à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-ATR.

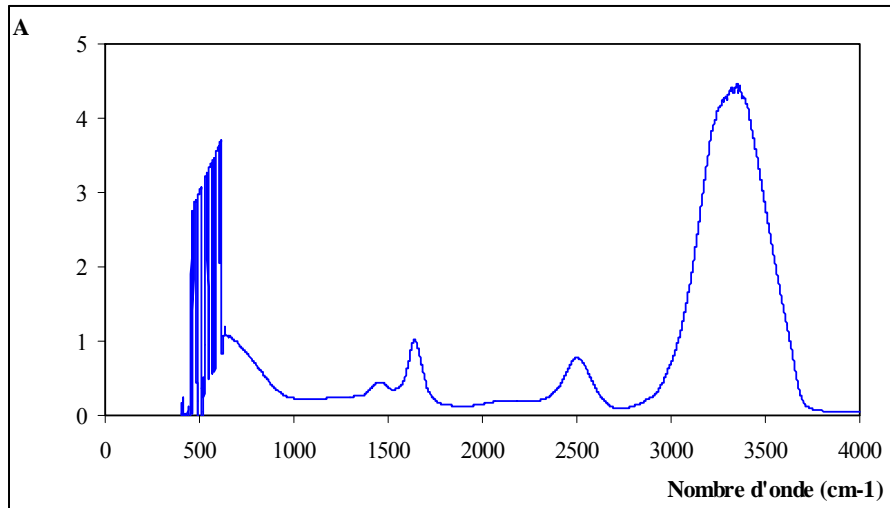


Figure 6.1 : Spectre d'absorption infrarouge d'une solution à 10 % de D_2O dans H_2O

Les analyses sont réalisées à 2501 cm^{-1} , ce qui correspond à un pic d'absorption de HDO.

Etant donné les estimations réalisées (voir chapitre 5), il est nécessaire de travailler avec une concentration de deutérium dans le récipient A (voir figure 4.2) qui soit mesurable (absorbance <1 pour se trouver dans les conditions d'application de la loi de Beer-Lambert), tout en tenant compte que le centième doit l'être aussi.

Trois droites d'étalonnage permettent de connaître la concentration en deutérium pour des échantillons inconnus de fractions molaires de HDO comprises entre $2,02 \cdot 10^{-1}$ et $1,41 \cdot 10^{-3}$.

La figure suivante représente l'absorbance ($A-A_0$) de HDO aux grandes fractions molaires de la fourchette ci-dessus. A_0 représente l'absorbance de H_2O .

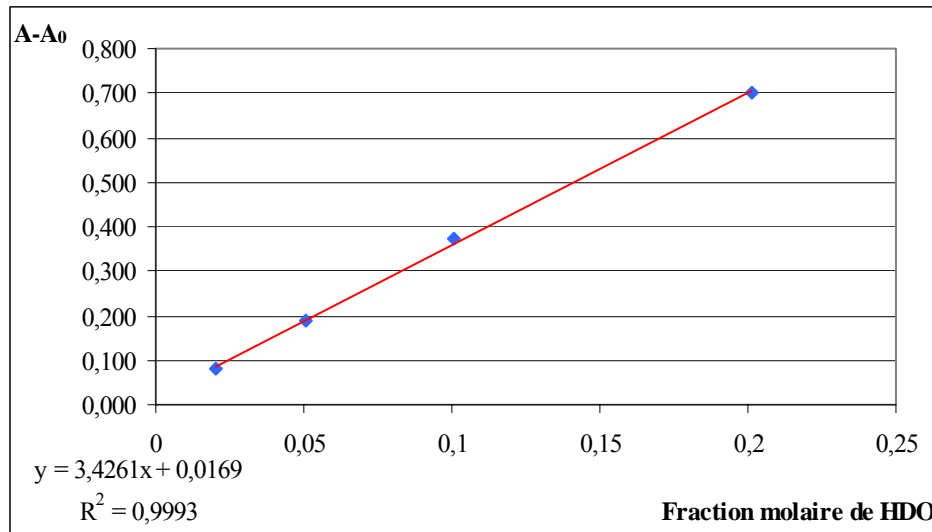


Figure 6.2 : Droite d'étalonnage de HDO aux grandes fractions molaires

La figure suivante représente l'absorbance ($A-A_0$) de HDO aux fractions molaires intermédiaires de cette même fourchette.

