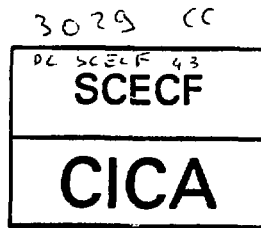


CEA-CONF--11286

FR 930 2253

**BNES SIXTH INTERNATIONAL CONFERENCE OF
WATER CHEMISTRY OF NUCLEAR REACTOR SYSTEMS**

12-15 October 1992
Royal Bath Hotel, Bournemouth



SOLUBILITY OF COBALT IN PRIMARY CIRCUIT SOLUTIONS

LAMBERT I. *, JOYER F. **

* CEA - CEREM/DTM/SCECF - B.P. 6 - 92265 Fontenay-aux-Roses Cedex (France)

** CEA - DEC/SECA - CE/Cadarache - 13108 Saint-Paul-Lez-Durance Cedex 147 (France)

The solubility of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) was measured in PWR primary circuit conditions, in the temperature range 250-350°C, and the results were compared with the ones obtained on magnetite and nickel ferrite. As in the former cases, it was found that, in the prevailing primary circuit conditions, the solubility of the cobalt ferrite was minimum at temperatures around 300°C, for cobalt as well as for iron. The equilibrium iron concentration is significantly lower than in the case of magnetite. The results are discussed in relation with the POTHY code, based only on thermodynamic laws and data, used for the prediction of the primary circuit chemistry.

INTRODUCTION

1. We proved previously [1], that the solubility of magnetite and nickel ferrite, in the chemical conditions prevailing in the primary circuit, presented a minimum around 300°C as predicted by the POTHY code, part of the more general PACTOLE code which predicts activation and transport of corrosion products in a PWR[2]. The code assumes a similar behaviour for cobalt ferrite, but owing to the special importance of the cobalt for the circuit contamination, it is necessary to study the solubility of the cobalt ferrites $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. The first results, presented here, concern the solubility of CoFe_2O_4 in chemical conditions close to those of the primary circuit.

EXPERIMENTAL

2. The solubility measurements were performed in the flow device described previously [1]. The material was commercial cobalt ferrite (STREM chemicals). Analysis methods were colorimetry for iron and atomic absorption for cobalt. The solutions were saturated with hydrogen at room temperature ($17\text{cm}^3.\text{kg}^{-1}$), and contained boric acid and lithium hydroxide in the following concentrations (expressed as B and Li):

- I. B: 1081ppm
- II. B: 650ppm, Li: 0.7ppm
- III. B: 650ppm, Li: 2.2ppm

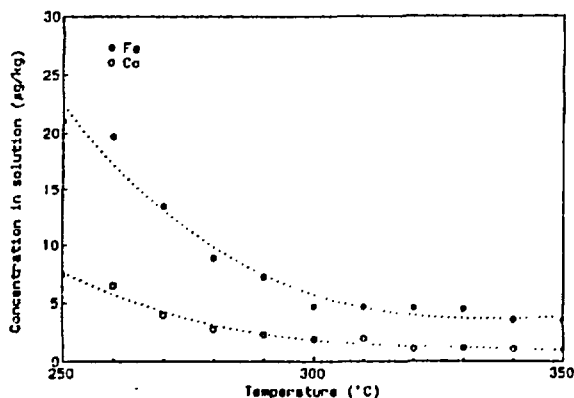
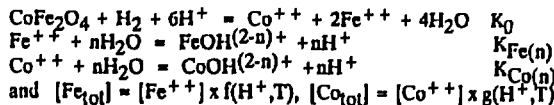


Fig. 1. Solubility of CoFe_2O_4 in HBO_2 0.1.M

3. Results are shown on figures 1 to 3, and compared with solubility of magnetite and nickel ferrite, when results were available in similar conditions. They show the following characteristics : In solutions II and III the concentrations of iron and cobalt are minimum around 300°C, as was observed in the case of magnetite and nickel ferrite. The concentration of iron is significantly lower than the one in equilibrium with magnetite in the same conditions. The dissolution is incongruent, the molar ratio Fe/Co in solution being always higher than in the solid phase.

4. The solubility equilibria involved may be written as follows :



5. It is therefore possible, using independently determined $f(\text{H}^+, \text{T})$ and $g(\text{H}^+, \text{T})$, to estimate the equilibrium constant K_0 from our experimental results. We performed this estimation for magnetite and cobalt ferrite using the hydrolysis functions included in POTHY code and the constants so estimated were compared with the values of the same constants calculated directly with POTHY code from the thermodynamic data of the oxides.

