



# Chimie de l'iode et composition des aérosols dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave

Mélany Gouello

► **To cite this version:**

Mélany Gouello. Chimie de l'iode et composition des aérosols dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave. Autre. Université Grenoble Alpes, 2012. Français. <NNT : 2012GRENI048>. <tel-00832204v2>

**HAL Id: tel-00832204**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00832204v2>**

Submitted on 11 Oct 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« **Mélany / GOUELLO** »

Thèse dirigée par « **Elisabeth/BLANQUET** » et  
codirigée par « **Sophie/SOBANSKA** »

préparée au sein du **Laboratoire d'Expérimentation  
Environnement et Chimie à l'Institut de Radioprotection et  
Sûreté Nucléaire et au Laboratoire des Sciences et Ingénierie  
des Matériaux et Procédés**  
dans l'**École Doctorale I-MEP<sup>2</sup> (Ingénierie – Matériaux  
Mécanique Énergétique Environnement Procédés Production)**

# Chimie de l'iode et composition des aérosols dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave

Thèse soutenue publiquement le « **06 novembre 2012** »,  
devant le jury composé de :

<b>Monsieur, Daniel, HEUER</b> Directeur de recherche, LPSC, Grenoble,	Président du jury
<b>Monsieur, Francis, TEYSSANDIER</b> Directeur de recherche, LCTS, Bordeaux,	Rapporteur
<b>Monsieur, Laurent, GASNOT</b> Professeur, PC2A, Lille,	Rapporteur
<b>Monsieur, Thierry, LOISEAU</b> Directeur de recherche, UCCS, Lille,	Membre
<b>Monsieur, Pierre, BENIGNI</b> Ingénieur-Recherche, IM2NP, Marseille,	Membre
<b>Madame, Elisabeth, BLANQUET</b> Directrice de recherche SIMaP, Grenoble -Directrice de thèse	Membre
<b>Monsieur, Hervé, MUTELLE</b> Ingénieur-Chercheur, IRSN, Cadarache- Co-encadrant thèse	Membre
<b>Madame, Sophie, SOBANSKA</b> Chargé de Recherche, LASIR, Lille, Co-encadrante thèse	Membre
<b>Madame, Ioana, NUTA</b> Chargé de Recherche, SIMAP, Grenoble, -Co-encadrante thèse	Invité





## **Chimie de l'iode et composition des aérosols dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave**

En cas d'accident grave sur un réacteur à eau sous pression, l'évaluation de la quantité d'iode susceptible d'être rejetée dans l'environnement revêt une grande importance du fait de la radiotoxicité et du caractère volatil de cet élément. Le rejet d'iode du cœur du réacteur endommagé et son transport dans les différentes parties du réacteur jusqu'à l'enceinte de confinement, ont été largement étudiés, en particulier dans les expériences Phébus-FP. A ce jour, les connaissances acquises et les modèles utilisés ne permettent pas de rendre compte complètement du comportement de l'iode observé lors d'essais à grande échelle. Une hypothèse est que l'iode gazeux proviendrait du circuit primaire à cause de processus qui limiteraient la formation d'iodure de césium. La formation d'iodure de césium pourrait être réduite à cause de la présence d'éléments qui piègeraient le césium (molybdène, bore) ou de limitations cinétiques. Des expériences de laboratoire dans un montage spécialement conçu reproduisent la chimie de mélanges  $\text{CsI}/\text{MoO}_3$  et  $\text{CsI}/\text{H}_3\text{BO}_3$  sous vapeur d'eau entre  $1600^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ . Les aérosols et les gaz présents à  $150^\circ\text{C}$  sont piégés séparément. Les analyses des phases condensées et aérosols par MEBE-EDX, microspectrométrie Raman, ICP-MS et XPS ont permis d'identifier des particules d'aérosols submicroniques collectés à  $150^\circ\text{C}$ . Les analyses des gaz piégés en solution par ICP-MS et spectroscopie UV-visible traduisent l'existence d'iode gazeux pour les deux systèmes étudiés {Cs, I, Mo, O, H} et {Cs, I, B, O, H}. Pour les deux systèmes, la chimie et le transport des espèces gazeuses et particulières dans la ligne expérimentale ont été modélisés à l'aide du code SOPHAEROS développé à l'IRSN. Les résultats expérimentaux ont ainsi pu être comparés aux résultats des simulations.

## **Iodine Chemistry and aerosol composition in the reactor coolant system of a nuclear power plant in case of a severe accident**

In case of a severe accident on a nuclear reactor, radioactive iodine may be released into the environment, impacting significantly the radiological consequences. Determination of the amount released, and of the physical state of iodine (gaseous form or solid aerosol form), is thus a major issue. The release of iodine from the damaged reactor core and its transport in the different parts of the reactor up to the reactor containment, have been extensively studied, particularly in the Phébus-FP large scale experiments. Phébus-FP results notably showed that a significant fraction of iodine under gaseous form can reach the containment. The models used in severe accident codes did not (and still does not) fully account for this iodine speciation. A likely explanation is that iodine keeps a gaseous form up to the containment due to some processes that limit the formation of caesium iodide in the reactor coolant system (RCS) (caesium iodide was assumed to be the dominant form of iodine in the RCS). Caesium iodide formation would be limited due to chemical kinetic limitations and due to the presence of other elements (molybdenum or boron) responsible for "trapping" the caesium. An experimental research program has been developed with the aim to study the chemical behaviour of iodine during its transport in the RCS, with presence of water steam, caesium and molybdenum or boron. Experiments are compared to calculations performed with the IRSN severe accident code ASTEC where a chemical kinetic model has been implemented.



## REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire d'Expérimentation en Environnement et en Chimie de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN/PSN-RES/SEREX/LE2C), le Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP, UMR CNRS 5266) et le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UMR CNRS 8516). Je tiens à exprimer mes remerciements à Madame Sylvie Fillet, à Monsieur Michel Pons et à Monsieur Guy Buntinx pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire.

J'aimerais remercier mes quatre encadrants. Un grand merci à Madame Elisabeth Blanquet d'avoir accepté de diriger mon travail. Merci à Ioana Nuta pour son regard critique, notamment sur les parties traitant des équilibres thermodynamique. Merci à Sophie Sobanska pour ses conseils avisés et sa formation au microspectromètre Raman. Merci à Hervé Mutelle pour ses discussions et pour son investissement.

J'exprime mes plus sincères remerciements aux membres du jury pour le temps et l'attention qu'ils ont accordés à mon travail. Je remercie en particulier les deux rapporteurs, Laurent Gasnot et Francis Teyssandier pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mon travail. Je remercie également, Daniel Heuer pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que Thierry Loiseau et Pierre Benigni pour avoir examiné ce travail de thèse.

Ayant conduit ma thèse dans trois laboratoires différents, j'ai pu rencontrer de nombreuses personnes. Par ordre de rencontre, je tiens à remercier l'équipe du groupe TOP (Thermodynamique, Modélisation et Optimisation des procédés) avec qui j'ai commencé mon travail de thèse. En particulier, « l'équipe du SMHT », Ioana Nuta, Laurent Artaud, Hervé Collas et Christian Chatillon, avec qui j'ai passé de longues heures auprès du SMHT. Encore merci à Ioana pour m'avoir fait découvrir Birdy Nam Nam et également à Laurent pour nous avoir accompagné au concert ! Merci à Evelyne Fischer pour son aide précieuse à la formation à GEMINI2. Merci à tous ceux qui ont contribué à la bonne ambiance durant mon année passée au bâtiment recherche: déjà nommée Ioana Nuta, Laurent Artaud, Fatima-Zahra Roki, Virgine Brizé, Evelyne Fischer, Denis Monnier, Fabrice Mège, Abdel El-Kharbachi, Nourhane Grira, Magalie Botella et Fabienne Fonseca. Je n'oublierai pas les fameux goûters du jeudi après-midi et les sorties randonnées qui m'ont permis de découvrir le Vercors. Merci aux thésards « plus expérimentés » qui m'ont aiguillés et préparés à « affronter » cette période : Denis Monnier, le patriarche de cette époque, Fabrice Mège, pour nos conversations autour des inoubliables repas du RU (rassure-toi, les sangliers m'ont laissée tranquille) et à Abdel El-Kharbachi. Je pense aussi à celles que j'ai côtoyées moins longtemps : Viviana Cristiglio et Thuy Nguyen. Durant cette année, en plus du SMHT, j'ai pu me confronter au réacteur thermocinétique, véritable puzzle 3D. Je tiens à remercier Christophe Marquié, Benoit Durville et Joseph Huret (IRSN/PSN-RES/SEREX/LR2E) pour m'avoir révélé les secrets du réacteur et avoir partagé leur bonne humeur pendant le montage et qualification du réacteur.

Mes dernières années de thèse se sont déroulées sous le soleil du sud, à Cadarache. Merci à Anne-Cécile Grégoire pour les échanges « chimiques » et qui m'a servi de guide à Ljubljana, Sylvie Fillet pour les nombreuses relectures du manuscrit et ses fabuleux récits de voyage, Charly Tornabene, le maître de l'ICP-MS, pour la formation et les multiples dépannages, Bruno Morassano et Bernard Noé pour le partage de leurs connaissances techniques sur le banc expérimental mais surtout pour la découverte des « pébrons » et « bougnettes ». Merci à Nathalie Monchalain, Karine Boucault, Solène Hébert, Anne-Cécile Grégoire, Laurent Martinet et Alexandre Decreton pour leur aide dans l'établissement des incertitudes de mesure du spectromètre UV-visible. Merci aux stagiaires, Adrien Cartonnet, Mouheb Chebbi et Solène Hébert dont les travaux ont contribué significativement à l'avancement de la thèse. J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à l'ensemble des membres des bâtiments 327 et 318. Merci à tous pour votre bonne humeur et pour toutes ces discussions dans la salle « café ». Je tiens également à remercier Béatrice Simondi-Teisseire, Nathalie Girault et Tim Haste pour leurs indications sur les essais Phébus et leurs connaissances sur l'ensemble des programmes de recherche sur la sûreté. Merci aux membres du laboratoire d'Etude du corium et du Transfert des Radioéléments (IRSN/PSN-RES/SEMIC/LETR) avec qui nous avons collaboré, en particulier, Frédéric Cousin pour son expertise sur le module SOPHAEROS et Laurent Cantrel pour l'attention qu'il a portée à mes travaux. Une partie des travaux de recherche ayant eu lieu à Lille, je souhaite remercier l'équipe du rez-de-chaussée du bâtiment C5 pour m'avoir accueilli chaleureusement ces quelques jours par an.

J'adresse un grand merci à ceux qui m'ont encadrée avant cette thèse et qui m'ont donné le goût de la recherche. Merci à Denis Postel qui m'a fait profiter de ses connaissances et m'intéresser à la chimie, merci à Serge Pilard qui m'a initiée au spectromètre de masse et a conforté mon choix dans l'analyse, merci à René Grée et M. Vairamani pour m'avoir donné l'opportunité d'avoir cette expérience en Inde, enfin, un grand merci à Didier Léonard, pour son partage de connaissance, son humour et sa jovialité.

Je voudrais également remercier ceux qui ont joué un rôle fondamental dans l'accompagnement de la thèse. Pauline, bien plus qu'une amie, merci pour ces moments de rire, de cuisine, d'aventure, de confiance et de badminton ! Associée à Laurent, on ne vous arrête plus pour les « Respect », les « stop », les « papi, quand est-ce qu'on arrive », les soirées courses et les dégustations de glace ☺. Merci à Séverine pour son écoute et son soutien. Merci à Sylvie pour m'avoir soutenue, conseillée et remonté le moral durant ces quatre années. Doris, Jean et Nourdine, merci pour ces moments de détente et les fous rires. Merci à Nathalie et Pascale d'avoir partagé leur bonne humeur. Je n'oublie évidemment pas les supers soirées, organisées et musicalisées par Miss Pauline : Franklin, continue de nous faire rêver et de t'occuper des canards, Bruno et Zazou, à quand la prochaine soirée crêpes ? Merci aux invités « intérimaires » : Marion, Céline, Solène, Adrien, Fabien, Yvan, Mouheb et Sidi.

Pour terminer, je tiens à remercier avec grande émotion ma famille pour son irremplaçable et inconditionnel soutien. Merci à mes parents et mon frère, Joffrey, pour leurs encouragements qui m'ont permis de traverser les moments difficiles. Merci à Olivier de m'avoir soutenue et d'avoir été présent durant ces années.





# Glossaire

**Barre de commande** : Barre ou ensemble de tiges solidaires mobiles (grappes) contenant une matière absorbant les neutrons et qui, suivant sa position dans le cœur d'un réacteur nucléaire, influe sur sa réactivité.

**Combustible** : Substance constitutive du cœur d'un réacteur nucléaire contenant les éléments fissiles qui entretiennent la réaction en chaîne en son sein.

**Combustion massique** (ou *burn-up*, ou encore « taux de combustion ») : Énergie totale libérée par unité de masse dans un combustible nucléaire. Au sens propre, il correspond au pourcentage d'atomes lourds (uranium et plutonium) ayant subi la fission pendant une période donnée. Couramment utilisé pour évaluer la quantité d'énergie thermique par unité de masse de matière fissile obtenue en réacteur entre le chargement et le déchargement du combustible, il s'exprime en mégawatts·jour par tonne (MW·j/t). Le taux de combustion de rejet est le taux auquel l'assemblage combustible, après plusieurs cycles d'irradiation, doit être définitivement déchargé.

**Corium** : Mélange des matériaux en fusion initialement présents dans la cuve du réacteur (crayons combustible, gaines de zicaloy, barre de commandes).

**Crayon** : Tube de faible diamètre, fermé à ses deux extrémités, constituant du cœur d'un réacteur nucléaire, qui contient une matière fissile, fertile ou absorbante. Lorsqu'il contient de la matière fissile, le crayon est un élément combustible.

**Fission** : Éclatement d'un noyau lourd en deux morceaux, accompagné d'émission de neutrons de rayonnements et d'un important dégagement d'énergie.

**Fusion du cœur** : Accident nucléaire au cours duquel le combustible nucléaire est porté à assez haute température pour que le combustible nucléaire fonde et se rassemble sous forme d'un magma corrosif (le corium) au fond de la cuve du réacteur.

**Gaine** : Enveloppe entourant la matière combustible, destinée à assurer son isolation et sa tenue mécanique dans le cœur du réacteur.

**GWe** : Puissance électrique fournie par une centrale.

**Iode volatil** : dans ce travail, la notion d'« iode volatil » défini par McFarlane (2002) a été reprise. Il s'agit des espèces qui devraient être en phase gazeuse dans l'enceinte de confinement en conditions accidentelles (i.e. < 177°C).

**Modérateur** : Matériau formé de noyaux légers qui ralentissent les neutrons par diffusions élastiques. Il doit être peu capturant afin de ne pas « gaspiller » les neutrons et d'être suffisamment dense pour assurer un ralentissement efficace

**Période radioactive** : Durée au bout de laquelle la moitié des atomes radioactifs initialement présents a disparu par désintégration radioactive.

**Plénum** : les crayons combustibles renferment des pastilles contenues dans un tube fermé scellé hermétiquement à ses extrémités. Les extrémités inférieure et supérieure sont pourvues d'un plénum dont la fonction est de contenir les gaz de fission.

**Produits de fission** : Nucléides produits par la fission nucléaire, soit indirectement par la désintégration des fragments de la fission.

**Radier** : les fondations du réacteur, en l'occurrence une dalle de béton située sous le réacteur.

**Radiotoxicité** (potentielle) : D'une certaine quantité de radionucléides, par exemple dans des déchets. La radiotoxicité potentielle, définie comme étant le produit de l'inventaire en radionucléides par le facteur de dose « ingestion » desdits radionucléides, est un indicateur du pouvoir de nuisance de cette quantité de radionucléides en situation accidentelle.

**Réacteur à eau sous pression** (REP) : Réacteur dans lequel la chaleur est transférée du cœur à l'échangeur de chaleur par de l'eau maintenue sous une pression élevée dans le circuit primaire, afin d'éviter son ébullition.

**Zircaloy** : Alliage de zirconium et d'un ou plusieurs autres métaux minoritaires (étain, fer, chrome, nickel), qui est particulièrement résistant du point de vue mécanique et chimique. Il est utilisé pour les graines de combustible des réacteurs à eau.

# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LA CHIMIE DES SYSTEMES {Cs, I, Mo, O, H} ET {Cs, I, B, O, H}.	7
1. Phénoménologie des accidents graves.....	9
2. Etat des connaissances sur les systèmes {Cs, I, Mo, O, H} et {Cs, I, B, O, H} dans le contexte nucléaire.....	16
3. La physicochimie des composés d'intérêt.....	25
4. La physicochimie des composés d'intérêt.....	34
CHAPITRE II : METHODOLOGIE.....	39
1. Le banc expérimental.....	41
2. Calculs des concentrations et bilans de masse.....	57
3. Synthèse du chapitre.....	60
CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME {Cs, I, Mo, O, H} : VAPORISATION DE CsI ET MoO <sub>3</sub> SOUS VAPEUR D'EAU.....	63
1. Etude d'un essai type.....	66
2. Influence du rapport Mo/Cs sur la production d'iode gazeux, sa spéciation et la composition des aérosols et phases condensées.....	76
3. Synthèse du chapitre.....	89
CHAPITRE IV : MODELISATION DE LA CHIMIE ET DU TRANSPORT DANS LE BANC EXPERIMENTAL PAR SOPHAEROS. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX {Cs, I, Mo, O, H}.....	92
1. Présentation du code de calcul SOPHAEROS.....	94
2. Description d'un calcul type.....	99
3. Analyse du comportement des éléments en fonction du rapport Mo/Cs et comparaison avec les résultats expérimentaux.....	109
4. Synthèse du chapitre.....	119
CHAPITRE V : ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME {Cs, I, B, O, H} ET COMPARAISON AVEC SOPHAEROS.....	122
1. Etude expérimentale de la vaporisation de H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> et CsI sous vapeur d'eau.....	125
2. Modélisation de la chimie et du transport dans le banc expérimental par SOPHAEROS...	133
3. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations SOPHAEROS - Discussion.....	141

4. Synthèse du chapitre.....	147
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	150
LISTE DES ANNEXES.....	151
A. Annexes n° 1.....	153
B. Annexes n° 2.....	164
C. Annexes n° 3.....	203
D. Annexes n° 4.....	223
E. Annexes n° 5.....	235



# Introduction générale

En France, l'énergie nucléaire fournit une part importante de l'électricité consommée sur le territoire (environ 80 %). Cette énergie est produite au sein de centrales nucléaires qui disposent de nombreux dispositifs de sécurité visant à empêcher l'emballement de la réaction de fission et à assurer le refroidissement permanent du combustible nucléaire. Les accidents de Three Mile Island, Tchernobyl et plus récemment de Fukushima ont néanmoins démontré que, sous certaines conditions, il pouvait y avoir fusion de cœur du réacteur et relâchement d'une quantité importante de produits de fission radiotoxiques dans l'environnement. De par les conséquences sanitaires majeures sur le plan local, régional, voire mondial, ce type d'accident est qualifié de grave et se situe au sommet de l'échelle INES (*International Nuclear Event Scale*) qui classe les incidents et accidents nucléaires.

Un ensemble de programmes expérimentaux de recherche en sûreté nucléaire a été réalisé par de nombreux organismes internationaux à travers le monde, dans l'objectif d'améliorer les connaissances des phénomènes mis en jeu afin de prédire l'impact environnemental de tels accidents. Il a montré que l'impact radiologique prépondérant à court terme sur l'environnement et les populations, dépend principalement des quantités d'iode rejetées<sup>a</sup> et que les conséquences à plus long terme, d'un accident, dépendent principalement du rejet de césium<sup>b</sup>. L'isotope <sup>131</sup>I a été classé dans le groupe « forte radiotoxicité » signifiant qu'il est cancérigène en petite quantité en raison de sa radioactivité  $\beta^-$  dont le rayonnement ionisant provoque des mutations génétiques. L'iode peut notamment s'accumuler chez l'humain dans la thyroïde, irradier celle-ci et y induire des cancers [1-2]. Le comportement de l'iode en cas d'accident grave est relativement compliqué du fait que l'iode, comme tous les halogènes est un élément très réactif chimiquement. Malgré son importante volatilité, sa haute réactivité vis-à-vis des autres éléments peut être la raison de sa rétention ou, au contraire, de sa libération durant son transport du cœur du réacteur vers l'environnement.