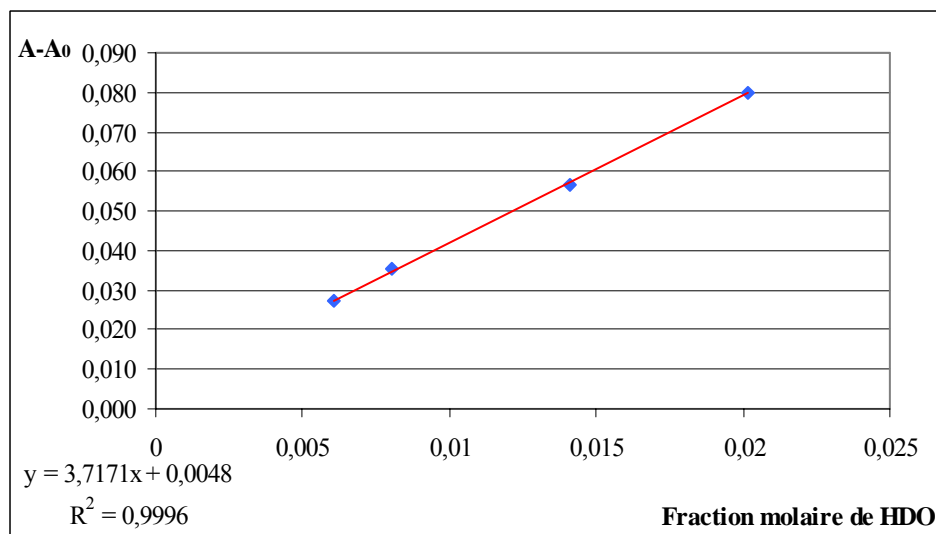


Figure 6.3 : Droite d'étalonnage de HDO aux fractions molaires intermédiaires

Enfin la figure suivante représente l'absorbance ($A-A_0$) de HDO aux faibles fractions molaires.

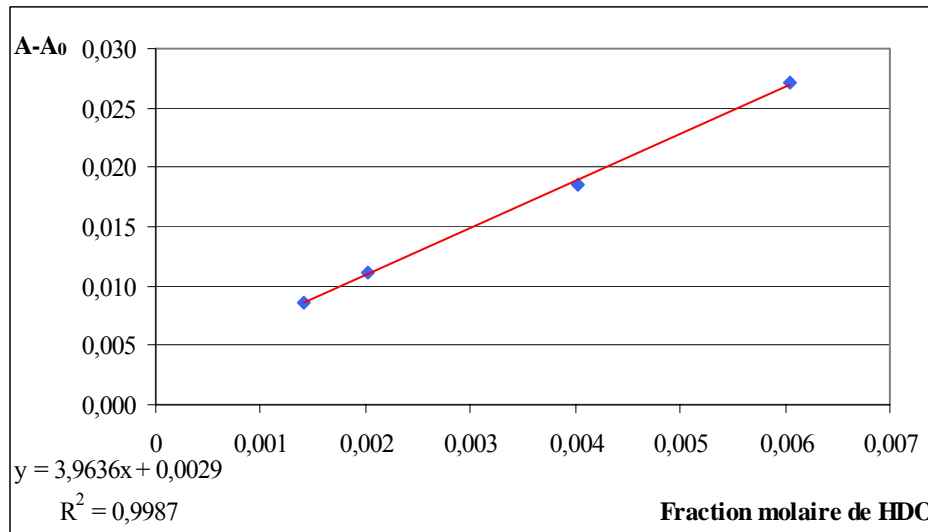


Figure 6.4 : Droite d'étalonnage de HDO aux faibles fractions molaires

Suite à ces résultats, il a été décidé que les expériences seront menées avec une fraction molaire initiale de HDO dans H₂O égale à $1,41 \cdot 10^{-1}$, correspondant à une solution à 7 % (V/V) de D₂O dans H₂O.