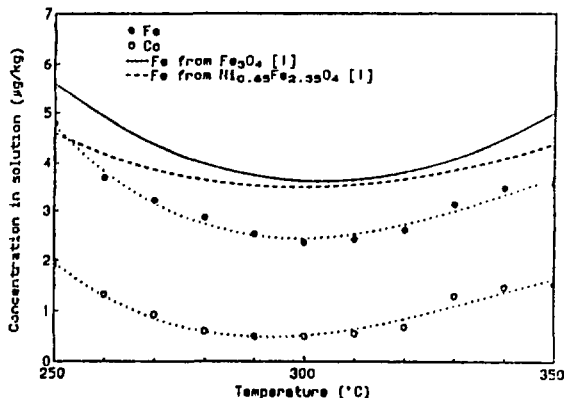


Fig. 2. Solubility of CoFe_2O_4 in the solution B : 650 ppm, Li : 0.7 ppm

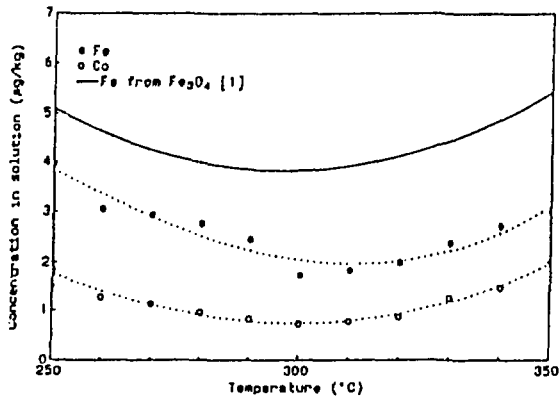


Fig. 3. Solubility of CoFe_2O_4 in the solution B : 650 ppm Li : 2.2 ppm

The results of these estimations are shown on figures 3 and 4. We note that, in each case, the constants K_0 follow the expected Arrhenius law in the temperature range 250-350°C. For magnetite, there is a good agreement between the constants determined in the two experimental conditions, and with the POTHY value. For cobalt ferrite, the agreement is only fair.

6. The agreement observed for magnetite shows the validity of the overall hydrolysis functions $f(\text{H}^+, \text{T})$ used in POTHY, although there is some significant difference on individual K_n with the values fitted by Lindsay [3] from published magnetite and nickel ferrite solubility data [4, 5, 6]. The differences observed in the case of cobalt ferrite are probably related to the imprecision on $g(\text{H}^+, \text{T})$. It may be noticed, in particular, that, due to a lack of data, the second hydrolysis constant of Co^{++} has been ignored.

CONCLUSION

7. The present study has shown that cobalt in corrosion products behaves as iron and nickel, the cobalt ferrite presenting a minimum of solubility for both elements in the chemical conditions of the primary circuit. The study of CoFe_2O_4 is a limit case whose study has to be completed by measurements on a range of ferrites $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

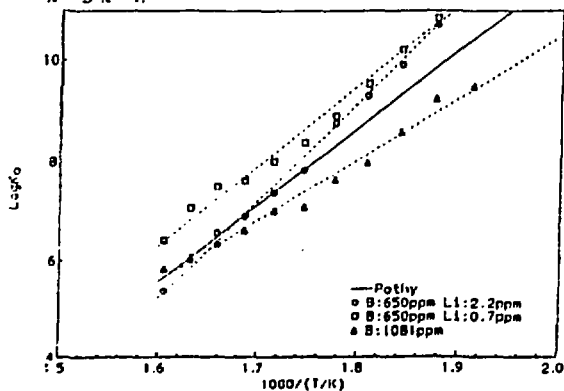


Fig. 4. K_0 (CoFe_2O_4) from experimental data and from POTHY

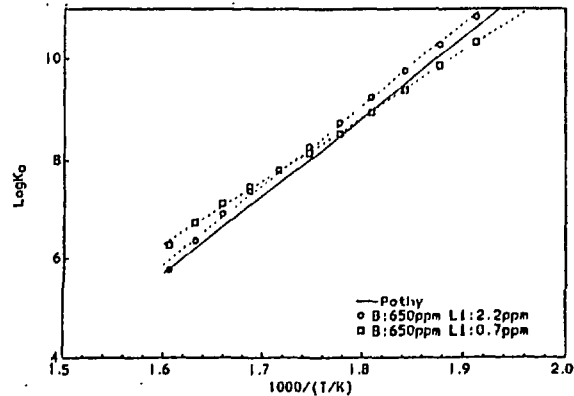


Fig. 5. K_0 (Fe_3O_4) from experimental data compared to POTHY values

8. The agreement generally observed between equilibrium constants issued from experimental data and from direct calculation by POTHY confirm the validity of this code for any application in the primary circuit chemistry. In the case of cobalt chemistry, some discrepancies between the predictions of the code and the experimental results appear, which could be reduced in the future by fitting the code on a more complete set of experimental data.