La modélisation de la chimie de l'iode dans les outils de simulations utilisés dans la sûreté nucléaire revêt donc une importance particulière. Cette modélisation s'appuie sur les résultats de programmes expérimentaux tels que le programme international « Phébus-FP » qui visait à reproduire expérimentalement toutes les étapes d'un accident à une échelle 1/5000 [3].

Les données issues du programme Phébus-FP ont servi notamment à valider les modèles dans le code de simulation ASTEC (*Accident Source Term Evaluation Code*) [4], qui constitue le code de référence à l'IRSN pour prédire le déroulement de tels accidents, évaluer les conséquences et

---

<sup>a</sup> <sup>131</sup>I présente une période radioactive de 8 jours.

<sup>b</sup> L'isotope <sup>137</sup>Cs présente une période demi-vie de 30 ans.

apprécier l'efficacité des différentes mesures qui pourraient être mises en œuvre pour en limiter les effets. Ce logiciel de simulation se compose de plusieurs modules qui traitent spécifiquement les phénomènes se produisant dans les différentes parties du Réacteur à Eau sous Pression (REP) lors de chaque étape d'un accident. Les phénomènes suivants sont modélisés :

- la thermohydraulique diphasique qui représente les écoulements du réfrigérant dans les circuits primaire et secondaire ;
- la dégradation des matériaux à l'intérieur de la cuve, lorsque les températures atteintes sous l'effet de la puissance résiduelle du cœur entraînent des interactions chimiques entre les matériaux ;
- le relâchement des produits de fission, en particulier de l'iode, à partir du combustible dans le cœur, puis leur transport et leur comportement chimique dans les circuits primaire et secondaire et enfin dans l'enceinte ;
- la thermohydraulique et le transport des aérosols dans l'enceinte ;
- l'érosion du radier du puits de cuve par le corium après rupture de la cuve, appelée "interaction corium-béton".

Les calculs réalisés à l'aide du logiciel ASTEC ne permettent pas, à ce jour, de reproduire les fractions d'iode sous forme volatile observées expérimentalement à court terme dans l'enceinte de confinement, lors des essais intégraux Phébus-FP, pour les différentes situations accidentelles explorées [5].

Suite à ces constatations, le programme expérimental CHIP (Chimie de l'iode dans le circuit Primaire) a été engagé par l'IRSN en partenariat avec plusieurs acteurs internationaux. Ce programme utilise plusieurs bancs d'essais dédiés à l'étude du comportement de l'iode dans le circuit primaire et sert notamment, à étayer deux hypothèses pouvant expliquer la présence d'iode volatil à la brèche du circuit primaire, à savoir :

- L'existence de limitations cinétiques de réactions chimiques se produisant en phase gazeuse dues à un faible temps de séjour des espèces dans le circuit primaire, un refroidissement rapide ou à une grande dilution du milieu réactionnel dans le gaz porteur. L'existence de limitations cinétiques peut engendrer la présence :
  - soit d'espèces intermédiaires réactionnelles non prévues par les codes thermodynamiques ;
  - soit d'espèces stables à haute température qui ne seraient pas ou peu consommées par les réactions prédites par la thermodynamique.
- L'existence de réactions avec des éléments directement ou indirectement impliqués dans la chimie de l'iode. Parmi ceux-ci, H, O, Cs, Rb, Te, Sb, Sn, Ba, Mo, Ag, Cd, In, Ru, B.

Ces deux points partent de l'hypothèse que les données thermodynamiques sont complètes et exactes.

Une première étude expérimentale a été réalisée au laboratoire L2EC (IRSN) afin de mieux comprendre la physico-chimie des éléments césium et iode, de la zone haute température à la brèche en branche froide. Le travail de recherche réalisé dans le cadre de la thèse de M. Lacoue-Negre [6], s'est focalisé sur le système chimique {I, Cs, Mo, O, H} sur la base des spécifications générales du programme CHIP déterminant le molybdène comme élément prioritaire intervenant sur la chimie de l'iode [7]. L'étude de laboratoire [6] a nécessité la conception et la réalisation d'un montage spécifique permettant de reproduire tant que possible les conditions hydrothermales représentatives du circuit primaire d'un REP. Un système chimique représentatif {I, Cs, Mo, O, H} a été reproduit en étudiant le mélange issu de la co-sublimation sous vapeur d'eau d'iodure de césium CsI et de trioxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> en excès (Mo/Cs ~ 4). La détermination de la composition élémentaire et moléculaire des particules d'aérosols par microscopie électronique à balayage analytique et microspectrométrie Raman a permis d'apporter des informations supplémentaires sur les chemins réactionnels mis en jeu dans la formation de l'iode volatil [6]. Il a été démontré qu'il y a :

- la formation de polymolybdates de césium de type Cs<sub>2</sub>Mo<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> sous forme de particules d'aérosols de tailles submicroniques;
- la libération d'une proportion importante d'iode en phase gazeuse en présence de MoO<sub>3</sub>.

Les simulations des expériences utilisant un module du code ASTEC (SOPHAEROS) ont été réalisées au cours de cette étude et montrent un désaccord avec les observations expérimentales [6].

Si expérimentalement, l'influence du molybdène sur la fraction d'iode sous forme gazeuse dans le circuit primaire a été clairement démontrée, cette étude a soulevé toutefois, de nombreuses questions, à savoir :

- Quelle est la forme moléculaire de l'iode volatil à 150°C ?
- A partir de quel rapport Mo/Cs la quantité en iode volatil devient-elle significative ?
- Est-ce que d'autres éléments, tels que le bore, présents dans le circuit primaire en conditions accidentelles peuvent avoir la même influence sur la fraction d'iode volatil ?
- Pourquoi les résultats issus des simulations sont différents de ceux expérimentaux ? Quels sont les paramètres du code à modifier pour être en accord avec les données expérimentales ?

Dans ce contexte, le travail de thèse réalisé vise à répondre à ces questions en :

- 1) étudiant la composition de l'iode en phase gaz ;
- 2) étudiant l'influence du rapport Mo/Cs initial sur la fraction et la spéciation d'iode émise en phase gaz ainsi que sur la chimie des aérosols ;
- 3) comparant les résultats expérimentaux aux résultats issus des calculs simulant le transport et la physicochimie des produits de fission dans le circuit primaire ;
- 4) initiant une étude sur l'influence indirecte du bore, élément choisi suite à l'étude [7], sur la fraction d'iode volatil dans le système {I, Cs, B, O, H}.



Le manuscrit s'articule en cinq parties distinctes.

Le premier chapitre bibliographique introduit le contexte et la phénoménologie d'un accident grave : l'accident de fusion de cœur. La description est centrée sur le comportement des trois produits de fission : l'iode, le césium et le molybdène, et d'un élément possédant le rôle de modérateur neutronique (le bore) dans le circuit primaire du réacteur. On s'intéresse tout d'abord aux conditions de fonctionnement normales d'une centrale nucléaire puis à l'accident de fusion de cœur. Les programmes de recherche menés sur le comportement de l'iode, du césium, du molybdène et du bore en conditions accidentelles sont brièvement exposés et les principaux résultats relatifs au circuit primaire sont présentés. Enfin, nous avons résumé les connaissances acquises sur la chimie des systèmes {I, Cs, Mo, O, H} et {I, Cs, B, O, H}.

Le deuxième chapitre est dédié à la description du banc expérimental et au calcul des concentrations et bilans de masse élémentaires. Le banc a été conçu pour reproduire un fort gradient thermique entre une zone haute température à 1600°C (correspondant à l'environnement juste au-dessus du combustible dégradé) et une zone basse température à 150°C (correspondant à la brèche en branche froide du circuit primaire), un temps de séjour de quelques secondes des espèces, la présence de vapeur d'eau et les concentrations des éléments d'intérêt. La méthodologie appliquée pour l'analyse des résultats quantitatifs en éléments est exposée.

Le troisième chapitre concerne les résultats expérimentaux obtenus pour le système {Cs, I, Mo, O, H}. La description détaillée d'un essai type est présentée dans une première partie. L'objectif de la deuxième partie est d'étudier l'effet du molybdène, et plus particulièrement l'influence du rapport Mo/Cs injecté, sur la nature et la quantité des espèces gazeuses iodées formées et transportées jusque dans la zone à 150°C. Cinq essais de vaporisation simultanée de CsI et MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau sont comparés à un essai de vaporisation de CsI seul sous vapeur d'eau.

Le quatrième chapitre présente de manière générale le fonctionnement et la modélisation avec le module SOPHAEROS du logiciel ASTEC développé par l'IRSN et GRS. La description d'un calcul type, via la version appelée « standard » de SOPHAEROS, est tout d'abord exposée. Les faibles temps de séjour et le refroidissement rapide imposés dans le banc pouvant être à l'origine de limitations cinétiques, le logiciel dans sa version introduisant la cinétique du système {I, O, H} a été utilisé pour l'étude du calcul type. Ensuite, les résultats issus de la simulation avec SOPHAEROS pour chaque rapport Mo/Cs expérimental sont confrontés aux résultats expérimentaux.

Dans le cinquième chapitre nous avons reporté les résultats des premiers essais réalisés pour le système {Cs, I, B, O, H}. Deux essais de vaporisation de CsI et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau sont comparés à un essai de vaporisation de CsI sous vapeur d'eau afin d'étudier l'influence du bore sur la fraction d'iode volatil à 150°C. Les phases condensées et les aérosols sont également caractérisés. Ensuite, les résultats expérimentaux sont comparés aux résultats issus des modélisations SOPHAEROS.

En conclusion, sont rappelés les principaux résultats des comparaisons entre expériences et simulations pour les deux systèmes {Cs, I, Mo, O, H} et {Cs, I, B, O, H} et quelques propositions d'améliorations et d'études complémentaires envisageables sont données.

Le travail de recherche a été réalisé sur trois sites :

- le Laboratoire d'Expérimentation, Environnement et Chimie (L2EC) de l'IRSN à Cadarache ;
- le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UMR 8516) Unité mixte de recherche du CNRS et de l'Université de Lille1 ;
- le Laboratoire des Sciences et Ingénieries des Matériaux et Procédés (SIMaP, UMR 5266), Unité mixte de recherche du CNRS et de l'Institut National Polytechnique de Grenoble.

## Références

- [1] AIDA, *Décret relatif à la protection des travailleurs contre les dangers des rayonnements ionisants. Annexe B : "Tableau des groupes de radiotoxicité"*. 02/10/1986
- [2] Robbins, J. and A.B. Schneider, *Thyroid cancer following exposure to radioactive iodine*. Reviews in Endocrine & Metabolic Disorders, 2000. 1(3): p. 197-203.
- [3] Schwarz, M., G. Hache, and P. von der Hardt, *PHEBUS FP: A severe accident research program for current and advanced light water reactor*. Nuclear Engineering and Design, 1999. 187: p. 47-69.
- [4] VanDorsselaere, J.P. and H.J. Allelein. *ASTEC and SARNET - Integrating severe accident research in Europe*. in *EUROSAFE Forum*. 2004. Berlin, Germany.
- [5] Girault, N., et al., *Towards a better understanding of iodine chemistry in RCS of nuclear reactors*. Nuclear Engineering and Design, 2009. 239: p. 1162-1170.
- [6] Lacoue-Nègre, M., *Chimie de l'iode dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave - Etude de mélanges CsI/MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau*, in *Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement*. 2010, Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille. p. 251.
- [7] Cantrel, L., *Choice of elements and priority of studies in the CHIP experimental programme*. 2008, IRSN/DPAM/SEMIC.

# Chapitre I

## Etat de l'art sur la chimie des systèmes {Cs, I, Mo, O, H} et {Cs, I, B, O, H}

<b>1</b>	<b>PHENOMENOLOGIE DES ACCIDENTS GRAVES.....</b>	<b>9</b>
1.1	DESCRIPTION D'UN REACTEUR A EAU SOUS PRESSION (REP) .....	10
1.2	SCENARIO DE L'ACCIDENT GRAVE.....	11
1.3	RELACHEMENT ET TRANSPORT DE L'IODE, DU CESIUM, DU MOLYBDENE ET DU BORE DANS LE CIRCUIT PRIMAIRE.....	12
1.3.1	Comportement de l'iode, du césium, du molybdène et du bore en conditions normales de fonctionnement d'une centrale nucléaire .....	12
1.3.2	Relachement de l'iode, du césium, du molybdène et du bore lors d'un accident grave ...	13
1.3.3	Transport et chimie des espèces dans le circuit primaire.....	15
<b>2</b>	<b>ETAT DES CONNAISSANCES DES SYSTEMES {Cs, I, Mo, O, H} ET {Cs, I, B, O, H} DANS LE CONTEXTE NUCLEAIRE.....</b>	<b>16</b>
2.1	LES EXPERIENCES PHEBUS-FP.....	16
2.2	LE PROGRAMME CHIP .....	18
2.3	DONNEES RELATIVES A LA REACTIVITE DU MOLYBDENE ET DE L'IODURE DE CESIUM .....	20
2.4	ETUDES SUR LA REACTIVITE DU BORE ET DE L'IODURE DE CESIUM .....	21
2.5	DONNEES RELATIVES A L'INFLUENCE DES LIMITATIONS CINETIQUES .....	23
<b>3</b>	<b>LA PHYSICOCHIMIE DES COMPOSES D'INTERET.....</b>	<b>25</b>
3.1	LE SYSTEME {I, O, H}.....	25
3.2	LE SYSTEME {Cs, I, Mo, O, H}.....	26
3.2.1	L'iodure de césium CsI.....	26
3.2.2	L'hydroxyde de césium CsOH .....	27
3.2.3	L'espèce CsI-CsOH (g).....	27
3.2.4	Les oxydes de molybdène et oxydes hydratés .....	27
3.2.5	Les molybdates de césium $Cs_xMo_yO_z$ .....	28
3.2.6	Les iodures de molybdène $MoI_x$ .....	29
3.3	LE SYSTEME {Cs, I, B, O, H}.....	30
3.3.1	Le trioxyde de bore $B_2O_3$ et les différents composés acides .....	30
3.3.2	Les borates de césium $Cs_xB_yO_z$ .....	32
3.3.3	Les iodures de bore $BI_x$ .....	33
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONS ET MOTIVATIONS DE L'ETUDE .....</b>	<b>34</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1-1 : Schéma de principe d'un réacteur à eau sous pression [2] .....	10
Figure 1.2-1 : Température de fusion des matériaux du cœur et des eutectiques et phases associées de l'accident [4] .....	12
Figure 1.3-1: Phénomènes de transport mis en jeu dans le circuit primaire d'un REP [12] .....	16
Figure 2.1-1 : Schéma de l'installation Phébus. 1) Grappe constituée de crayons de combustible et du crayon absorbant. 2) Branche chaude des circuits. 3) U inversé simulant le générateur de vapeur. 4) Branche froide des circuits. 5) Volume gazeux du réservoir simulant l'enceinte de confinement. 6) Volume liquide simulant le puisard. 7) Surfaces peintes d'après [16].....	17
Figure 2.3-1 : Schéma du Tube à Gradient Thermique modifié pour l'entrée de deux ou trois espèces sous forme vapeur. ....	22
Figure 3.1-1: Evolution de la pression de vapeur saturante de différentes espèces calculée en utilisant ASTEC v2 MDB version b-2009-02-16 .....	26
Figure 3.2-1 : Image de microscopie électronique à balayage des particules recueillies sur un filtre à 150°C [12].....	26
Figure 3.2-2 : Diagramme de phase binaire Mo-O [45] .....	28
Figure 3.2-3 : Diagramme binaire du système Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> -MoO <sub>3</sub> [52].....	29
Figure 3.2-4 : Diagramme de phase binaire I-Mo [45] .....	30
Figure 3.3-1 : Schéma des trois modes de vibration symétriques de l'anneau boraxol [56] .....	30
Figure 3.3-2 : Distribution des espèces polyborates en fonction du pH d'une solution d'acide borique à 0,4 M à 25°C [2].....	31
Figure 3.3-3 : Espèces gazeuses présentes à l'équilibre (simulation thermodynamique) de 100°C à 1500°C du système B-H-O à pression atmosphérique (ratio molaire B/H <sub>2</sub> O = 2.10 <sup>-2</sup> ).....	32
Figure 3.3-4: Diagramme de phase Cs <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> établi par Penin [61] .....	33

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.3-1 : Classification des produits de fission d'intérêt et leurs possibles formes chimiques dans une pastille de combustible UO <sub>2</sub> dans un réacteur en fonctionnement [6] .....	13
Tableau 1.3-2 : Rapports molaires Cs/I, Mo/I et B/I lors d'un accident grave d'après [10] .....	14
Tableau 2.1-1: La première valeur concerne la fraction d'iode totale (sous forme gaz et aérosol) relâchée dans l'enceinte et calculée par rapport à la quantité initiale d'iode présente dans le combustible. La seconde valeur correspond à une estimation de la fraction maximale d'iode se trouvant sous forme gazeuse dans l'enceinte. Elle est également estimée par rapport à la quantité d'iode totale présente dans le combustible. Cette valeur est mesurée à un instant donné [16] .....	18
Tableau 2.2-1 : Principaux résultats extraits des essais effectués dans le cadre du programme CHIP..	19

La prise en compte, dès la conception des Réacteurs à Eau sous Pression (REP), de la probabilité des accidents graves, a conduit à la mise en place de programmes de recherche et développement dans le domaine de la sûreté nucléaire. L'objectif principal est d'abaisser la probabilité de contamination de l'environnement par les radioéléments émis lors d'accidents nucléaires majeurs. Cela nécessite une connaissance suffisante de la phénoménologie des accidents graves. Des programmes expérimentaux et des programmes de développement de logiciels de simulation de scénarios accidentels sont menés en parallèle, afin d'approfondir les connaissances dans ce domaine.

Lors d'un accident grave, les produits de fission créés, qui sont pour la plupart radioactifs, peuvent être relâchés hors du combustible et avoir un impact sur l'environnement si l'étanchéité du bâtiment réacteur n'est pas conservée. Il est donc important de connaître le comportement de ces produits de fission en situation normale de fonctionnement du réacteur ainsi qu'en situation accidentelle. L'iode, de part sa forte radiotoxicité et sa volatilité, est un produit de fission particulièrement étudié.

Les résultats des essais du programme expérimental à grande échelle, Phébus-FP, ont permis de mettre en évidence, dans l'enceinte de confinement, des fractions d'iode sous forme gazeuse provenant du circuit primaire plus élevées que celles initialement prévues, notamment par le code de calcul ASTEC. L'interprétation des résultats expérimentaux a permis de montrer que la chimie de l'iode impliquée dans le circuit primaire est beaucoup plus complexe que celle initialement envisagée. Dans l'objectif d'améliorer les connaissances sur la chimie de l'iode dans le circuit primaire, des études expérimentales ont été engagées par l'IRSN sous le nom de programme CHIP (CHimie de l'Iode dans le circuit Primaire). Plusieurs bancs expérimentaux ont ainsi été développés pour fournir des informations quant aux phénomènes impliqués et pour améliorer la modélisation de la chimie de l'iode dans le circuit primaire, par le code SOPHAEROS. Les différents travaux menés dans ces programmes ont mis en évidence l'importance d'étudier les systèmes {I, Cs, Mo, O, H} et {I, Cs, B, O, H} pour comprendre le relâchement de l'iode dans le circuit primaire [1].