6.2.3. Calculs à effectuer

La formule exprimant le nombre de plateaux théoriques s'énonce toujours de la même manière :

$$N_{OG} = \frac{y_{in} - y_{ex}}{\left((y_{in} - y_{in,e}) - (y_{ex} - y_{ex,e}) \right) \ln \left(\frac{y_{in} - y_{in,e}}{y_{ex} - y_{ex,e}} \right)}$$

avec

y_{in} = fraction molaire de HD entrant dans la colonne

y_{ex} = fraction molaire de HD sortant de la colonne

$$y_{in,e} = \frac{x_{ex}}{K}$$

$$y_{ex,e} = \frac{x_{in}}{K} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{mol}} \text{ (la quantité naturelle de deutérium dans l'eau est négligée)}$$

La hauteur de la colonne étant inchangée, il vient $H_{OG} = \frac{200(\text{cm})}{N_{OG}}$

La hauteur équivalente à un plateau théorique est $HETP = H_{OG} \cdot \frac{\ln\left(\frac{K}{\frac{G}{L+L_v}}\right)}{1 - \frac{G}{L+L_v}}$

Dans le cas où nous travaillons à $G/L = 3,5 > K$, la décontamination et le facteur de décontamination sont limités par la condition concernant le rapport des débits molaires. Donc, ils ne seront pas calculés. Cependant la constante de vitesse k peut être calculée comme pour l'échange H-T.

$$k = \frac{G\left(\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right)}{H_{OG}(\text{cm}) \cdot 100\left(\frac{\text{cm}}{\text{m}}\right) \cdot \pi \cdot r^2(\text{m}^2)}$$

Dans de prochaines expériences, le rapport G/L sera limité à 1, ce qui permettra de déterminer une décontamination et un facteur de décontamination en plus de la constante de vitesse k .

Malheureusement, pour le moment des problèmes de communication informatique nous empêchent de réaliser ces tests.

CONCLUSION

Les expériences relatives à l'échange de tritium entre l'hydrogène gazeux et l'eau légère qui ont été réitérées, ont permis de confirmer les performances du catalyseur développé au SCK•CEN.

Un inventaire des possibilités d'échanges entre les différents isotopes de l'hydrogène a pu être réalisé grâce à la recherche des constantes d'équilibre des réactions.

Des estimations théoriques ont été effectuées dans le but de déterminer les paramètres opératoires pour les expériences futures (concentrations initiales, débits, ...).

Une mise au point sur la mesure du deutérium présent dans l'eau issue des colonnes par spectrophotométrie infrarouge a été réalisée avec succès. Elle est dès aujourd'hui applicable aux expériences dans lesquelles se fait l'échange de deutérium entre H_2 et H_2O . Malheureusement, à l'heure actuelle, ces résultats ne sont pas encore connus du fait de problèmes informatiques survenus au cours des expériences.

Cependant, dans un futur proche, le SCK•CEN devrait les obtenir afin de les utiliser pour la suite de ses recherches qui démontreront l'efficacité certaine du catalyseur MO 1254.

RESUME

Influence du deutérium sur l'échange isotopique du tritium entre l'hydrogène et l'eau dans un réacteur à contre-courant

HEL-ISET- Année 2004-2005

Graduat en chimie industrielle

Closset Raphaël

SCK•CEN

Service : Procédés chimiques

Laboratoire tritium

Johan Braet

Aimé Bruggeman

Résumé

La fusion nucléaire génère des déchets essentiellement constitués de tritium. Cet isotope de l'hydrogène étant radioactif, il doit être pris en considération lors des rejets d'effluents dans l'environnement. Une solution consiste à combiner un échange isotopique en colonne et une électrolyse de l'eau.

Jusqu'à présent, seul l'échange isotopique du tritium entre l'hydrogène gazeux et l'eau légère liquide a été considéré. Cependant les effluents issus des réacteurs contiendront une quantité non négligeable de deutérium. Il est nécessaire de voir dans quelle mesure ce dernier peut influencer l'échange du tritium.