REFERENCES

- [1] LAMBERT I., LECOMTE J., BESLU P., JOYER F. Proceedings of the Water Chemistry for Nuclear Reactor System 4, BNES, 1987, London, 105-6.
- [2] BESLU P., FREJAVILLE G., LALET A. Proceedings of the Water Chemistry for Nuclear Reactor System 1, BNES, 1978, London, 195-201.
- [3] LINDSAY W.T., KUSSMAOL K. R&D report 88-8521-WPED-R1, 1988
- [4] SWEETON F.H., BAES C.F., 1970, J.Chem.Therm., 2, 479-500.
- [5] TREMAINE P.R., LEBLANC J.C., 1980, J.Solution Chem., 9, 415-42.
- [6] KUNIG R.H., SANDLER Y.L. Report EPR1-NP-4248, 1986

→ CORA - ~~3029~~ 3029

Manifestations

- Le premier colloque sur les "Peintures et Revêtements pour l'industrie nucléaire", organisé par la Société Française de Radioprotection le 20 octobre dernier au CEN-FAR, a réuni 80 participants dont 90 % d'industriels (fabricants de produits, entreprises d'application, exploitants nucléaires). L'objectif de ce colloque était de dresser un bilan de la tenue dans le temps des peintures et des revêtements utilisés pour protéger les ouvrages des sites nucléaires (centrales d'EDF, usines et laboratoires de haute activité), notamment un bilan de leur comportement sous irradiation et en présence de contamination. Le CEN-FAR doit à l'avenir jouer un rôle important dans ce domaine, pour lequel le SPRE a créé un laboratoire de qualification de ces revêtements.

X
- Irma Lambert, Damien Féron et Marc Roy du SCECF ont participé à la sixième Conférence internationale sur la chimie de l'eau dans les réacteurs nucléaires, organisée par la British Nuclear Energy Society à Bornemouth, du 12 au 15 octobre dernier. Une communication orale de Damien Féron, conjointement avec des ingénieurs d'EDF, a porté sur le transport de plomb à l'état d'impureté dans le circuit secondaire des réacteurs à eau sous pression. Deux communications par affiches ont également été présentées par Irma Lambert et Marc Roy, respectivement sur la solubilité des ferrites de cobalt dans le fluide primaire des réacteurs à eau sous pression et sur un nouveau procédé de nettoyage chimique du circuit secondaire. Marc Roy s'est vu attribuer le prix du meilleur poster. Son travail avait par ailleurs donné lieu à un dépôt de brevet et à un mémoire CNAM.

- Le Groupe Européen de Dosimétrie des Rayonnements EURADOS, a clôturé sa réunion annuelle au CEN-FAR, le 6 novembre dernier. Créé en 1982 à l'initiative de la Commission des Communautés Européennes, EURADOS assure le développement et la coordination des études menées dans les laboratoires européens sur la dosimétrie des rayonnements ionisants dans les domaines de la radioprotection, de la radiobiologie, de la radiothérapie et du diagnostic médical. Cette rencontre a été l'occasion de mettre en place un nouveau groupe de travail sur la dosimétrie spatiale et aérienne.

Déplacements

- La mise en exploitation de l'installation SANDRA (Système d'Analyse de Déchets Radioactifs Alpha - Flash-FAR n°7 de janvier 1992) du SPRE, vient d'être autorisée par la DSIN du Ministère de l'Industrie et du Commerce Extérieur.

- Les chefs d'installations du CEN-FAR ont participé nombreux au séminaire sur les problèmes de Sécurité organisé par la Direction du Centre, qui s'est déroulé du 27 au 29 octobre à l'INSTN. Une autre session est prévue du 1er au 3 décembre.

- Une cérémonie de remise de médailles d'honneur du travail a eu lieu le 6 novembre. 39 médailles ont été décernées dont 2 médailles grand or, 11 médailles d'or, 21 médailles de vermeil et 5 médailles d'argent.

Sports

- Une équipe de la section Cross-Triathlon de l'ASCEA-FAR (20 coureurs) participe actuellement au Challenge des Entreprises des Hauts-de-Seine dans la catégorie athlétisme, dont les épreuves se déroulent les dimanches 4 et 18 octobre et le dimanche 6 décembre, respectivement à Clichy, Rueil-Malmaison et Le Plessis-Robinson. A l'issue des deux premières épreuves, l'équipe du CEN-FAR se classe brillamment troisième parmi 41 entreprises du Département des Hauts-de-Seine.

- La section Natation organise des cours tous les mercredis de 17h30 à 18h30 au stade nautique de Châtillon-Malakoff. Pour tous renseignements, s'adresser à Jean-Marc Bordy
- Tél. : 46 54 72 42.