Ce chapitre introduit la phénoménologie des accidents graves de REP et en particulier, présente le relâchement et le comportement des produits de fission dans le circuit primaire en conditions normales de fonctionnement et accidentelle. Nous présentons également l'état des connaissances des systèmes {I, Cs, Mo, O, H} et {I, Cs, B, O, H} dans le contexte nucléaire. Enfin, une revue de la littérature est consacrée à la caractérisation physico-chimique des principaux composés de ces deux systèmes, considérés comme essentiels dans la chimie de l'iode.

## **1 PHENOMENOLOGIE DES ACCIDENTS GRAVES**

Dans cette partie, la phénoménologie des accidents graves est traitée. Nous décrivons succinctement dans ce paragraphe un Réacteur à Eau sous Pression (REP), cette technologie étant celle exploitée par le parc nucléaire français pour la production d'électricité. Le scénario d'un accident grave est ensuite détaillé pour traiter le relâchement des produits de fission, et en particulier, de l'iode, du césium et du molybdène, et d'un élément utilisé comme modérateur neutronique, le bore. Leur comportement au sein du circuit primaire est ensuite décrit.

## 1.1 DESCRIPTION D'UN REACTEUR A EAU SOUS PRESSION (REP)

Le combustible employé comme source de chaleur dans les REP est constitué soit d'oxyde d'uranium, soit d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium (MOX). Il est conditionné sous la forme de pastilles, empilées dans une gaine en alliage de zirconium (zircaloy). L'ensemble pastilles-gaine est appelé crayon combustible. Les crayons sont regroupés en assemblages et introduits dans la cuve pour former le cœur du réacteur. Lors de leur fission, les noyaux des atomes fissiles émettent des neutrons qui vont provoquer à leur tour, d'autres fissions. Le phénomène est appelé réaction en chaîne. Le contrôle des réactions en chaîne est assuré par des barres de contrôle rassemblées en grappes et par l'eau de refroidissement du réacteur, enrichis en élément absorbant de neutrons. Les barres sont mobiles dans le cœur du réacteur. L'énergie libérée par la fission nucléaire sous forme de chaleur, est « récupérée » par un fluide caloporteur, l'eau dans le cas d'un REP, qui circule dans un circuit fermé appelé circuit primaire (Figure 1.1-1).

Le circuit primaire, constitué de trois ou quatre boucles, transmet l'énergie sous forme de chaleur à un circuit secondaire par le biais de générateurs de vapeur disposés sur chaque boucle. L'eau du circuit secondaire se vaporise au contact des tubes du générateur de vapeur. La vapeur générée actionne une turbine qui entraîne un alternateur produisant ainsi de l'électricité.

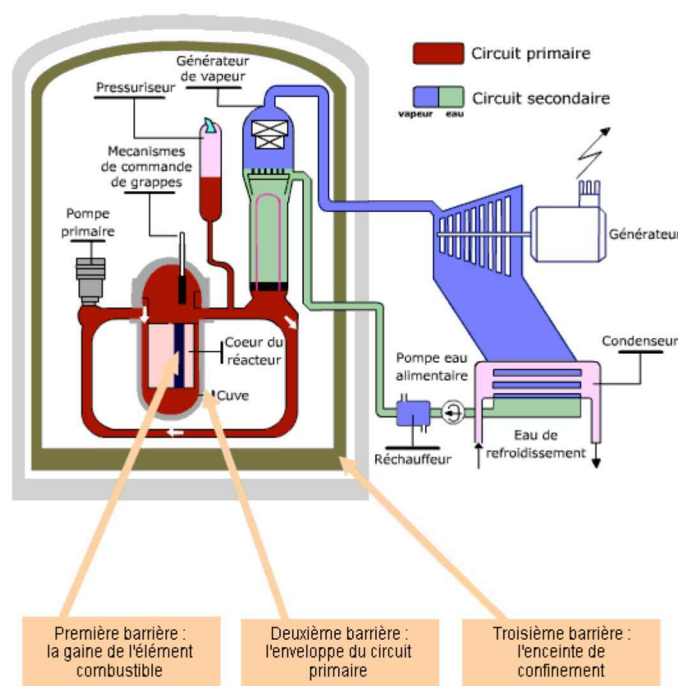


Figure 1.1-1 : Schéma de principe d'un réacteur à eau sous pression [2]

Il existe dans une centrale nucléaire REP, trois barrières de confinement indépendantes, assurant le confinement du combustible et des produits de fission générés. Ces barrières sont :

- la gaine du combustible en alliage de zirconium, qui contient les pastilles de combustible ;
- le circuit primaire, deuxième enveloppe capable de retenir la dispersion des produits radioactifs contenus dans le combustible si les gaines étaient défectueuses ;
- l'enceinte de confinement qui abrite le circuit primaire

## 1.2 SCENARIO DE L'ACCIDENT GRAVE

Un accident grave est « un accident dans lequel le combustible du réacteur est significativement dégradé par une fusion plus ou moins complète du cœur » [3]. Cette fusion est la conséquence d'une élévation importante de la température des matériaux composant le cœur, elle-même résultant d'une absence prolongée de refroidissement du cœur par le fluide caloporteur. La perte de réfrigérant, dit LOCA (*Loss Of Coolant Accident*) est l'un des événements initiateurs d'un accident grave. Il peut être dû à une brèche dans le circuit primaire. La séquence accidentelle peut être divisée en trois phases :

- le dénoyage du cœur. L'eau de refroidissement s'écoule dans le puisard de l'enceinte de confinement et ne permet donc plus de maintenir la température des crayons combustibles. En cas de dysfonctionnement des systèmes de sauvegarde, la chaleur résiduelle continue à faire bouillir l'eau de la cuve. La pression de vapeur augmente, de la vapeur se décharge dans l'enceinte, ce qui provoque une baisse du niveau d'eau dans la cuve qui découvre les barres du combustible. Quand la température des gaines qui enrobent le combustible atteint 900°C, les gaines se dégradent et le zircaloy s'oxyde vers 1100°C pour former de la zircone  $ZrO_2$ . Cette réaction d'oxydation engendre un important dégagement d'hydrogène vers 1500°C. Les températures de fusion des différents matériaux du cœur ainsi que celles des eutectiques formés en relation avec les différents événements se produisant lors d'un accident sont résumés sur la *Figure 1.2-1*.
- la fusion du cœur. Avec l'augmentation de la température, le critère de rupture de gaine (première barrière de confinement) est atteint. Les gaz rares (Xe, Kr), les produits de fission les plus volatils (I, Cs, Mo, Rb, Te) et les éléments issus de la dégradation des matériaux de structure et barres de commande (B, Ag, In, Cd) sont alors relâchés (*Figure 1.2-1*) et transportés au sein d'un mélange gazeux  $H_2O$  ou  $H_2/H_2O$  dans le circuit primaire jusqu'à l'enceinte de confinement. Par la suite, ces gaz peuvent être libérés vers l'environnement par différentes voies : soit par des fuites existantes dans les parois de l'enceinte (troisième barrière de confinement), soit par la cheminée de l'installation.
- Rupture de cuve. Un mélange liquide contenant de l'oxyde d'uranium et les produits de fission non volatils (corium) s'écoule dans la cuve du réacteur. La rupture de la cuve peut se produire suite à l'attaque thermique par le corium ou à une rupture thermomécanique par fluage sous pression. Le corium entre alors en contact avec le béton de l'enceinte qui peut, à son tour, céder (perte d'intégrité de l'enceinte de confinement).



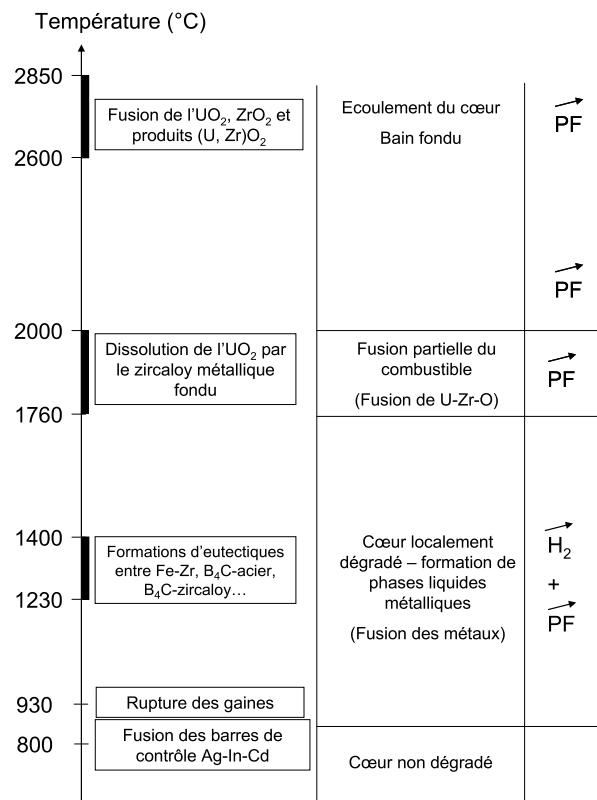


Figure 1.2-1 : Température de fusion des matériaux du cœur et des eutectiques et phases associées de l'accident [4]

### 1.3 RELACHEMENT ET TRANSPORT DE L'IODE, DU CESIUM, DU MOLYBDENE ET DU BORE DANS LE CIRCUIT PRIMAIRE

#### 1.3.1 COMPORTEMENT DE L'IODE, DU CESIUM, DU MOLYBDENE ET DU BORE EN CONDITIONS NORMALES DE FONCTIONNEMENT D'UNE CENTRALE NUCLEAIRE

Dans des conditions normales de fonctionnement, les réactions nucléaires opérant dans les pastilles de combustible génèrent des produits de fission sous forme volatile. Les produits de fission sont créés par la fission nucléaire avec des rendements propres à chaque espèce. Les conditions chimiques dans le combustible sont contrôlées par la quantité en oxygène dans le milieu, représentée par le potentiel d'oxygène.

La fission nucléaire du combustible entraîne la modification de l'état d'oxydation de l'oxyde d'uranium. La majorité de l'oxygène est impliquée dans la formation d'oxydes avec certains produits de fission, comme par exemple avec le molybdène, initialement sous forme métallique. Avec l'évolution du taux de combustion, l'augmentation du potentiel oxygène permet l'oxydation du molybdène métallique en dioxyde de molybdène  $MoO_2$  puis en trioxyde de molybdène  $MoO_3$  [5]. D'autres produits de fission, peu sensibles aux teneurs en oxygène, restent sous forme d'éléments ; c'est le cas de l'iode et du césium.

Le *Tableau 1.3-1* présente les formes chimiques attendues dans le combustible des trois éléments de fission d'intérêt dans notre étude soit l'iode, le césium et le molybdène [6]. Les espèces indiquées dans le tableau proviennent, soit de mesures expérimentales réalisées après analyse de pastilles de combustible, soit d'un calcul thermodynamique à l'équilibre.

Produit de fission	Formes chimiques prédites ou observées
I	Solution solide, CsI, I, I <sub>2</sub>
Cs	Cs, CsI, Cs <sub>2</sub> UO <sub>3.56</sub> , Cs <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> , Cs <sub>2</sub> Te, Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
Mo	Alliage métallique, MoO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>

Tableau 1.3-1 : Classification des produits de fission d'intérêt et leurs possibles formes chimiques dans une pastille de combustible UO<sub>2</sub> dans un réacteur en fonctionnement [6]

Contrairement aux autres éléments de notre étude (Cs, Mo et I), le bore n'est pas un produit de fission de l'uranium mais est utilisé dans les réacteurs nucléaires en tant que modérateur neutronique. Il est présent principalement sous deux formes :

- (i) sous forme d'acide borique H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> mélangé à l'eau de refroidissement du réacteur ainsi que dans les réservoirs d'injection de secours ;
- (ii) sous forme de carbure de bore B<sub>4</sub>C dans les barres de contrôle des réacteurs 1300 MWe<sup>a</sup> [7].

Les quantités de bore présentes dans le circuit primaire sont de l'ordre de 3400 kg<sup>b</sup> pour un réacteur REP 900 MWe et 6100 kg<sup>c</sup> pour un réacteur REP 1300 MWe. Ces quantités sont à comparer aux masses d'iode, de césium et de molybdène qui se trouvent à l'intérieur des gaines de combustible à savoir [8] :

- pour l'iode, de l'ordre de 12 kg pour un REP 900 MWe et 22 kg pour un REP 1300 MWe,
- pour le césium, de l'ordre de 160 kg pour un REP 900 MWe et 283 kg pour un REP 1300 MWe,
- pour le molybdène, de l'ordre de 180 kg pour un REP 900 MWe et 325 kg pour un REP 1300 MWe.

Ces valeurs indiquent clairement que le bore est en large excès<sup>d</sup> par rapport à l'iode et au césium<sup>e</sup>. Néanmoins, les rapports élémentaires B/Cs et B/I déduits de l'inventaire en fonctionnement normal ne correspondent pas à ceux observés dans le cas d'un accident grave. Ils dépendent du taux de relâchement de chaque élément Cs ou B et donc, en particulier, du scénario accidentel.

### 1.3.2 RELACHEMENT DE L'IODE, DU CESIUM, DU MOLYBDENE ET DU BORE LORS D'UN ACCIDENT GRAVE

Dans le but d'améliorer les connaissances sur le relâchement des produits de fission, le programme VERCORS [9] a été réalisé au CEA. Nous nous attardons sur les essais VERCORS HT en particulier, qui ont consisté à chauffer (jusqu'à 2400°C environ) une pastille d'oxyde d'uranium déjà irradiée en centrale nucléaire, puis ré-irradiée afin de reformer les produits de fission à courtes durées de vie, de 6 à 10 jours. L'influence des conditions d'oxydation et la présence d'oxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le transport des produits de fission, notamment de l'iode, a été étudiée par la mise en place de différents essais. Les résultats ont montré que le relâchement du césium et de l'iode ne dépend pas (ou très peu) des conditions d'expérience mais de la température. Si une température assez haute est atteinte (supérieure à 2350°C), le relâchement est presque total. En dessous de ce seuil de

<sup>a</sup> Le terme technique watt électrique correspond à la production de puissance électrique.

<sup>b</sup> Cette valeur inclut le bore présent dans la cuve et les canalisations du circuit primaire avec une concentration massique de l'ordre de 1000 ppm et le bore présent dans les réservoirs d'injection de secours avec une concentration massique de 2000 ppm.

<sup>c</sup> Dont 340 kg environ sous la forme de B<sub>4</sub>C.

<sup>d</sup> Aussi bien au niveau massique que molaire.

<sup>e</sup> Le ratio molaire B/Cs est ainsi de l'ordre de 270.

température, la fraction de relâchement dépend du niveau de température atteint. En ce qui concerne les produits de fission dits semi-volatils, dont le molybdène, leur fraction de relâchement atteint 50 % dans des conditions réductrices et 100 % dans des conditions oxydantes. Le relâchement du molybdène débute généralement après celui des produits de fission volatils tels que l'iode et le césium. Les résultats des expériences VERCORS HT montrent que la présence de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'a pas d'influence sur la cinétique de relâchement du césium et de l'iode.

Le *Tableau 1.3-2* présente les taux de relâchement globaux et les rapports molaires Cs/I, Mo/I et B/I, estimés à partir d'un code de calcul pour les deux types de réacteur REP implantés en France [10]. Le bore est toujours présent en excès par rapport au césium et à l'iode. Suivant les valeurs considérées, les rapports molaires varient comme suit<sup>f</sup> :

- Cs/I entre 8 et 30.
- Mo/Cs entre 0,35 et 3 ;
- B/Cs entre 1 et 10 pour un réacteur REP 900 MWe et entre 3 et 40 pour un réacteur REP 1300 MWe.

	Élément chimique X	Taux de relâchement de l'élément	Rapport molaire X/I
<b>Réacteur REP 900 MWe</b>	I	Entre 70 et 100 %	-
	Cs	Entre 70 et 100 %	8 à 17
	Mo	Entre 30 et 90 %	6 à 25
	B	Entre 30 et 100 %	17 à 80
<b>Réacteur REP 1300 MWe</b>	I	Entre 70 et 100 %	-
	Cs	Entre 70 et 100 %	15 à 30
	Mo	Entre 30 et 90 %	10 à 44
	B	Entre 30 et 100 %	~ 100 à 600

*Tableau 1.3-2 : Rapports molaires Cs/I, Mo/I et B/I lors d'un accident grave d'après [10]*

Le bore se trouve majoritairement en solution dans l'eau du circuit primaire. Les quantités de bore générées sous forme gaz ou aérosol<sup>g</sup> lors d'un accident grave sont donc étroitement liées à la vaporisation de l'eau présente dans la cuve. De manière simplifiée, on peut distinguer deux grandes phases dans le déroulement d'un accident grave [8] :

- la phase pendant laquelle le niveau d'eau baisse, dans le cœur, par vaporisation (dénoyage) et où débute la dégradation des crayons de combustibles,
- la phase où le cœur est totalement dénoyé et pendant laquelle la dégradation se poursuit.

Lors de la phase de dénoyage, l'eau contenue dans le cœur s'évapore plus ou moins violemment en fonction, en particulier, des conditions de l'accident (accident à haute<sup>h</sup> ou à basse pression<sup>i</sup>). L'évaporation conduit au transfert de l'acide borique liquide vers la phase gaz mais également à la

<sup>f</sup> Du fait des cinétiques et des différentes séquences possibles, ces rapports peuvent couvrir des gammes plus larges.

<sup>g</sup> Dans la suite du texte, on désignera les composés borés à l'état gazeux ou sous forme aérosol par l'expression générique de « bore en suspension ».

<sup>h</sup> Les scénarios de fusion à haute pression peuvent résulter d'une petite brèche ou d'un transitoire. Dans ce cas, la pression dans le circuit primaire se maintient au voisinage de la pression nominale de fonctionnement du réacteur pendant la plus grande partie de l'accident. Ce dernier scénario est celui qui s'est produit à Three Mile Island.

<sup>i</sup> Les scénarios de fusion à basse pression sont initiés par une importante brèche dans le circuit primaire. Dans ces conditions, la vidange du circuit primaire s'effectue à une pression proche de la pression atmosphérique.

génération de gouttelettes par l'ébullition du liquide de refroidissement. Une fois le cœur dénoyé, l'eau borée restante se trouve en fond de cuve et s'évapore alors de manière moins brutale, à l'exception toutefois, des épisodes de coulées du corium. C'est pendant la première phase de l'accident que l'on s'attend à trouver les plus fortes concentrations en bore sous forme gaz ou aérosols dans le circuit primaire [8].

Dans les réacteurs 1300 MWe, les barres de contrôle sont constituées de pastilles de carbure de bore  $B_4C$  placées dans des tubes en acier inoxydable. Le système  $B_4C$ -acier inoxydable n'est pas stable à haute température. En effet, l'acier inoxydable se dégrade pour former une phase liquide vers  $1227^\circ C$ . Les pastilles de carbure de bore ne sont alors plus protégées et peuvent alors être exposées au mélange  $H_2O-H_2$  présent dans le circuit primaire. Elrick et Sallach [11] ont montré que le carbure de bore  $B_4C$  réagit avec la vapeur d'eau au dessus de  $1000^\circ C$  pour former de l'acide borique  $H_3BO_3$  via la formation de l'oxyde de bore  $B_2O_3$ . La présence de carbure de bore dans le cœur du réacteur est donc potentiellement une source additionnelle d'acide borique lors de la phase de dénoyage des crayons combustible. Suivant la séquence accidentelle, des réactions homogènes et hétérogènes impliquant le bore peuvent se produire en phase gaz et/ou à l'état condensé. Notons qu'une grande quantité d'acide borique se condense sur les parois du circuit primaire avant que les produits de fission ne soient relâchés du cœur du réacteur. Une réaction hétérogène s'effectuerait alors entre le composé boré à l'état condensé et les produits de fission à l'état gazeux en formant le métaborate de césium ( $CsBO_2$ ) et de l'iode gazeux (HI) [11].