Dans le but d'y parvenir, les constantes d'équilibre des réactions faisant intervenir ces différents isotopes ont été recherchées dans la littérature. Des estimations théoriques ont été réalisées pour adapter l'installation et définir les paramètres opératoires. Une méthode de quantification du deutérium dans l'eau a, elle aussi, été mise au point.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Grootaers néerlandais-français*, Bruxelles, Vander, 1985
- [2] *Harrap's Shorter anglais-français*, Edinburgh, Chambers Harrap Publishers Ltd., 1996
- [3] *Le petit Larousse illustré 1995*, Paris, Larousse, 1994
- [4] BAILAN J. C., EMELEUS H.J., NYHOLM R., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Oxford, Pergamon Press, s.d.
- [5] BELOT Y., ROY M., METIVIER H., *LE TRITIUM de l'environnement à l'homme*, s.l.n.d., Les Editions de Physique
- [6] CHIEH Chung, *Fundamental Characteristics of Water*, Waterloo, Ed Dr Wai-kit Nip, s.d.
- [7] KRANE Kenneth S., *Introductory to nuclear physics*, s.l., Ed. John Wiley & Sons.Inc, 1988
- [8] ROSEN A., *Theory of Isotopes Separation in Columns*, Energohizdat, Moscou, 1980
- [9] AERTS K., *Een bijdrage tot de synthese van corrool-precursoren*, 1999-2000, ingénieur industriel en chimie orientation chimie, Technologische Hogeschool Leuven groep T
- [10] HUYS T. *Gekatalyseerde uitwisseling van tritium tussen waterstoff and water in een druijbedreactor*, 2002-2003, ingénieur industriel en chimie orientation technologie industrielle, Hogeschool Antwerpen
- [11] ANDREEV B.M., RAKOV N.A., ROZENKEVICH M.B., *Isotope Separation Methods for Tritium Removal and Concentration in Nuclear Fuel Cycle*, in : Radiochemistry, volume 39, n°2, 1997, pp 97-111
- [12] IZAWA H., *Gaseous Exchange Reaction of Deuterium between Hydrogen and Water on Hydrophobic Catalyst Supporting Platinum*, in : Journal of Nuclear Science and Technology, n° 16, octobre 1979, pp 448-460
- [13] JENNINGS G., BLUCK L., WRIGHT A., *The Use of Infrared Spectrophotometry for Measuring Body Water Species*, in : Clinical Chemistry, volume 45, n°7, 1999, pp 1077-1081
- [14] OKADA S., MOMOSHIMA N., *Overview of Tritium: Characteristics, Sources and Problems*, in : Health Physics, volume 65, n°6, décembre 1993

- [15] SHIMIZU M., *Numerical Analysis on Heavy Water Separation Characteristics for a Pair of Dual Temperature Multistage-Type H₂/H₂O Exchange Columns*, in : Journal of Nuclear Science and Technology, volume 17, n°6, juin 1980, pp 448-460
- [16] UREY H.C., *The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances*, Livensidge Lecture, décembre 1946
- [17] BRAET Johan, DYLSST Kris, BRUGGEMAN Aimé, *JWS-FT-2.22 : Water Detritiation System*, WDS meeting-JET, 23 février 2005
- [18] BRUGGEMAN Aimé, BRAET Johan, VANDERBIESEN Sven, *Water Detritiation : Better SCK-CEN catalysts for liquid phase catalytic exchange*
- [19] *Basics of Nuclear Decay & Detection Methodologies*, Packard, 2002
- [20] *ITER, The major Step towards fusion energy for the world*, EFDA, septembre 2004
- [21] *Le tritium et l'environnement*, Société Française de Radioprotection, 2002
- [22] *Prêt pour le 21^{ème} siècle*, SCK•CEN, 1999
- [23] ROINE A., *HSC Chemistry 5.11 database*, Outokumpu Research Oy, Pori Finland
- [24] GRANATOROWICZ Damien, *Sources et formes d'énergie*
- [25] HENSCHER Viviane, *Toxicologie*, 2002
- [26] VANDERBORGHT Philippe, *Cours de chimie générale*, 2002
- [27] <http://www.answers.com>
- [28] <http://www.chimge.unil.ch/Fr/nuc/1nuc9.htm>
- [29] <http://www.jet.efda.org>
- [30] <http://www.monyco.ch/portrait.htm>

GLOSSAIRE

Becquerel (Bq) : unité d'activité d'une source radioactive qui correspond à une désintégration par seconde.

Deuton ou deutéron : noyau du deutérium composé d'un neutron et d'un proton.

EBq : 10^{18} Becquerels.

PTFE : polytétrafluoroéthylène (polymère du $CF_2 = CF_2$).

Sievert (Sv) : unité de mesure de l'efficacité des radiations à produire des dégâts biologiques.

Source de spallation : la spallation est une réaction nucléaire produite par le bombardement d'un noyau avec une particule très énergétique. Il en résulte des protons et des neutrons. La source de spallation peut être du Pb, Bi, U ou un autre métal lourd.

Système sous critique : il implique qu'une réaction en chaîne ne peut pas être maintenue de façon autonome et qu'on peut démarrer et arrêter l'installation, pour ainsi dire, au moyen d'un interrupteur.

Unescar : Comité Scientifique des Nations Unies sur les Effets des Radiations Atomiques.

TBq : 10^{12} Becquerels.

T_{orga} : tritium lié organiquement.

Triton : noyau de tritium composé d'un proton et de deux neutrons.