### 1.3.3 TRANSPORT ET CHIMIE DES ESPECES DANS LE CIRCUIT PRIMAIRE

Lors de leur transport dans le circuit primaire, depuis le cœur ( $1600^\circ C$ ) vers l'enceinte ( $150^\circ C$  à la brèche située en branche froide), les produits de fission et matériaux de structure subissent de nombreuses transformations physiques et chimiques. Leur comportement dépend des paramètres physiques et chimiques régnant au sein de circuit : gradient thermique, pression, débits gazeux, conditions oxydantes, temps de séjour en fonction de la position de la brèche, interactions avec les parois, réactions avec d'autres éléments (produits de fission ou matériaux de structure). Ces changements engendrent :

- la formation de nouvelles espèces chimiques plus stables à plus basse température ;
- la condensation et/ou adsorption des vapeurs sur les parois ;
- la formation d'aérosols par nucléation homogène ;
- la condensation des vapeurs sur des particules préexistantes par nucléation hétérogène.

Les principaux phénomènes physico-chimiques intervenant dans le circuit primaire du réacteur sont schématisés sur la *Figure 1.3-1*.

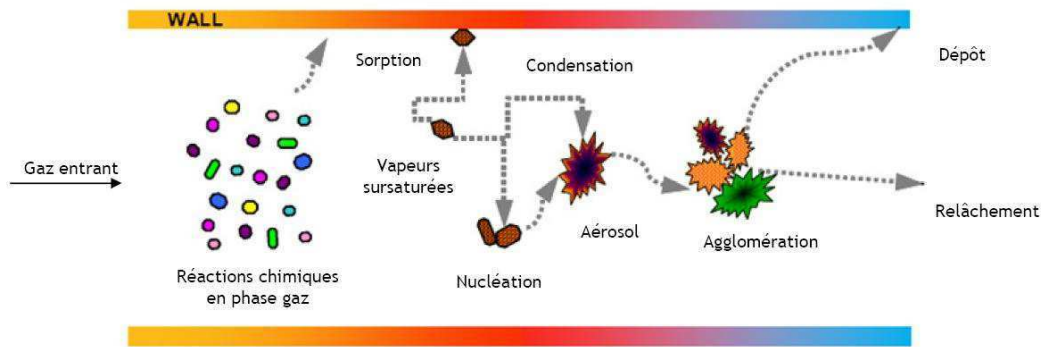


Figure 1.3-1: Phénomènes de transport mis en jeu dans le circuit primaire d'un REP [12]

Etant donnée sa forte affinité avec le césium, la chimie de l'iode dans le circuit primaire va dépendre, notamment, des quantités relatives d'iode et de césium, donc du rapport Cs/I. L'essentiel de l'iode, dont le rendement de fission est toujours moins important que celui du césium, est supposé réagir avec le césium pour former de l'iodure de césium (CsI), espèce iodée majoritaire quelles que soient les conditions d'oxydoréduction [13-14]. Deux formes physiques de l'iodure de césium sont alors attendues dans le circuit primaire : gazeuse et condensée.

Il est possible d'observer une diminution du rapport Cs/I dans le circuit primaire au cours du temps via la réaction du césium avec d'autres éléments. Bowsher [6] reporte notamment des réactions avec le molybdène ( $\text{MoO}_3$ ) et l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). L'abondance plus ou moins importante d'autres éléments va limiter la présence du césium disponible et par la suite, la formation d'iodure de césium. Par conséquent, d'autres espèces iodées vont apparaître, la composition de l'iode va notamment dépendre de la pression partielle en oxygène, soit du rapport H/O.

La formation d'iode moléculaire  $\text{I}_2$  s'effectue en présence de vapeur d'eau et celle de l'iodure d'hydrogène HI lors d'un excès d'hydrogène ( $\text{H}_2/\text{I} > 0,5$ ) [15]. Ces espèces iodées étant plus volatiles que l'iodure de césium, cela va modifier le terme source<sup>j</sup>.

## 2 ETAT DES CONNAISSANCES DES SYSTEMES {Cs, I, Mo, O, H} ET {Cs, I, B, O, H} DANS LE CONTEXTE NUCLEAIRE

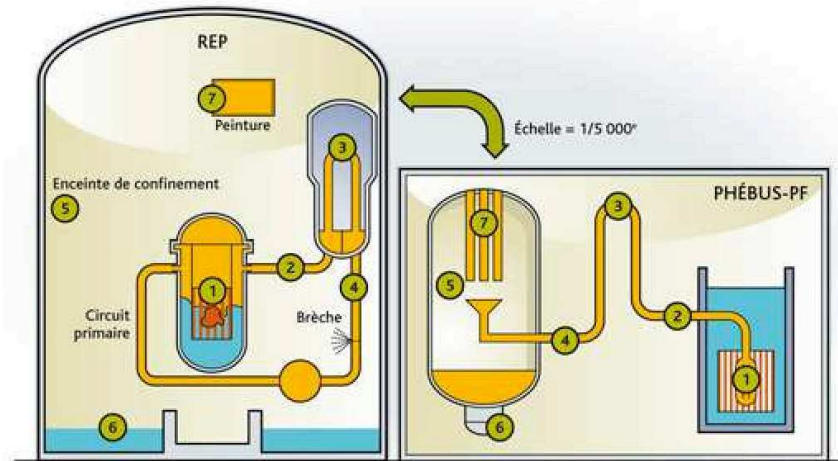
Dans les paragraphes suivants, les travaux expérimentaux relatifs au comportement de l'iode, du césium, du molybdène et du bore en conditions accidentelles sont présentés. Les études de réactivité entre l'iodure de césium et l'acide borique sont nombreuses, c'est pourquoi elles font l'objet d'une grande partie du paragraphe. En revanche, les études concernant les réactions entre le molybdène et l'iodure de césium en situation d'accident sont moins documentées.

### 2.1 LES EXPÉRIENCES PHÉBUS-FP

Le programme expérimental Phébus-FP, conduit dans le réacteur Phébus du CEA, a été lancé par l'IPSN (aujourd'hui IRSN) en 1988, et constitue l'un des principaux programmes de recherche international consacré aux accidents graves de réacteurs à eau (accidents de fusion de cœur).

<sup>j</sup> Il s'agit d'un rejet typique de produits de fission, caractéristique d'une famille de réacteurs et représentatif d'un type d'accident, en supposant la fusion complète du cœur du réacteur

Au cours de ces expériences, le combustible est irradié et donc chauffé par les réactions exothermiques de fissions. L'installation Phébus (échelle 1/5000 d'un REP 900 MW) se compose principalement de 20 crayons de combustible et d'un crayon absorbant simulant le cœur, d'un tube en U inversé pour simuler le générateur de vapeur et d'un réservoir de 10 m<sup>3</sup> simulant l'enceinte de confinement (*Figure 2.1-1*).



*Figure 2.1-1 : Schéma de l'installation Phébus. 1) Grappe constituée de crayons de combustible et du crayon absorbant. 2) Branche chaude des circuits. 3) U inversé simulant le générateur de vapeur. 4) Branche froide des circuits. 5) Volume gazeux du réservoir simulant l'enceinte de confinement. 6) Volume liquide simulant le puisard. 7) Surfaces peintes d'après [16]*

Ce réacteur expérimental permet d'étudier, dans des conditions expérimentales représentatives de celles d'un réacteur nucléaire à eau sous pression [17], la dégradation des crayons de combustible et de l'élément absorbant les neutrons (barre de commande) jusqu'à la formation d'un bain fondu, ainsi que le relâchement et le transport des matériaux issus de la dégradation (produits de fission émis par le combustible, vapeurs et/ou aérosols provenant de la dégradation des crayons et de l'élément absorbant) dans le circuit primaire et l'enceinte de confinement.

Le programme Phébus-FP comprend cinq expériences qui ont été réalisées de 1993 à 2004. Un premier groupe de trois expériences (FPT0, FPT1, FPT2) a permis d'étudier l'effet du taux d'irradiation et de l'environnement (oxydant ou réducteur) sur la dégradation du combustible, le relâchement et le transport des produits de fission ainsi que leur comportement dans l'enceinte de confinement. Ces trois expériences ont été réalisées avec une barre de commande en alliage Ag-In-Cd. Une quatrième expérience (FPT4) a concerné la phase ultime de l'accident avec l'étude du relâchement des produits de fission peu volatils à partir d'un lit de débris et d'un bain de combustible fondu. L'expérience FPT4 n'est pas destinée à étudier le comportement de l'iode. Enfin, la cinquième expérience (FPT3) concernait l'influence, sur la dégradation du combustible et le comportement des produits de fission des éléments d'une barre de commande en carbure de bore, barre utilisée dans les REP français les plus récents [18].

Une expérience se déroule en plusieurs phases successives. La phase de pré-conditionnement a notamment pour objectif de rétablir la présence des produits de fission de courte durée de vie (comme l'iode 131 dont la période radioactive est de huit jours). Cet inventaire est obtenu par irradiation du combustible pendant environ 8 jours. La phase expérimentale comprend deux étapes majeures : la

phase « transitoire » ou « phase de dégradation » (5 heures) et la phase « long terme » (4 jours). La pression dans le circuit expérimental est de 2 bars, cette pression est imposée par l'enceinte de confinement. Pour l'expérience FPT2, l'acide borique a été ajouté à la vapeur d'eau, injectée en partie basse de la grappe, avec une concentration massique en bore de 1000 ppm. Lors de la phase transitoire, la puissance du cœur est progressivement augmentée afin de chauffer l'assemblage expérimental conduisant à la dégradation de la gaine des crayons. La phase transitoire se termine par l'arrêt du réacteur. Elle est suivie par le refroidissement de l'assemblage par de la vapeur d'eau puis par l'isolement de l'enceinte de confinement.

Les principaux résultats expérimentaux obtenus montrent que :

- les fractions des produits de fission relâchés du combustible vers le circuit primaire sont, de manière générale, similaires pour les expériences FPT0, FPT1 et FPT2 ;
- les relâchements de molybdène sont, sous atmosphère oxydante, bien plus importants que ceux prévus par les simulations et le molybdène se trouve en excès par rapport au césium, favorisant la formation de molybdates de césium ;
- pour les expériences FPT2 et FPT3, en branche froide (150°C), la totalité du bore transporté représente seulement 15 % de ce qui a été transporté dans la branche chaude (700°C). Ceci s'explique par la formation d'un important dépôt de bore entre la branche chaude et la branche froide, ce qui crée une rétention importante dans le circuit. L'hypothèse formulée pour expliquer la formation de ce dépôt est l'importante chute de température au niveau du générateur de vapeur et la présence d'un coude favorisant l'impaction et la condensation des espèces. L'acide métaborique HBO<sub>2</sub> dont le point de fusion est 236°C, est l'espèce condensée la plus probable ;
- l'iode présent dans l'enceinte de confinement et provenant du circuit primaire n'est pas intégralement sous la forme d'iodure de césium comme cela était supposé jusqu'alors. Une fraction non négligeable d'iode serait sous forme gazeuse dans l'enceinte de confinement (*Tableau 2.1-1*) et ce, très tôt durant les expériences.

	FPT0	FPT1	FPT2	FPT3
Relâchement total d'iode dans l'enceinte (%)	63	64	56	34
Fraction d'iode sous forme gaz (%)	1	0,14	0,3	7,5

*Tableau 2.1-1: La première valeur concerne la fraction massique d'iode totale (sous forme gaz et aérosol) relâchée dans l'enceinte et calculée par rapport à la quantité initiale d'iode présente dans le combustible. La seconde valeur correspond à une estimation de la fraction maximale d'iode se trouvant sous forme gazeuse dans l'enceinte. Elle est également estimée par rapport à la quantité d'iode totale présente dans le combustible. Cette valeur est mesurée à un instant donné [16]*

## 2.2 LE PROGRAMME CHIP

Plusieurs bancs expérimentaux ont été développés, dans le cadre du programme CHIP, pour fournir des informations quant aux phénomènes impliqués et pour alimenter la modélisation de la chimie de l'iode dans le circuit primaire, dans le code ASTEC dont l'un des modules, SOPHAEROS permet de calculer le transport et la physicochimie des produits de fission dans le circuit primaire d'un REP. Les bancs ont pour objectif de reproduire une partie du circuit primaire (de l'entrée du circuit (1560°C) à la brèche en branche froide (150°C)), les réactions physicochimiques susceptibles

d'intervenir au cours du transport de l'iode, pour différentes conditions aux limites (nature du gaz vecteur, concentration des réactifs) et pour des systèmes réactionnels complexes. Les principaux résultats extraits de ces essais et comparaisons au code SOPHAEROS sont présentés dans le *Tableau 2.2-1*.

Conditions initiales	Observations à 150 °C
CsOH MoO <sub>3</sub> I <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (50 % vol.) Mo/Cs = 2 Cs/I = 3,3	Objectif : évaluation de l'influence du molybdène sur la fraction d'iode gazeux [1] <ul style="list-style-type: none"> <li>- 57 % de l'iode injecté est sous forme gazeuse ;</li> <li>- l'iode gazeux est identifié comme étant majoritairement de l'iode moléculaire I<sub>2</sub> ;</li> <li>- présence d'aérosols composés de polymolybdates de césium .</li> </ul>
CsOH H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> I <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (50 % vol.) B/Cs = 19 Cs/I = 2,3	Objectif : évaluation de l'influence du bore sur la fraction d'iode gazeux [1] <ul style="list-style-type: none"> <li>- moins de 1,5 % de l'iode injecté est sous forme gazeuse ;</li> <li>- l'iode gazeux est identifié comme étant majoritairement de l'iode moléculaire I<sub>2</sub> ;</li> <li>- présence d'aérosols non identifiés.</li> </ul>
I <sub>2</sub> 50%Ar/50%H <sub>2</sub> O ou I <sub>2</sub> 97,3%Ar/2,7%H <sub>2</sub>	Objectif : évaluation de l'influence de la composition du gaz porteur et la concentration en iode sur la composition d'iode gazeux- validation d'un modèle thermocinétique pour {I, O, H} [19] <ul style="list-style-type: none"> <li>- l'iode moléculaire se forme principalement sous vapeur d'eau ;</li> <li>- l'iodure d'hydrogène est majoritairement formé lors de la présence d'hydrogène ;</li> <li>- l'augmentation de la concentration en I<sub>2</sub> injecté a pour conséquence l'augmentation de la formation d'iodure d'hydrogène HI ;</li> <li>- développement en parallèle d'un modèle thermocinétique détaillé pour le système {I, O, H}.</li> </ul>
CsI MoO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O (80 % vol.) Mo/Cs = 4 Cs/I = 1	Objectif : évaluation de l'influence du molybdène sur la fraction d'iode gazeux et comparaison avec SOPHAEROS [12] <ul style="list-style-type: none"> <li>- 99 % de l'iode injecté est présent sous forme gazeuse ;</li> <li>- présence d'aérosols composés de polymolybdates de césium ;</li> <li>- sous estimation de la fraction d'iode gazeux par le calcul SOPHAEROS.</li> </ul>
CsI MoO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O (80 % vol.) Mo/Cs = 0,15 Cs/I = 1	Objectif : évaluation de l'influence du molybdène sur la fraction d'iode gazeux et comparaison avec SOPHAEROS [12] <ul style="list-style-type: none"> <li>- 20 % de l'iode injecté est présent sous forme gazeuse ;</li> <li>- présence d'aérosols composés d'iodure de césium CsI et d'espèces hydratées : MoO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O et Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O ;</li> <li>- sous estimation de la fraction d'iode gazeux par le calcul SOPHAEROS.</li> </ul>

*Tableau 2.2-1 : Principaux résultats extraits des essais effectués dans le cadre du programme CHIP*



L'ensemble des essais du programme CHIP a permis l'étude de trois systèmes d'intérêt à savoir {I, O, H}, {Cs, I, Mo, O, H} et {Cs, I, B, O, H}. Un modèle thermocinétique a été développé pour le système {I, O, H} [19]. L'influence du molybdène sur la fraction d'iode gazeux a été montrée expérimentalement, contrairement à celle du bore, qui ne semble pas avoir d'influence sur la fraction d'iode gazeux lorsque le rapport Cs/I injecté est de 2,3. Nous relevons que seuls deux rapports Mo/Cs lorsque Cs/I = 1 ont été étudiés. Bien que de premières conclusions peuvent être notées suite à la comparaison des deux essais Mo/Cs avec le même rapport Cs/I à l'injection, il est intéressant d'étudier et d'identifier à partir de quel rapport Mo/Cs la fraction d'iode gazeux devient significative. En ce qui concerne le système {Cs, I, B, O, H}, un seul rapport B/Cs a été étudié lorsque Cs/I = 3,3. Aucune information expérimentale n'est disponible concernant l'influence de la variation de ce rapport sur la fraction d'iode volatil déterminée à 150°C.

### 2.3 DONNEES RELATIVES A LA REACTIVITE DU MOLYBDENE ET DE L'IODURE DE CESIUM

Peu d'études expérimentales ont été réalisées sur la réactivité entre l'iodure de césium et le molybdène pour les conditions de température et d'atmosphère régnant dans le circuit primaire. En revanche, on trouve des résultats expérimentaux traitant de la réactivité de poudres de CsI et MoO<sub>3</sub> chauffées dans un creuset.

Des travaux menés au centre de recherche technique de Finlande VTT, ont été effectués sur un mélange de poudres de CsI et MoO<sub>3</sub> dans un creuset en alumine [20]. Le creuset en alumine est placé dans un four en acier inoxydable et chauffé de 400°C à 650°C sous un mélange H<sub>2</sub>O/Ar/H<sub>2</sub>. Les produits de la réaction (gaz et aérosols) sont entraînés par le gaz porteur dans un diluteur puis vers différentes lignes de prélèvement composées de filtre en PTFE et de bulleurs. La comparaison d'un essai de vaporisation de CsI seul sous un mélange Ar/H<sub>2</sub>O (94/6) à 650°C et d'un essai réalisé avec ajout de molybdène (Mo/Cs = 3), montre une augmentation de la fraction d'iode gazeux de 57 % à 99 % de l'iode total vaporisé. Les dépôts observés contenant de l'iode, du césium et du molybdène dans le tube sont alors 10 fois plus importants que ceux observés lors de la vaporisation de CsI seul. Ces résultats traduisent l'existence de réactions entre MoO<sub>3</sub> et CsI en phase condensée ou en phase gazeuse à 650°C qui conduiraient à la formation d'une substantielle quantité d'iode gazeux.

Des calculs réalisés à l'équilibre thermodynamique ont également été entrepris par McFarlane [21] pour l'étude de la composition de l'iode en fonction des paramètres : rapport Cs/I, concentration d'iode, potentiel d'oxygène et présence d'autres éléments (Mo). Les calculs montrent que, pour un rapport I/H<sub>2</sub>O initial de  $2,5 \cdot 10^{-5}$ , une pression de vapeur d'eau de 12 bars et un rapport Cs/I = 1, la fraction d'iode gazeux à 750°C (i.e. HIO, HI, I et I<sub>2</sub>) est augmentée de 2 % pour un rapport Cs/I = 1 comparé à un rapport Cs/I de 10, à cause de la formation de composés du césium facilement condensables, tel que Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. McFarlane [21] considère qu'en-dessous de 750°C, le temps pour atteindre l'équilibre est plus long que le temps de séjour des espèces. La fraction d'iode volatil calculée à 750°C (brèche en branche chaude) serait donc supérieure ou égale à celle calculée à 150°C (brèche en branche froide). Par ailleurs, lorsque le rapport I/H<sub>2</sub>O diminue ( $2,5 \cdot 10^{-7}$ ), la fraction d'iode volatil calculée augmente. Avec un gaz porteur constitué d'un mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (50/50), la fraction d'iode gazeux est plus faible que sous vapeur d'eau. La fraction d'iode élémentaire I diminue au profit

de la formation d'iodure d'hydrogène HI. Dernier paramètre étudié, McFarlane démontre l'influence du molybdène. McFarlane en indiquant que pour un rapport Cs/I = 1 et Mo/Cs de 0,4, la proportion d'iode gazeux à 700°C est de 0,1 % et 15 % pour un rapport Mo/Cs de 0,45. Ce résultat souligne la forte sensibilité de la fraction d'iode gazeux au rapport Mo/Cs à l'équilibre thermodynamique.

Götzmann [22], dans une étude thermodynamique concernant la formation de produits de fission, a comparé la volatilité du molybdate de césium et celle du borate de césium, deux composés susceptibles de se former dans le circuit primaire. Il montre que lorsque la pression partielle de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> est plus importante que celle de CsBO<sub>2</sub>, l'effet du bore sur le relâchement du césium et de l'iode ne devrait pas être significatif.

Suite aux essais Phébus-FP, des calculs ASTEC ont été réalisés [23]. Les résultats montrent que l'acide molybdique H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> serait responsable de la persistance de l'iode gazeux dans le circuit primaire par la consommation d'une importante quantité de césium provenant de l'hydroxyde de césium CsOH suivant la réaction (1).



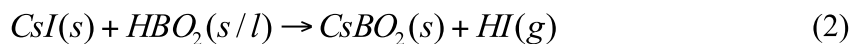
Le césium n'étant plus disponible pour réagir avec l'iode, l'iodure d'hydrogène se formerait. D'après Girault [16], la formation de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> serait trop stabilisée par le calcul au détriment de CsI à cause de la trop haute volatilité de H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.

## 2.4 ETUDES SUR LA REACTIVITE DU BORE ET DE L'IODURE DE CESIUM

Durant les années 1990, Bowsher, Dickinson et Nichols [24-25] ont réalisé de nombreuses expériences concernant les interactions entre l'acide borique, l'iodure de césium et l'hydroxyde de césium. Un des objectifs de ces expériences était de déterminer si la nature physique (gaz ou condensé) des réactifs influençait la réaction entre CsI et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Les dispositifs expérimentaux utilisés par les auteurs sont globalement les mêmes pour tous les essais, seul le moyen d'injection des espèces change. L'acide borique est toujours présent en excès (5 % poids/volume) par rapport à l'iodure de césium. La concentration en iodure de césium injecté varie entre 10<sup>-5</sup> mol/l et 10<sup>-4</sup> mol/l. Les rapports molaires B/Cs étudiés se situent entre 1 et 9. Les composés formés passent dans un tube à gradient de température (TGT). Différents types d'interactions entre H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> et CsI ont été étudiées, les résultats obtenus sont les suivants :

- Dans l'étude de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> et CsI condensés, les deux espèces sont mélangées dans un creuset puis chauffées à différents niveaux de température (jusqu'à 970°C) à pression atmosphérique. Un gaz vecteur composé d'argon, d'hydrogène et de vapeur d'eau dans des proportions variables balaye la surface du creuset pendant la durée de l'expérience. Les résultats montrent la formation d'un résidu vitreux dans le creuset composé d'iodure de césium, d'acide borique et de métaborate de césium. Les vapeurs formées en sortie du banc ont été identifiées comme étant de l'iode moléculaire I<sub>2</sub> et une faible proportion d'iodure d'hydrogène HI.
- Dans l'étude de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> condensé et CsI gaz, des vapeurs d'iodure de césium sont générées au-dessus d'un film d'acide borique solide, suivant un gradient de température afin de simuler les dépôts d'acide borique provenant du circuit de refroidissement. Les résultats

montrent qu'une réaction a lieu dans la zone de température où CsI se condense sur les surfaces recouvertes d'acide borique (600 °C) suggérant une réaction en phase condensée selon la réaction (2)<sup>k</sup> plutôt qu'une réaction hétérogène entre CsI gazeux et l'acide borique condensé. Le rapport I/Cs mesuré sur les dépôts est de 0,65, l'iode en défaut est détecté en phase gazeuse.



- Dans l'étude de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  vapeur et CsI condensé, de l'iodure de césium condensé a été exposé à des vapeurs d'acide borique en excès. Les phénomènes mis en évidence sont les mêmes que ceux observés lors de l'expérience mettant en jeu CsI gaz et  $\text{H}_3\text{BO}_3$  condensé.
- Dans l'étude de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  vapeur et CsI gaz, une solution aqueuse d'acide borique est injectée dans la zone haute température et l'iodure de césium, placé dans un creuset, est vaporisé simultanément. Les espèces se mélangent en phase vapeur et circulent dans le tube à gradient thermique sous atmosphère d'argon et de vapeur d'eau à pression atmosphérique (Figure 2.4-1).

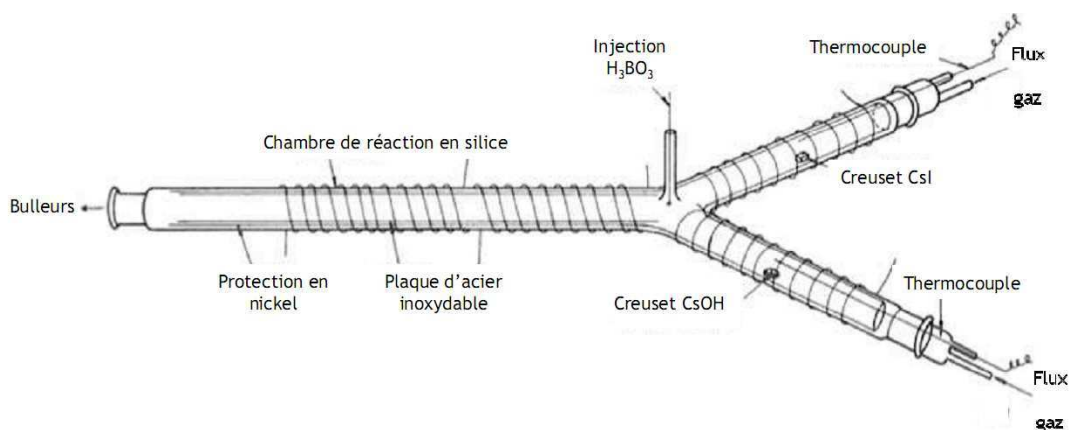


Figure 2.4-1 : Schéma du Tube à Gradient Thermique modifié pour l'entrée de deux ou trois espèces sous forme vapeur.

Les résultats de ces expériences montrent des profils de dépôt du césium et de l'iode indépendants. En revanche, de 500 °C à 1000 °C, la tendance du dépôt de bore suit celle du dépôt de césium, laissant supposer l'existence d'un composé du bore et du césium. La majorité du bore se condense à basse température (< 200 °C). L'acide borique étant en large excès par rapport au césium, il peut être supposé qu'il s'agit de l'excès d'acide borique n'ayant pas réagi. Des essais complémentaires avec ajout d'hydroxyde de césium CsOH, ont montré que le relâchement d'iode est moindre par comparaison avec l'essai sans CsOH.

Les expériences menées montrent que la réaction entre CsI et  $\text{H}_3\text{BO}_3$  produit la formation des borates de césium et de l'iodure d'hydrogène selon l'équation (3).

<sup>k</sup> L'acide orthoborique  $\text{H}_3\text{BO}_3(g)$  est l'espèce vapeur borée prédominante en dessous de 160 °C et l'acide métaborique  $\text{HBO}_2(g)$  l'est au-dessus de 160 °C.



La réactivité la plus importante est observée entre CsI(g) et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(g) ; c'est pour cet essai que l'iode et le césium présentent des profils de dépôts indépendants. La formation d'iode moléculaire I<sub>2</sub> a été expliquée par une étude complémentaire réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse en phase gaz [24]. L'origine de l'iode moléculaire serait due à la dissociation de l'iodure d'hydrogène HI dès 330°C (équation (4)).



L'influence du bore sur la fraction d'iode volatil dépend de la forme chimique sous laquelle se trouvent les réactifs. Dans le cas d'un scénario considéré à basse pression, la réaction homogène en phase condensée semble moins importante. En revanche, dans le cas d'un scénario considéré à haute pression, la réaction homogène en phase gazeuse est significative.

Ces travaux apportent beaucoup d'informations sur les réactions entre l'iodure de césium et l'acide borique. Cependant, nous n'avons pas trouvé d'information sur la quantification de l'iode gazeux par rapport à l'iode total injecté des différents essais.

Götzmann [22] confirme l'influence du bore sur la réactivité du césium et de l'iode, à partir de calculs thermodynamiques (Cs/I = B/Cs = 10 et I/H<sub>2</sub>O = 10<sup>-4</sup>). Les calculs montrent l'augmentation de la fraction d'iode volatil (HI et I) en présence de bore sur la gamme de température allant de 750°C à 1400°C.

## 2.5 DONNEES RELATIVES A L'INFLUENCE DES LIMITATIONS CINETIQUES

Le logiciel ASTEC est développé en commun par l'IRSN et GRS<sup>l</sup> pour simuler l'ensemble d'un accident grave dans un réacteur à eau légère<sup>m</sup>. Le logiciel ASTEC permet de simuler numériquement l'ensemble des phénomènes intervenant au cours d'un accident de fusion du cœur d'un réacteur nucléaire depuis l'évènement initiateur jusqu'à l'éventuel rejet de produits radioactifs à l'extérieur de l'enclume de confinement [26]. Les interprétations des expériences FPT0 et FPT1 à l'aide des calculs réalisés à l'équilibre thermodynamique, ont été donnés par Bujan [27]. Les calculs ne permettent pas de reproduire la fraction d'iode gazeuse mesurée lors des expériences Phébus-FP [27]. Une des hypothèses formulée par Cantrel et Krausmann [28], et qui pourrait expliquer le désaccord notable entre les calculs et les résultats expérimentaux Phébus-FP concernant les quantités d'iode gazeux émises, est l'existence de limitations cinétiques. Ces limitations seraient d'autant plus importantes que les teneurs en produits de fission du combustible seraient faibles. Cela permettrait, notamment, d'expliquer que la fraction d'iode volatil mesurée lors de l'expérience FPT0<sup>n</sup> est plus importante que celle mesurée lors des expériences FPT1 et FPT2. Pour des températures supérieures à 1100°C, les limitations cinétiques ne jouent pas un rôle prédominant, et les réactions chimiques qui ont lieu sont

<sup>l</sup> Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH.

<sup>m</sup> L'eau légère, dans la terminologie des réacteurs nucléaires, est de l'eau ordinaire. Sa formule chimique est H<sub>2</sub>O.

<sup>n</sup> Cet expérience a été réalisé avec du combustible très faiblement irradié et contenant des concentrations de produits de fission environ 50 fois moins importante que lors des expériences FPT1 et FPT2.

alors très rapides [29]. L'influence de limitations cinétiques sur la chimie de l'iode a été étudiée par de nombreux auteurs dans les conditions d'un accident nucléaire.

Wren [30] a modélisé la cinétique des réactions en phase gazeuse pour la libération du césium et de l'iode sous atmosphère vapeur d'eau et vapeur d'eau/hydrogène. Le modèle cinétique comprend 17 espèces du système {Cs, I, O, H}. Les calculs réalisés à 750 °C, pour une pression totale de 12 bars et un rapport molaire Cs/I = 10, montrent que CsI et CsOH deviennent rapidement ( $< 10^{-2}$  seconde) les espèces les plus importantes du système pour la majorité des conditions explorées (gaz porteur composé de H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, 60%H<sub>2</sub>O/40%H<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>). L'iode atomique I n'est important que pour des rejets à très faible concentration d'iodure de césium ou pour un rapport Cs/I inférieur à 1. L'auteur montre également que dans la gamme de pression allant de 1 bar à 100 bars, les cinétiques dans le système sont relativement insensibles à la pression totale du système.

Cronenberg et Osetek [31], ont calculé le temps pour établir l'équilibre du système et les formes chimiques de l'iode et du césium en fonction de la concentration du gaz porteur et de la température. Le modèle prend en compte 12 espèces réactionnelles à partir du système {Cs, I, O, H, C}. Nous notons que contrairement au modèle utilisé par Wren [30], le carbone est impliqué (sous forme CH<sub>4</sub> et CH<sub>3</sub>I). Les auteurs montrent que pour un rapport molaire des produits de fission sur la vapeur d'eau inférieur à 10<sup>-8</sup> et un rapport Cs/I initial de 10, le temps pour établir l'équilibre à 1200 °C est de l'ordre de 10 secondes. Les principales formes chimiques du césium et de l'iode sont alors CsOH(g) et HI(g). Le césium et l'iode sont alors tellement dilués dans le gaz porteur, qu'il est beaucoup plus probable que les deux éléments subissent des collisions avec le gaz porteur qu'entre eux. En revanche, lorsque le rapport molaire des produits de fission sur la vapeur d'eau est supérieur à 10<sup>-5</sup>, le temps pour atteindre l'équilibre est beaucoup plus court (environ 10<sup>-4</sup> seconde) et les espèces sont CsOH(g) et CsI(g). Les concentrations plus importantes en iode et césium font que leur probabilité de collision est augmentée. Les résultats des études des réactions cinétiques indiquent que les formes chimiques de l'iode et du césium dans un mélange vapeur d'eau/hydrogène sont influencées par la concentration en iodure de césium.

Dans l'objectif de compléter le logiciel ASTEC, Xerri *et al.* [32] ont développé un schéma cinétique limité au système {I, O, H} et comprenant 12 espèces chimiques, à partir de calculs *ab-initio*. Après avoir été implémenté dans le logiciel ASTEC, plusieurs calculs ont été effectués pour déterminer le temps d'atteinte de l'équilibre à trois températures : 750 °C, 950 °C et 1150 °C. L'influence de la composition du gaz porteur a été étudiée. Les calculs montrent que pour des températures inférieures à 750 °C, le temps pour atteindre l'équilibre est plus long que le temps de résidence de l'iode dans le circuit primaire (i.e. de 10 à 100 secondes), ce qui signifie que des limitations cinétiques peuvent avoir lieu. Les auteurs notent que le temps mis pour atteindre l'équilibre est plus court sous une atmosphère d'hydrogène que sous une atmosphère composée uniquement de vapeur d'eau.

A l'issue de cette revue de la littérature sur l'influence de la cinétique sur la chimie de l'iode, nous notons trois résultats importants :

- la cinétique joue un rôle sur la chimie de l'iode lorsque la température est inférieure à 750 °C ;
- lorsque la concentration en iode et césium est faible, les espèces obtenues dans le système {Cs, I, O, H} sont majoritairement CsOH(g) et HI(g) ;

- lorsque la concentration en iode et césium est plus importante, les espèces obtenues dans le système {Cs, I, O, H} sont majoritairement CsOH(g) et CsI(g);

### **3 LA PHYSICOCHIMIE DES COMPOSES DES SYSTEMES CONCERNES**

L'étude bibliographique s'est focalisée sur une revue des composés présents dans les systèmes {I,O,H}, {Cs, I, Mo, O, H} et {Cs, I, B, O, H}. La microspectrométrie Raman, détaillée en Annexe B, étant la technique d'analyse utilisée dans cette étude pour la caractérisation moléculaire des produits formés, une revue des spectres Raman des composés de référence est présentée dans ce paragraphe.

Les informations relatives aux espèces rencontrées dans les systèmes {I, O, H} et {Cs, I, Mo, O, H} sont présentées dans une première et seconde parties. Ce dernier système a fait l'objet d'une étude antérieure approfondie [12], les spectres Raman sont présentés en annexe n°1 (A). Dans une troisième partie, les différents composés concernant le système {Cs, I, B, O, H} sont listés.

#### **3.1 LE SYSTEME {I, O, H}**

La chimie de l'iode est très complexe, notamment parce que cet élément présente un grand nombre de degrés d'oxydation, compris entre -I et +VII. Les composés solides stables identifiés à température et pression ambiantes sont le diiode I<sub>2</sub> et le pentoxyde d'iode I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Leurs températures de fusion sont respectivement de 113,5 °C et de 300°C [33]. L'iode I<sub>2</sub> cristallise dans un système orthorhombique à face centrées de groupe d'espace Cmca ( $D_{4h}^{18}$ ) et possède deux modes normaux actifs en Raman, situés à basse fréquence (178 et 189 cm<sup>-1</sup>) [34]. Le pentoxyde d'iode I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se présente sous la forme d'un cristal blanc hygroscopique, qui cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c ( $C_{2h}^5$ ). Les données de spectrométrie Raman ont été répertoriées par Ellestad *et al.*[35], les bandes Raman caractéristiques sont identifiées à 810 cm<sup>-1</sup>, 724 cm<sup>-1</sup> et 693 cm<sup>-1</sup> et correspondent à l'élongation de la liaison I-O.

La grande majorité des composés iodés sont solubles en solution aqueuse à température ambiante [36]. La composition de l'iode en milieu aqueux est contrôlée notamment par le pH de la solution. En milieu acide, la concentration iode moléculaire I<sub>2</sub> est faible car il se forme des ions iodure I<sup>-</sup> et triiodure I<sub>3</sub><sup>-</sup> en raison de la réaction de dismutation de l'iode moléculaire en iodure I<sup>-</sup> et acide hypoïodeux HOI. En milieu basique, l'iode moléculaire est instable et se dismute de manière rapide et totale en ions iodure I<sup>-</sup> et iodate IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Lorsque la température croît, le domaine de stabilité de l'iode moléculaire se réduit.

Trois composés sont identifiés à l'état gazeux à température ambiante : l'acide hypoïodeux HOI, l'iodure d'hydrogène HI et l'iode moléculaire (ou diiode) I<sub>2</sub>. L'iode moléculaire pur est un composé très volatil [36] comme le montre la *Figure 3.1-1* où sont représentées les pressions de vapeur saturante calculées des composés d'intérêt. La volatilité de l'acide hypoïodeux est au minimum inférieure d'un facteur 100 à celle de l'iode moléculaire [36].

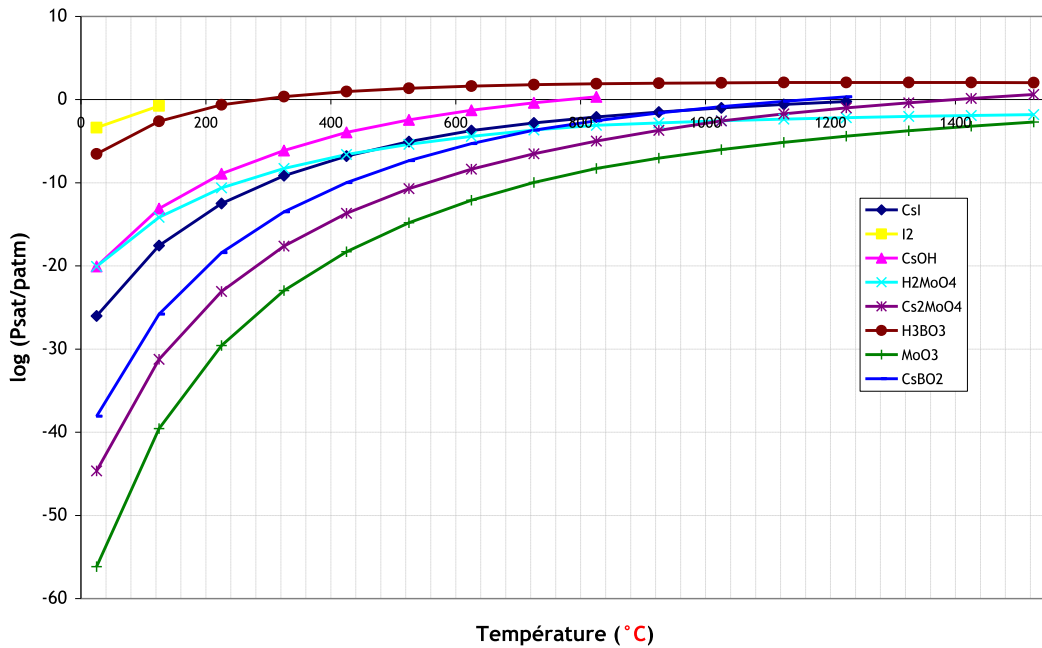


Figure 3.1-1: Evolution de la pression de vapeur saturante de différentes espèces calculée en utilisant ASTEC v2 MDB version b-2009-02-16

## 3.2 LE SYSTÈME {Cs, I, Mo, O, H}

### 3.2.1 L'IODURE DE CESIUM CsI

L'iodure de césium CsI est un solide ionique qui fond à 630°C. Sa solubilité à 35,6°C est de 106 g pour 100 g d'eau [33]. Il cristallise dans un système cubique centré, de type CsCl, de groupe d'espace  $I_{23}(T^3)$  [37]. L'analyse par spectrométrie Raman du CsI solide ne montre pas de spectres du premier ordre dans la gamme spectrale observée. Les seuls bandes Raman observables se situent à basse fréquence [38], en dessous de  $100\text{ cm}^{-1}$ .

La formation d'aérosols à partir de l'évaporation du sel pur, contenu dans un creuset en nickel et chauffé entre 700 et 1000°C et refroidi dans un gaz porteur composé d'argon ou d'azote a été étudié par Buckle *et al.* [39]. Les aérosols formés ont une forme sphérique, dont le diamètre géométrique moyen augmente avec la température de chauffe du creuset et varie entre 0,39  $\mu\text{m}$  (700°C) et 0,43  $\mu\text{m}$  (900°C). La Figure 3.2-1 présente une image de microscopie électronique environnemental (MEBE) typique des particules collectées sur des filtres de quartz à 150°C lors de la vaporisation d'iodure de césium sous vapeur d'eau (80 %  $\text{H}_2\text{O}$  / 20 % Ar) [12].

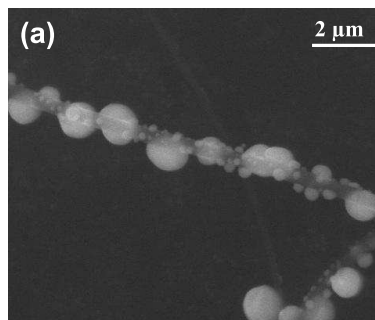


Figure 3.2-1 : Image de microscopie électronique à balayage des particules recueillies sur un filtre à 150°C [12]

La pression de vapeur saturante de CsI est présentée sur la *Figure 3.1-1*. Sa pression de vapeur saturante est inférieure à celle de l'autre espèce iodée considérée ( $I_2$ ).

### 3.2.2 L'HYDROXYDE DE CÉSIIUM CsOH

La température de fusion de l'hydroxyde de césium est de 342°C. C'est un composé très hygroscopique, qui se trouve généralement sous forme d'hydrate cristallisé de type  $CsOH \cdot xH_2O$  ( $x = 1, 2$  ou 3). L'hydroxyde de césium anhydre cristallise dans une structure hexagonale de groupe d'espace  $P6/m \left( D_{6h}^{32} \right)$  à température ambiante puis dans une structure cubique au-dessus de 225°C [40]. Le monohydrate de césium [41], dans les conditions normales de température et de pression, possède une structure tétragonale de groupe d'espace  $(I4_1/amd) \left( D_{4h}^{19} \right)$ . Il n'existe pas de données de spectroscopie vibrationnelle sur l'hydroxyde de césium solide anhydre dans la littérature. En revanche, il a été montré que l'hydroxyde de césium monohydraté présente une bande Raman caractéristique de l'élongation de la liaison Cs-O à 336  $cm^{-1}$  [42].

L'hydroxyde de césium, étant une base forte, il se carbonate facilement à l'air pour former le carbonate de césium  $Cs_2CO_3$  [12]. Le carbonate de césium cristallisé présente des bandes Raman caractéristiques à 1014  $cm^{-1}$ , 672  $cm^{-1}$  et 158  $cm^{-1}$  relatives aux vibrations du groupement  $CO_3^{2-}$  [12].

La pression de vapeur saturante de CsOH est présentée sur la *Figure 3.1-1*. Il s'agit du composé de césium le plus volatile dans le système étudié.

### 3.2.3 L'ESPECE CsI-CsOH (g)

Plusieurs travaux [43-44] ont montré l'existence du composé gazeux CsI-CsOH. CsI et CsOH semblent non miscibles en phase solide et il existe un eutectique vers 500°C. Peu de travaux ont été réalisés pour l'étude de cette espèce. Les données vibrationnelles ne sont pas connues.

### 3.2.4 LES OXYDES DE MOLYBDÈNE ET OXYDES HYDRATES

Les deux oxydes de molybdène condensés principaux sont le dioxyde de molybdène  $MoO_2$  ( $T_{\text{fusion}} = 2300^\circ C$ ) et le trioxyde de molybdène  $MoO_3$  ( $T_{\text{fusion}} = 795^\circ C$ ) de degrés d'oxydation respectivement (+IV) et (+VI). Les domaines d'existence des différents oxydes de molybdène sont donnés sur la *Figure 3.2-2* [45]. Le groupe d'espace dans lequel cristallise  $\alpha$ - $MoO_3$  est orthorhombique  $Pbnm D_{2h}^{16}$ . Les données vibrationnelles relatives à ce composé sont bien connues et présentées en annexe n°1 (A.1). Le dioxyde de molybdène  $MoO_2$  cristallise dans un système monoclinique  $(P2_1/c) C_{2h}^5$ .



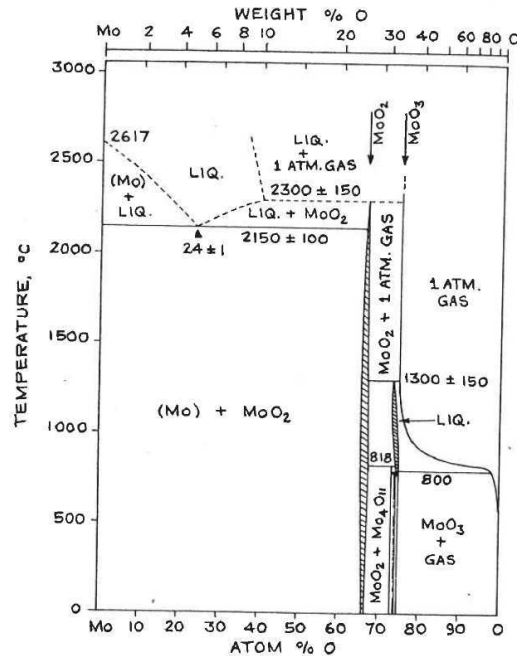


Figure 3.2-2 : Diagramme de phase binaire Mo-O dans les conditions standard (pression = 1 bar) [45]

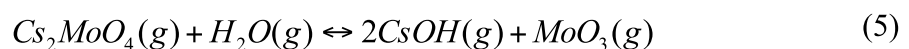
La structure de l'acide molybdique, souvent écrit  $H_2MoO_4$ , obtenu par acidification des molybdates de césium correspondrait à une forme plus hydratée, probablement  $MoO_3 \cdot 3H_2O$  [46]. De nombreux travaux concernant les hydrates associés au trioxyde de molybdène ( $MoO_3 \cdot xH_2O$  ;  $x = 2, 1, 0,5 ; 0,33$ ) existent [46-47]. Les principales caractéristiques cristallographiques et spectroscopiques des hydrates de  $MoO_3$  sont également connues et résumées en annexe n° 1 (A.1).

La présence de vapeur d'eau, à des températures de l'ordre de  $700^\circ C$  à pression atmosphérique, augmente significativement la volatilité du trioxyde de molybdène [48]. Il existe de nombreux polymères du trioxyde de molybdène en phase gazeuse  $(MoO_3)_n$  avec  $n = 2, 3, 4, 5$  [49]. On suspecte la formation de l'hydrate de trioxyde de molybdène  $MoO_3 \cdot 3H_2O(g)$  dans certaines conditions de pression de vapeur d'eau (80 %  $H_2O$  ; 20 % Ar sous 1 bar) [12].

Les pressions de vapeur saturante de  $H_2MoO_4$  et  $MoO_3$  pur sont présentées sur la Figure 3.1-1. On note que la pression de vapeur saturante de  $MoO_3$  est beaucoup plus faible que celle de  $H_2MoO_4$ .

### 3.2.5 LES MOLYBDATES DE CESIUM $Cs_xMo_yO_z$

Le molybdène est connu pour avoir une forte affinité avec le césium en présence d'oxygène, formant ainsi le molybdate de césium condensé  $Cs_2MoO_4$  [16, 50]. Le molybdate de césium  $Cs_2MoO_4$  est un solide qui fond à partir de  $950^\circ C$ . Il se dissout dans l'eau [12] à température ambiante. Au dessus de  $1000^\circ C$ , le molybdate de césium gazeux se décompose en trioxyde de molybdène et en hydroxyde de césium au contact de la vapeur d'eau selon la réaction suivante [51] :



Bien que  $Cs_2MoO_4$  gazeux soit généralement le seul molybdate de césium considéré dans les expériences, d'autres polymolybdates de césium en phase condensée ont été mis en évidence. Hoekstra *et al.* [52] ont établi le diagramme de phase présenté sur la Figure 3.2-3 pour des

compositions entre  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{MoO}_3$  solides. Cinq composés définis ont été mis en évidence :  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ .

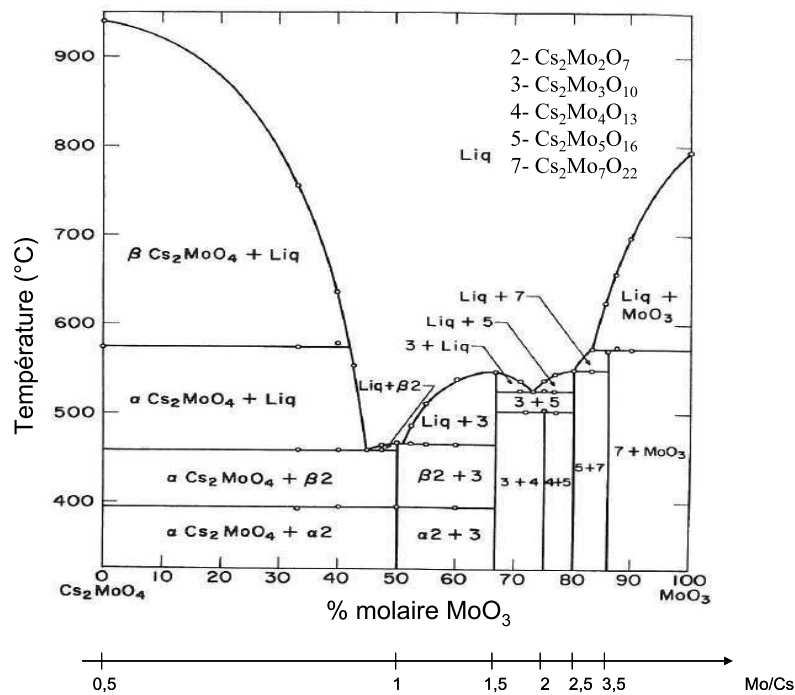


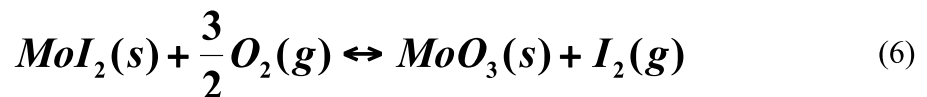
Figure 3.2-3 : Diagramme binaire du système  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$  [52]

Les structures cristallines des composés définis ainsi que leurs spectres Raman respectifs sont présentés en annexe n° 1 (A.2).

Le molybdate de césium  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , qui possède un large domaine de stabilité [53], serait la seule espèce stable en phase gazeuse. Sa pression de vapeur saturante est présentée sur la Figure 3.1-1.

### 3.2.6 LES IODURES DE MOLYBDÈNE $\text{MoI}_x$

Les iodures de molybdène ont été peu étudiés. Le seul iodure de molybdène qui soit clairement identifié à l'état solide sous forme stable est le diiodure de molybdène  $\text{MoI}_2$ . L'iodure de molybdène  $\text{MoI}_2$  cristallise dans un système orthorhombique. D'autres iodures de molybdène existent ( $\text{MoI}_3$  et  $\text{MoI}_4$ ) et se décomposent au dessus de à  $1023^\circ\text{C}$  en molybdène  $\text{Mo}$  (Figure 3.2-4) et une phase vapeur composée d'iode moléculaire  $\text{I}_2$  et d'iode monoatomique  $\text{I}$  [45]. L'iodure de molybdène  $\text{MoI}_2$  s'oxyde à partir de  $230^\circ\text{C}$  en présence d'oxygène en oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  selon la réaction (6) [54].



Les recherches bibliographiques n'ont pas permis de trouver les données vibrationnelles des iodures de molybdène à l'état solide.

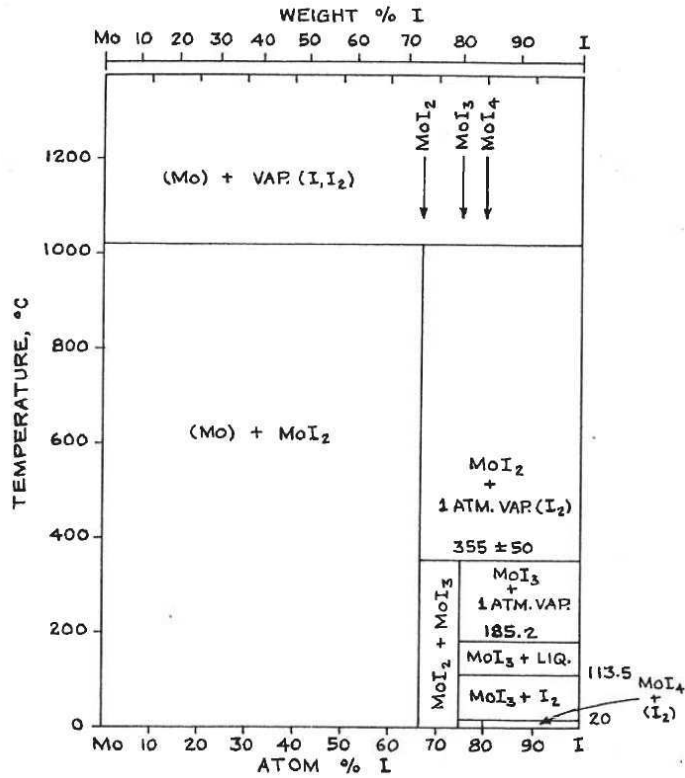


Figure 3.2-4 : Diagramme de phase binaire I-Mo [45]

### 3.3 LE SYSTÈME {Cs, I, B, O, H}

#### 3.3.1 LE TRIOXYDE DE BORE B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ET LES DIFFERENTS COMPOSES ACIDES

Le trioxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est un oxyde acide très difficile à cristalliser. L'oxyde de bore vitreux (v-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est très hygroscopique [55]. Le point de fusion du trioxyde de bore est de 450°C [33]. Le spectre Raman du composé B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vitreux présente deux bandes intenses de diffusion Raman à 808 cm<sup>-1</sup> et 1260 cm<sup>-1</sup> correspondant respectivement à l'élongation symétrique de l'anneau boroxol (Figure 3.3-1) et à l'élongation de la liaison B-O (non présentée sur la figure).

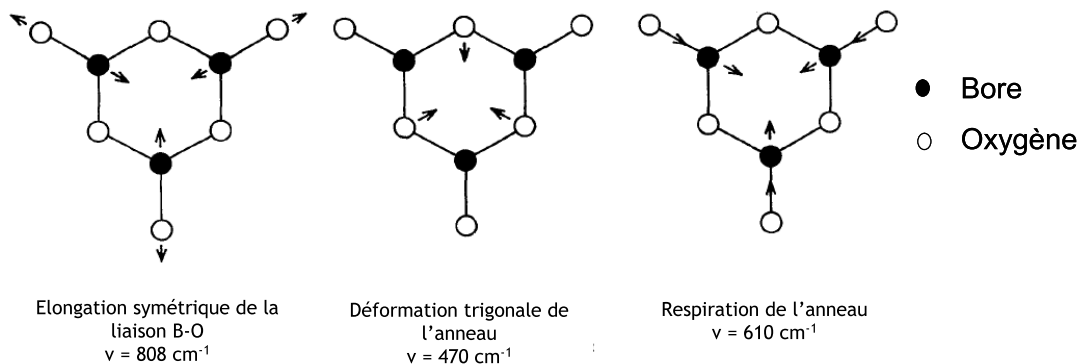
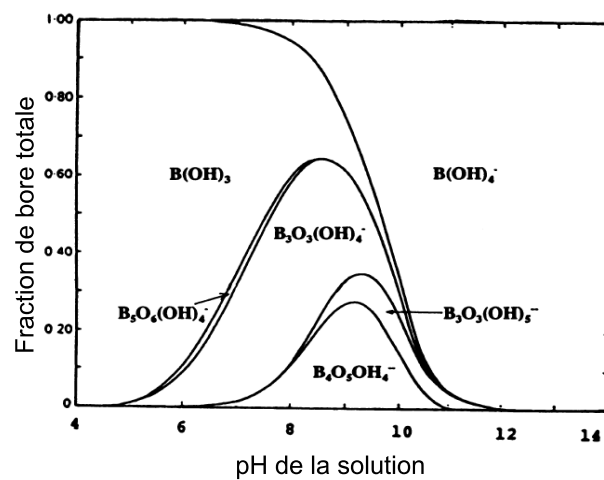


Figure 3.3-1 : Schéma des trois modes de vibration symétriques de l'anneau boroxol [56]

La réaction du trioxyde de bore avec la vapeur d'eau forme des composés thermodynamiquement très stables en phase gazeuse : (HBO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(g), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(g) et HBO<sub>2</sub>(g). Le terme d'acide borique est un terme générique qui correspond à deux composés : l'acide orthoborique H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

et l'acide métaborique  $\text{HBO}_2$ . L'acide orthoborique est un solide soluble dans l'eau (47,2 g/l à 20°C, pH = 3,7). Il cristallise dans une structure triclinique de groupe d'espace P1. A partir de 120°C et jusqu'à 170°C, il se déshydrate en acide métaborique  $\text{HBO}_2$  et fond. L'acide métaborique, contrairement à  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , n'est que légèrement soluble dans l'eau [33]. L'acide métaborique possède trois polymorphes, il cristallise dans les systèmes orthorhombique ( $\text{HBO}_2$ -III) ( $d = 1,784$  g/ml,  $T_f = 176^\circ\text{C}$ ), monoclinique ( $\text{HBO}_2$ -II) ( $d = 2,045$  g/ml,  $T_f = 200,9^\circ\text{C}$ ) ou cubique ( $\text{HBO}_2$ -I) ( $d = 2,49$  g/ml,  $T_f = 236^\circ\text{C}$ ) selon les conditions de température et de pression [57]. La déshydratation est complète à 440°C pour former du trioxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$  anhydre [33]. L'acide métaborique et l'acide orthoborique possèdent des bandes Raman respectivement vers  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $880\text{ cm}^{-1}$ , attribuées à l'élongation de la liaison B-O. Les spectres ainsi que leur attribution sont présentées en annexe n° 1 (A.3 à A.5).

L'acide orthoborique  $\text{H}_3\text{BO}_3$  est un acide de Bronsted très faible en solution aqueuse ( $K_a = 6 \cdot 10^{-10}$ ). En solution aqueuse, il forme différents anions selon le pH présentés sur la *Figure 3.3-2*.



*Figure 3.3-2 : Distribution des espèces polyborates en fonction du pH d'une solution d'acide borique à 0,4 M à 25°C et 1 bar [2].*

La *Figure 3.3-3* donne un exemple de la répartition des espèces gazeuses en fonction de la température pour le système B-H-O. Les fractions molaires de chaque composé, calculées par rapport à la quantité initiale de bore (1 mol) ont été déterminées à l'aide du logiciel GEMINI2 [58] à pression atmosphérique en considérant 1 mole de  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans un mélange gazeux constitué exclusivement de vapeur d'eau. En présence de vapeur d'eau et dans ces conditions expérimentales, l'espèce prédominante en phase gaz est l'acide métaborique  $\text{HBO}_2$  pour une température supérieure à 1100°C, puis son trimère  $(\text{HBO}_2)_3$  pour des températures comprises entre 1100°C et 300°C. A 150°C, le calcul prédit que l'acide métaborique  $\text{HBO}_2$  condensé est majoritaire. La pression de vapeur saturante de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  est présentée sur la *Figure 3.1-1*. L'acide orthoborique est l'espèce la plus volatile après l'iode moléculaire parmi les espèces étudiées.

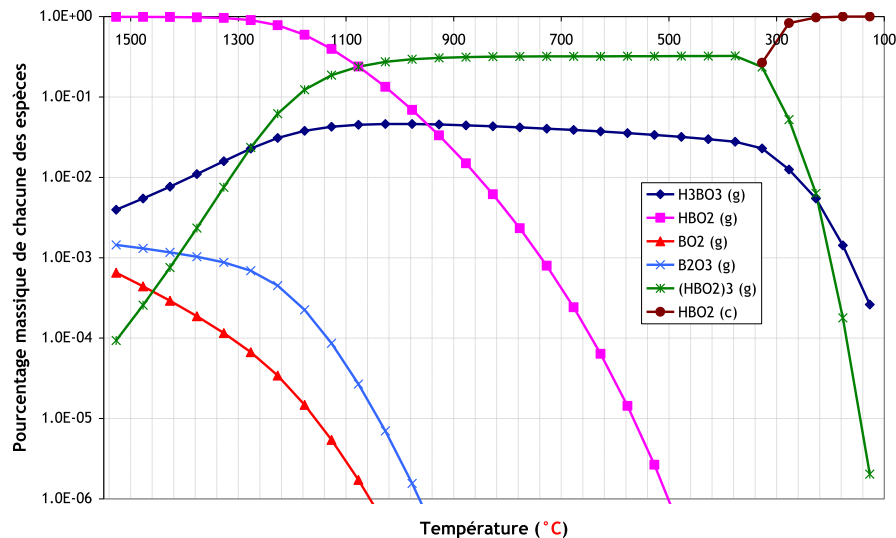


Figure 3.3-3 : Espèces gazeuses présentes à l'équilibre (calcul thermodynamique) de 100 °C à 1500 °C du système B-H-O à pression atmosphérique (ratio molaire B/H<sub>2</sub>O = 2.10<sup>-2</sup>)

### 3.3.2 LES BORATES DE CESIUM Cs<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub>

Le bore a une forte affinité avec le césium en présence d'oxygène, formant ainsi le borate de césium CsBO<sub>2</sub> [18]. Les borates sont définis comme des « sels ou esters de l'acide borique ; un composé contenant le radical B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> » [18]. Les borates sont souvent définis selon leur teneur en oxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Trois écritures existent pour les borates hydratés qui sont présentées ci-dessous. L'écriture est similaire pour les borates anhydres. La première, de type Cs<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub>.H<sub>2</sub>O, caractérise la formule chimique brute du borate. La deuxième, de type xCsO.yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.zH<sub>2</sub>O correspond à la formule dite moléculaire. Enfin, le borate peut être décrit avec une formule structurale, de type Cs(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>B(OH)<sub>y</sub>.H<sub>2</sub>O, qui permet de distinguer les molécules d'eau isolées et les groupes hydroxyles OH présents dans la structure. Il a été choisi de travailler avec les première et deuxième formules dans ce document.

Le diagramme de phase CsI-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O n'est pas connu. En revanche, le diagramme binaire Cs<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été établi par Kocher [59] en 1967, Kaplun et Meshalkin [60] en 2000 et plus récemment par Penin *et al.* [61] (Figure 3.3-4) en 2003. Les trois diagrammes de phases présentent des désaccords ; CsBO<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, CsB<sub>5</sub>O<sub>8</sub> sont communs pour les trois études alors que Cs<sub>2</sub>B<sub>8</sub>O<sub>13</sub>, Cs<sub>2</sub>B<sub>9</sub>O<sub>14</sub>, Cs<sub>4</sub>B<sub>10</sub>O<sub>17</sub>, Cs<sub>2</sub>B<sub>8</sub>O<sub>13</sub>, Cs<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>12</sub>, Cs<sub>3</sub>B<sub>13</sub>O<sub>21</sub> et CsB<sub>9</sub>O<sub>14</sub> n'ont pas été systématiquement mis en évidence.

Les conditions de synthèse des borates de césium sont différentes selon les auteurs et peuvent expliquer la présence de composés différents. Les composés sont synthétisés par ébullition d'une solution d'acide borique H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> et du carbonate de césium Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> par Kocher [59]. L'acide est en léger excès et l'opération est réalisée dans un récipient en acier inox, argenté intérieurement, un courant d'azote élimine la vapeur d'eau formée [59]. Les diagrammes de Kaplun et Meshalkin [60] et Penin *et al.* [61] qui présentent des borates de césium non recensés par Kocher [59] ont été obtenus par voie solide à 1100 °C dans un creuset en platine sous flux d'azote par fusion d'un mélange stœchiométrique d'acide borique et de carbonate de césium.

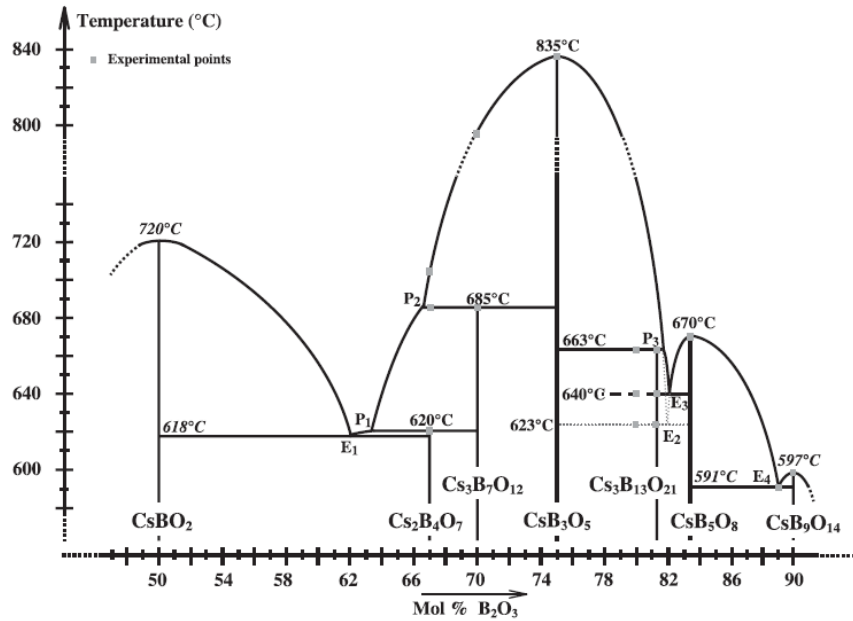


Figure 3.3-4: Diagramme de phase  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  établi par Penin [61]

Aucun diagramme présenté dans la littérature ne balaie l'ensemble de la gamme de composition molaire en  $\text{B}_2\text{O}_3$  : le diagramme est donné pour des compositions en  $\text{B}_2\text{O}_3$  variant entre 50 % et 90 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Le premier borate de césium formé serait  $\text{CsBO}_2$  et en dessous de 50 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , un mélange des deux espèces pures  $\text{Cs}_2\text{O}$  et  $\text{CsBO}_2$  serait stable ou bien une solution solide de structure  $\text{CsBO}_2$ . Les trois diagrammes seront utilisés pour l'interprétation des expériences du système  $\{\text{Cs}, \text{I}, \text{B}, \text{O}, \text{H}\}$ . Les systèmes cristallins et les groupes d'espace des borates de césium et hydrates les plus stables à température ambiante sont résumés dans l'annexe n° 1 (A.6).

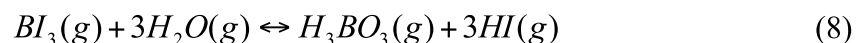
Les spectres de diffusion Raman des borates de césium vitreux (v) et cristallisés ( $\text{CsBO}_2$ ,  $\text{CsB}_9\text{O}_{14}$ ,  $\text{CsB}_5\text{O}_8$ ,  $\text{CsB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\text{-v}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2,4\text{B}_2\text{O}_3\text{-v}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\text{-v}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3\text{-v}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3\text{-v}$ ) et de certains hydrates ( $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) sont connus et référencés. Les positions des bandes Raman ainsi que leur attribution sont présentées dans l'annexe n° 1 (A.7 à A.10). La pression de vapeur saturante de  $\text{CsBO}_2$  est présentée sur la Figure 3.1-1. Nous notons qu'il s'agit d'une espèce plus volatile que  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ .

### 3.3.3 LES IODURES DE BORE $\text{BI}_x$

Il existe des espèces composées d'iode et de bore : les iodures de bore. Ils sont volatils et très réactifs, et sont des composés moléculaires essentiellement monomériques. La synthèse de  $\text{BI}_3(\text{g})$  (réaction (7)) est difficile car l'iode se combine difficilement avec le bore. De  $850^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$ , la réaction réversible a lieu [62].



En présence de vapeur d'eau, l'iodure de bore  $\text{BI}_3$  est facilement hydrolysé par l'eau selon la réaction (8).



Le triiodure de bore  $\text{BI}_3$  est constitué de molécules triangulaires planes. Il est monomérique à l'état gazeux et par une structure « moléculaire » à l'état liquide et solide. C'est un solide dont les points de fusion et d'ébullition sont respectivement  $49^\circ\text{C}$  et  $210^\circ\text{C}$  [33]. Le spectre Raman de  $\text{BI}_3$  a été étudié à température ambiante et pour de hautes pressions (50 000 bar)[63]. Tout comme l'iodure de césium, les seuls modes de vibration se situent en dessous de  $100\text{ cm}^{-1}$ .

## 4 CONCLUSIONS ET MOTIVATIONS DE L'ETUDE

En conditions accidentelles et suivant le scénario de fusion de cœur envisagé, les éléments Cs, I, Mo, B, O et H sont susceptibles d'être présents simultanément dans le circuit primaire de refroidissement.

Les programmes de Recherche et Développement dans le domaine de la sûreté nucléaire comprennent d'une part, des études expérimentales visant à accroître les connaissances sur la phénoménologie de différents scénarios accidentels, et d'autre part, le développement de logiciels de simulation de ces scénarios visant à transposer les résultats d'essais à l'échelle du réacteur.

La brèche dans le circuit primaire est l'un des scénarios conduisant à l'accident de fusion de cœur, qui peut induire, en cas de défaillance de l'enceinte de confinement, le relâchement de produits de fission dans l'environnement. L'iode étant un produit de fission très volatil et ayant d'importantes conséquences sanitaires, est l'un des éléments les plus étudié. Sa réaction avec le césium, également produit de fission, conduisant à la formation d'iodure de césium  $\text{CsI}$ , a pendant longtemps été considérée comme majoritaire. Cependant, plusieurs essais réalisés dans le cadre du programme Phébus-FP ont montré qu'une fraction d'iode volatil significative était présente dans l'enceinte de confinement. Cette fraction n'est pas reproduite par les calculs avec les logiciels, tel ASTEC. L'interprétation des résultats a permis de constater que l'iode volatil provient du circuit primaire de refroidissement. Plusieurs hypothèses ont été ensuite formulées pour expliquer sa formation, notamment la consommation de césium par d'autres éléments (Mo ou B) et l'existence de limitations cinétiques.

De nombreux programmes de recherche ont traité de la chimie et du transport de l'iode dans le circuit primaire. Dans ces travaux, il a été montré que la formation du molybdate de césium  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  et du borate de césium  $\text{CsBO}_2$ , tous deux composés peu volatils, pourrait induire une augmentation significative de la quantité d'iode volatil. Cependant, dans ces études, rien n'est spécifié sur l'influence du rapport Mo/Cs, ni sur la fraction d'iode gazeux générée.

Des calculs théoriques basés sur des cinétiques de réaction des systèmes  $\{\text{Cs}, \text{I}, \text{O}, \text{H}\}$  et  $\{\text{I}, \text{O}, \text{H}\}$  ont mis en évidence la formation d'iode atomique I ou d'iodure d'hydrogène HI au détriment de l'iodure de césium  $\text{CsI}$  dans le cas de faibles concentrations en iode ( $\text{I}/\text{H}_2\text{O} < 10^{-8}$ ).

L'étude bibliographique hors contexte nucléaire des systèmes  $\{\text{Cs}, \text{I}, \text{Mo}, \text{O}, \text{H}\}$  et  $\{\text{Cs}, \text{I}, \text{B}, \text{O}, \text{H}\}$  révèle l'existence d'un grand nombre de composés, notamment les molybdates et borates de césium stables, non pris en compte dans les bases de données des codes de calculs de l'IRSN.

Cette étude vise à travailler sur deux hypothèses qui pourraient expliquer le désaccord notable sur la présence d'iode gazeux entre les calculs et les résultats expérimentaux Phébus-FP qui sont :

- l'interprétation selon laquelle la formation de composés « consommateurs » de césium tendrait à promouvoir la formation de l'iode gazeux ;
- l'interprétation selon laquelle certaines cinétiques de réaction des systèmes mis en jeu favoriseraient la formation d'iode volatil.

Ce travail comporte une étude expérimentale sur les deux systèmes {Cs, I, Mo, O, H} et {Cs, I, B, O, H}. Les résultats expérimentaux sont ensuite comparés aux résultats issus de simulations SOPHAEROS. Des calculs de simulation sur la base de constantes cinétiques en phase gazeuse sont effectués afin d'évaluer le taux d'iode produit lors du transport par un gaz porteur. Ces résultats ont pour objectif d'apporter des éléments de compréhension qui pourront compléter les codes de calculs et permettre d'interpréter le comportement de l'iode dans le circuit primaire en conditions accidentelles.



## Références

- [1] Gregoire, A.-C. and H. Mutelle, *Experimental study of the [B, Cs, I, O, H] and [Mo, Cs, I, O, H] systems in the primary circuit of a PWR in conditions representative of a severe accident*, in *International Conference on Nuclear Energy for New Europe*. 2012: Ljubljana, Slovenia.
- [2] Anderson, J.L., E.M. Eyring, and M.P. Whittaker, *Temperature jump rate studies of polyborate formation in aqueous boric acid*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1964. **68**(5): p. 1128-1132.
- [3] IRSN, *Accidents graves des réacteurs à eau de production d'électricité*. 2008. p. 1-53.
- [4] Neeb, K.H., *The radiochemistry of nuclear power plants with light water reactors*. 1997, Berlin: Walter De Gruyter Inc. 725.
- [5] Matzke, H., *Oxygen potential measurements in high burnup LWR UO<sub>2</sub> fuel*. *Journal of Nuclear Materials*, 1995. **223**(1): p. 1-5.
- [6] Bowsher, B.R., *Fission-product chemistry and aerosol behaviour in the primary circuit of a pressurized water reactor under severe accident conditions*. *Progress in Nuclear Energy*, 1987. **20**(3): p. 199-233.
- [7] Bailly, H., D. Ménessier, and C. Prunier, *The nuclear fuel of pressurized water reactors and fast neutron reactors: design and behaviour*. 1997: Paris.
- [8] Kissane, M.P., et al., *The significance of boric acid during a LWR severe accident and the repercussions for experiment representativity*, in *International Congress on Advances in Nuclear Power Plants*. 2011: Nice. p. 1464-1475.
- [9] Pontillon, Y. and G. Ducros, *Behaviour of fission products under severe PWR accident conditions: The VERCORS experimental programme—Part 2: Release and transport of fission gases and volatile fission products*. *Nuclear Engineering and Design*, 2010. **240**(7): p. 1853-1866.
- [10] Cantrel, L., *Choice of elements and priority of studies in the CHIP experimental programme*. 2008, IRSN/DPAM/SEMIC.
- [11] Elrick, R.M., R.A. Sallach, and A.L. Ouellette, *Boron carbide: Steam reactions with cesium hydroxide and with cesium iodide at 1270K in an Inconel 600 system*. 1987, NUREG/CR-4963, Sandia National Labs.: Albuquerque, NM (USA).
- [12] Lacoue-Nègre, M., *Chimie de l'iode dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave - Etude de mélanges CsI/MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau*, in *Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement*. 2010, Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille. p. 251.
- [13] Cordfunke, E.H.P. and R.J.M. Konings, *Chemical interactions in water-cooled nuclear fuel: A thermochemical approach*. *Journal of Nuclear Materials*, 1988. **152**(2-3): p. 301-309.
- [14] Cubicciotti, D. and B.R. Sehgal, *Vapor transport of fission products in postulated severe light water reactor accidents*. *Nuclear Technology*, 1984. **65**(2): p. 266-291.
- [15] Garisto, F., *Thermodynamics of iodine, cesium and tellurium in the primary heat-transport system under accident conditions*. 1982, Atomic Energy of Canada Limited, Whiteshell Nuclear Research Establishment: Pinawa, Manitoba, Roe llo. p. 1-57.
- [16] Girault, N., S. Dickinson, and F. Funke, *Iodine behaviour under PWR accidental conditions: lessons learnt from the two first Phebus FP tests*. *Nuclear Engineering and Design*, 2006. **236**(12): p. 1293-1308.
- [17] Schwarz, M., G. Hache, and P. von der Hardt, *PHEBUS FP: A Severe Accident Research Program for Current and Advanced Light Water Reactor*. *Nuclear Engineering and Design*, 1999. **187**: p. 47-69.
- [18] Haste, T., et al., *Study of boron behaviour in the primary circuit of water reactors under severe accident conditions: A comparison of Phebus FPT3 results with other recent integral and separate-effects data*. *Nuclear Engineering and Design*, 2012. **246**(0): p. 147-156.
- [19] Délicat, Y., *Etude de la réactivité de l'iode transporté dans un mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O en conditions de combustion dans des flammes basse pression pré-mélangées*, in *Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement*. 2012, Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille. p. 242.
- [20] Kalilainen, J., et al., *Effects of molybdenum and silver on iodine transport in primary circuit on severe nuclear accidents*. 2012, VTT Technical Research Centre of Finland: Finland.

- [21] McFarlane, J., J.C. Wren, and R.J. Lemire, *Chemical speciation of iodine source term to containment* Nuclear Technology, 2002. **183**: p. 162-179.
- [22] Götzmann, O., *Thermochemical considerations in source term evaluation*. Journal of Nuclear Materials, 1993. **201**: p. 267-277.
- [23] Girault, N., et al., *Towards a better understanding of iodine chemistry in RCS of nuclear reactors*. Nuclear Engineering and Design, 2009. **239**(6): p. 1162-1170.
- [24] Bowsher, B.R. and S. Dickinson, *The interaction of caesium iodide with boric acid: vapour phase and vapour-condensed phase reactions*. 1986, Atomic Energy Establishment Winfrith: Dorchester, Dorset, England. p. 1-76.
- [25] Bowsher, B.R., *Fission product chemistry and aerosol behaviour in the primary circuit of a pressurized water reactor under severe accident conditions*. 1985, United Kingdom Atomic Energy Authority: Winfrith.
- [26] Cousin, F., K. Dieschbourg, and F. Jacq, *New capabilities of simulating fission product transport in circuits with ASTEC/SOPHAEROS v.1.3*. Nuclear Engineering and Design, 2008. **238**(9): p. 2430-2438.
- [27] Bujan, A., et al., *Interpretation of the Phebus FPT0 and FPT1 circuit results using the SOPHAEROS / ASTEC V module*. Nuclear Technology, 2010. **169**(1): p. 1-17.
- [28] Cantrel, L. and E. Krausmann, *Reaction kinetics of a fission-product mixture in a steam-hydrogen carrier gas in the phebus primary circuit*. Nuclear Technology, 2003. **144**(1): p. 1-15.
- [29] Cordfunke, E.H.P. and R.J.M. Konings, *The release of fission products from degraded UO<sub>2</sub> fuel: Thermochemical aspects*. Journal of Nuclear Materials, 1993. **201**(0): p. 57-69.
- [30] Wren, D.J., *Kinetics of iodine and cesium reactions in the CANDU reactor primary heat transport system under accident conditions*. 1983, Atomic Energy of Canada Limited, Whiteshell Nuclear Research Establishment: Pinawa, Manitoba.
- [31] Cronenberg, A.W. and D.J. Osetek, *Reaction kinetics of iodine and cesium in steam/hydrogen mixtures*. Nuclear Technology, 1988. **81**(3): p. 347-359.
- [32] Xerri, B., et al., *Ab initio calculations and iodine kinetic modeling in the reactor coolant system of a pressurized water reactor in case of severe nuclear accident*. Computational and Theoretical Chemistry, 2012(0).
- [33] Weast, R.C. and S.M. Selby, *Handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 48th ed. 1967-1968, Cleveland, Ohio: The Chemical Rubber Co.
- [34] Congeduti, A., et al., *Raman spectra of a high-pressure iodine single crystal*. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 2002. **65**(1): p. 014302/1-014302/6.
- [35] Ellestad, O.H., et al., *Infrared and Raman studies of crystalline I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (IO)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (IO)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> and I<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Acta Chemica Scandinavica A, 1981. **35**: p. 155-164.
- [36] Cantrel, L., *Caractérisation de l'acide hypoïodeux. Réactions d'oxydation de l'iode*. 1997, Université de Droit, d'Economie et de Sciences d'Aix-Marseille III. p. 203.
- [37] Balamurugan, N., et al., *Growth and characterization of undoped and thallium doped cesium iodide single crystals*. Journal of Crystal Growth, 2006. **286**(2): p. 294-299.
- [38] Odagi, K., H. Nakayama, and K. Ishii, *ChemInform abstract: behavior of I<sub>2</sub> and I- 3 molecular units near the crystal surface of Csl and related polyiodides. Raman-spectroscopic studies*. ChemInform, 1991. **22**(11): p. no-no.
- [39] Buckle, E.R., A.M. Beard, and B.R. Bowsher, *Caesium iodide aerosol nucleation studies*, A. Technology, Editor. 1990, United Kingdom Atomic Energy Authority. p. 1-16.
- [40] Konings, R.J.M., et al., *CsOH: low-temperature heat capacity and high pressure enthalpy increment*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1990. **51**(5): p. 439-444.
- [41] Cerny, R., V. Favre-Nicolin, and B. Bertheville, *A tetragonal polymorph of cesium hydroxide monohydrate, CsOH-H<sub>2</sub>O, from X-ray powder data*. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 2002. **C58**(3): p. i31-i32.
- [42] Odde, S., et al., *Aqua dissociation nature of cesium hydroxide*. Journal of Chemical Physics, 2004. **121**(1): p. 204-208.
- [43] Blackburn, P.E. and C.E. Johnson, *Mass spectrometry studies of fission product behavior: II. Gas phase species in the Csl-CsOH system*. Journal of Nuclear Materials, 1988. **154**(1): p. 74-82.
- [44] Roki, F.-Z., *Etude de la cinétique et de la thermodynamique des systèmes réactionnels {X, I, O, H} par spectrométrie de masse haute température*, in *Ingénierie, Matériaux, Mécanique*,

- Environnement, Énergétique, Procédés, Production*. 2009, Institut National Polytechnique de Grenoble: Grenoble. p. 299.
- [45] Moffatt, W.G., *The Handbook of binary phase diagrams*. Vol. 1-2. General Electric Co., Schenectady, N. Y. 1976,(N. P.)(Book). 1976.
- [46] Oyerinde, O.F., et al., *Solution structure of molybdic acid from Raman spectroscopy and DFT analysis*. *Inorganica Chimica Acta*, 2008. **361**(4): p. 1000-1007.
- [47] Liu, D., et al., *Pressure-induced structural transitions in  $MOO_3 \cdot xH_2O$  ( $x = 1/2, 2$ ) molybdenum trioxide hydrates: A Raman study*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009. **113**: p. 16479-16482.
- [48] Tinant, V., et al., *The emission and mobilization of Mo from overheated nuclear fuel - the importance of "maturation" of the aerosols*. *Radiochimica Acta*, 1997. **79**: p. 51-55.
- [49] Pisch, A., *Revue des données thermodynamiques pour les espèces à base de Mo*. 2006, IRSN. p. 1-51.
- [50] Lindemer, T.B., T.M. Besmann, and C.E. Johnson, *Thermodynamic review and calculations—alkali-metal oxide systems with nuclear fuels, fission products, and structural materials*. *Journal of Nuclear Materials*, 1981. **100**(1-3): p. 178-226.
- [51] Tangri, R.P., et al., *Thermodynamics of vaporisation of caesium molybdate*. *Journal of Nuclear Materials*, 1989. **167**: p. 127-130.
- [52] Hoekstra, H.R., *The  $Cs_2MoO_4 - MoO_3$  system*. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 1973. **9**(12): p. 1291-1301.
- [53] Walle, E., et al., *Evaluation of the Cs-Mo-I-O and Cs-U-I-O diagrams and determination of iodine and oxygen partial pressure in spent nuclear fuel rods*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005. **66**(2-4): p. 655-664.
- [54] Klinkova, L. and A. Kolchin, *Oxidation of molybdenum diiodide and triiodide*. *Inorganic Material*, 1986. **22**(2).
- [55] Broadhead, P. and G.A. Newman, *The vibrational spectra of orthoboric acid and its thermal decomposition products*. *Journal of Molecular Structure*, 1971. **10**(2): p. 157-172.
- [56] Iwadata, Y., et al., *Short range structure of  $B_2O_3$ - $Cs_2O$  glasses analyzed by x-ray diffraction and Raman spectroscopy*. *The Journal of Chemical Physics*, 1993. **99**(9): p. 6890-6896.
- [57] Bertoluzza, A., et al., *Infrared and raman spectra of orthorhombic, monoclinic and cubic metaboric acid and their relation to the "strength" of the hydrogen bond present*. *Journal of Molecular Structure*, 1980. **64**: p. 123-136.
- [58] Cheynet, B., P.-Y. Chevalier, and E. Fischer, *ThermoSuite*. *Calphad*, 2002. **26**(2): p. 167-174.
- [59] Kocher, J., *Etude des borates de rubidium et de césium*. *Revue de Chimie Minérale*, 1966. **3**: p. 209-257.
- [60] Kaplun, A.B. and A.B. Meshalkin, *Phase equilibria in the binary systems  $Li_2O$ - $B_2O_3$  and  $Cs_2O$ - $B_2O_3$* . *Journal of Crystal Growth*, 2000. **209**(4): p. 890-894.
- [61] Penin, N., M. Touboul, and G. Nowogrocki, *New form of the  $Cs_2O$ - $B_2O_3$  phase diagram*. *Journal of Crystal Growth*, 2003. **256**(3-4): p. 334-340.
- [62] Ownby, P.D. and R.D. Gretz, *A thermochemical study of boron triiodide*. *Surface Science*, 1968. **9**(1): p. 37-56.
- [63] Anderson, A. and L. Lettress, *Raman spectra of molecular crystals at high pressures: VII—Boron triiodide*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2002. **33**(3): p. 173-176.

# Chapitre II

## Méthodologie

<b>1</b>	<b>LE BANC EXPERIMENTAL.....</b>	<b>41</b>
1.1	DESCRIPTION DU BANC EXPERIMENTAL .....	41
1.1.1	Description générale .....	41
1.1.2	Description des lignes de prélèvement.....	43
1.1.3	Collecte des aerosols & des gaz .....	45
1.2	CONDITIONS EXPERIMENTALES ET PARAMETRES DE L'ETUDE.....	49
1.2.1	Pression totale dans le banc .....	49
1.2.2	Profil de température.....	49
1.2.3	Débit et composition du gaz porteur .....	50
1.2.4	Concentration des réactifs et rapports molaires entre éléments .....	50
1.2.5	Temps de séjour .....	51
1.3	DEROULEMENT D'UN ESSAI TYPE.....	52
<b>2</b>	<b>CALCULS DES CONCENTRATIONS ET BILANS DE MASSE .....</b>	<b>57</b>
2.1	EVALUATION DES RAPPORTS DE CONCENTRATION DES ELEMENTS DANS LA ZONE HAUTE TEMPERATURE.....	57
2.2	CALCUL DU BILAN DE MASSE ELEMENTAIRE APRES ESSAI .....	58
2.3	DETERMINATION DE LA FRACTION D'IODE SOUS FORME GAZEUSE A 150°C.....	59
<b>3</b>	<b>SYNTHESE DU CHAPITRE.....</b>	<b>60</b>

## LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1.1-1: Schéma général du banc expérimental utilisé pour l'étude du système {Cs, I, Mo, O, H}</i>	42
<i>Figure 1.1-2 : Schéma général du banc expérimental utilisé pour l'étude du système {Cs, I, B, O, H}</i>	43
<i>Figure 1.1-3 : Positionnement et température des lames de quartz dans le tube en alumine, en aval du four en fonction de la température de paroi</i>	46
<i>Figure 1.1-4 : Schéma présentant l'ensemble des espèces iodées que l'on peut trouver en solution dans les bulleurs sélectifs de la ligne 3 avec filtre en amont des bulleurs et analyses associées</i>	48
<i>Figure 1.2-1 : Profil thermique mesurée du fluide et des parois externes dans le tube alumine et temps de séjour associés.</i>	50
<i>Figure 1.3-1 : Découpage du système suivi pour le rinçage</i>	56
<i>Figure 2.1-1 : Schématisation de la zone haute température située en aval du berceau supportant les réactifs</i>	57

## LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1.1-1 : Configuration et fonction des différentes lignes de prélèvement</i>	44
<i>Tableau 1.1-2: Caractéristiques du filtre de quartz (FisherBrand - W5683N)</i>	45
<i>Tableau 1.1-3 : Réactions possibles de l'iode moléculaire en solution aqueuse [3]</i>	47
<i>Tableau 1.1-4 : Réaction de l'iode moléculaire en environnement iodure [3]</i>	48
<i>Tableau 1.3-1 : Chronologie de l'essai</i>	53

Afin de combler le manque de données analytiques sur l'influence du molybdène et du bore sur la fraction d'iode gazeux, l'IRSN s'est doté de plusieurs bancs d'essais dans le cadre du programme CHIP, décrits dans le chapitre I. Le banc utilisé dans ces travaux offre la possibilité de vaporiser simultanément deux espèces chimiques dans un flux d'argon et de vapeur d'eau. Les espèces se mélangent à 1600°C, ce qui correspond à la température du fluide à l'entrée du circuit primaire lors de la fusion du cœur. Les produits de réactions sont refroidis lors de leur transport le long du banc jusqu'à 150°C et vont se présenter sous forme gazeuse ou condensée par suite du refroidissement. Cette température est caractéristique d'une brèche en « branche froide », vers l'enceinte de confinement. Les espèces présentes sous la forme de particules d'aérosol sont collectées à 150°C et les gaz sont piégés par des bulleurs.

Le montage est décrit en détail dans ce chapitre. Les conditions retenues pour l'étude sont présentées et comparées aux conditions rencontrées lors d'un accident grave. Les procédures opératoires sont détaillées et la description des calculs de post-traitement est présentée.

## **1 LE BANC EXPÉRIMENTAL**

Le dispositif expérimental utilisé lors des travaux est similaire à celui mis au point dans le cadre des travaux de thèse de Marion Lacoue-Nègre [1] dédiés à l'étude de mélanges CsI/MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau et argon. Les principales modifications apportées concernent les lignes d'échantillonnage placées en sortie du dispositif. Après une description succincte du banc expérimental, les modifications concernant les lignes de prélèvement sont décrites de manière plus détaillée.

### **1.1 DESCRIPTION DU BANC EXPÉRIMENTAL**

#### **1.1.1 DESCRIPTION GÉNÉRALE**

Le banc expérimental, présenté sur les *Figure 1.1-1* et *Figure 1.1-2*, est un réacteur chimique ouvert équipé en amont d'un générateur délivrant un mélange gazeux d'argon (Ar) et de vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) de composition variable appelé gaz porteur. Le mélange Ar/H<sub>2</sub>O est introduit au niveau d'une bride dans un tube en alumine. Le banc comporte un profil de température du fluide dans le tube divisé en trois zones. Dans la première, le gaz porteur est chauffé de 150°C jusqu'à un plateau à 1560°C. Ce plateau constitue la seconde zone et est localisée au milieu du tube. C'est dans cette zone dite haute température que sont injectés les éléments chimiques Cs, I, Mo et B. En dernière partie du tube en alumine, dans la dernière zone, le fluide est refroidi jusqu'à 150°C suivant un gradient thermique important. Des lignes de prélèvement, à 150°C, permettent de récupérer les produits des réactions qu'ils soient sous forme gazeuse ou aérosol.

Deux versions du banc ont été utilisées en fonction du système chimique étudié :

- Pour le système {Cs, I, Mo, O, H}, l'iode et le césium sont générés sous forme gazeuse à partir de poudre d'iodure de césium CsI contenue dans un creuset en alumine. Le molybdène est vaporisé également à partir de poudre d'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>, placé dans un creuset en alumine. Ces deux creusets sont supportés par un berceau



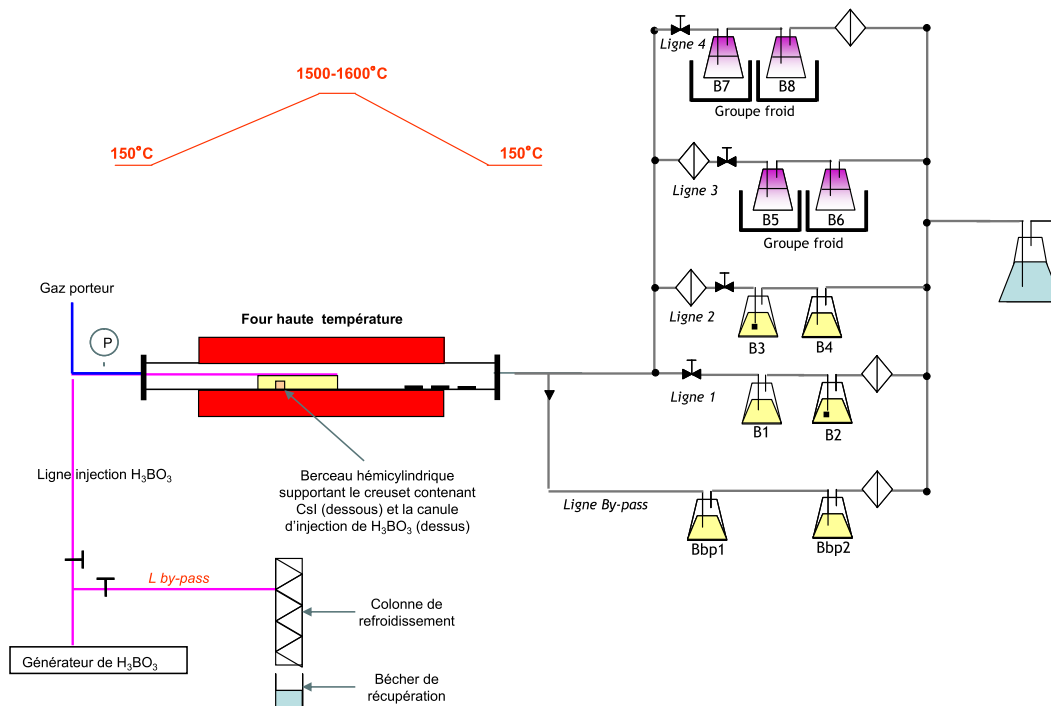


Figure 1.1-2 : Schéma général du banc expérimental utilisé pour l'étude du système {Cs, I, B, O, H}

### 1.1.2 DESCRIPTION DES LIGNES DE PRELEVEMENT

Le fluide est dirigé soit vers une ligne by-pass permettant la collection dans deux bulleurs des gaz et des aérosols sans distinction, soit vers quatre lignes de prélèvement (lignes 1 à 4) via une nourrice. Cette dernière est une rampe de distribution en PFA équipée de quatre vannes ¼ tour, également en PFA assurant la distribution des gaz et des aérosols vers les quatre lignes de prélèvement. Comme indiqué sur les Figure 1.1-1 et Figure 1.1-2, cinq lignes de prélèvement sont placées en aval de la bride de sortie :

- la ligne by-pass vers laquelle est dirigé le fluide lors des phases transitoires thermohydrauliques et durant la période de stabilisation de la boucle d'essai ;
- quatre lignes numérotées L1 à L4 qui constituent les lignes d'échantillonnage proprement dites et sont mises en œuvre de manière séquentielle (dans l'ordre chronologique correspondant à leur numérotation) lors de l'expérience.

Toutes les lignes comportent une vanne TOR<sup>1</sup>, un filtre aérosol et un système de piégeage des espèces gazeuses (bulleurs). Elles diffèrent principalement par la position des filtres aérosols et la nature des solutions de piégeage. Le Tableau 1.1-1 résume la configuration des différentes lignes ainsi que leur fonction.

<sup>1</sup> Vanne TOR : La section de passage du fluide est égale à 0 % ou 100 % de la section de passage à pleine ouverture.



Ligne	Fonction	Configuration	Conception
By-Pass	- Ligne utilisée lors des phases transitoires (chauffe et refroidissement de la ligne) et durant la phase de stabilisation de la ligne au début de l'essai	Vanne + 2 Bulleurs soude + Filtre	-Compte tenu des quantités cumulées d'aérosols susceptibles de parvenir dans les bulleurs de la ligne by-pass, ces derniers ne sont pas équipés de fritté afin d'éviter tout risque de bouchage de la ligne.
L1	- La ligne L1 a pour but de contrôler les débits d'arrivée des éléments dans le système de prélèvement composé des lignes L1 à L4. - Cette ligne est activée une première fois au début de la séquence de prélèvement sur les lignes L1 à L4 puis une seconde fois à la fin de cette même séquence. A chaque fois, le fluide transite dans la ligne L1 durant environ 10 minutes.	Vanne + 2 Bulleurs soude (2 dont 1 avec fritté) + Filtre	La ligne est conçue pour piéger les aérosols et les gaz générés dans le banc dans deux bulleurs de soude. Pour s'assurer de l'efficacité de ce piégeage, le second bulleur est équipé d'un fritté (porosité 3) <sup>2</sup> . A intervalle régulier, un aliquote de solution est prélevé dans les deux bulleurs afin de contrôler les débits d'arrivée des éléments au niveau des lignes de prélèvement. Afin de retenir d'éventuelles gouttelettes générées par le processus de bullage, un filtre aérosol est placé en aval des deux bulleurs.
L2	- L'objectif de la ligne L2 est de pouvoir déterminer la fraction d'iode élémentaire sous forme gaz et sous forme aérosol.	Filtre + Vanne + 2 Bulleurs soude (1 avec fritté)	-Un filtre aérosol est placé en amont de deux bulleurs de soude pour séparer les aérosols et les gaz. Les quantités de matière mesurées dans les solutions de bullage sont donc théoriquement représentatives de la seule phase gaz. Pour s'assurer de l'efficacité du piégeage de la phase gaz en solution, le premier bulleur est équipé d'un fritté (porosité 3).
L3	- L'objectif de la ligne L3 est similaire à celui de la ligne L2. Elle permet de plus de déterminer la part d'iode gaz qui se trouve sous forme moléculaire.	Filtre + Vanne + Bulleurs sélectifs	-Conception identique à celui de la ligne L2 à l'exception de la solution de bullage qui est composé de deux phases non miscibles : du toluène (phase organique) pour piéger l'iode moléculaire et une solution aqueuse légèrement acidifiée pour piéger les autres espèces d'iode sous forme gaz (en particulier HI).
L4	- L'objectif de la ligne L4 est similaire à celui de la ligne L3.	Vanne + Bulleurs sélectifs + Filtre aérosol	- Le filtre aérosol est placé après les bulleurs sélectifs, ce qui permet de limiter les interactions des espèces gazeuses de l'iode sur les aérosols (retour d'expérience du laboratoire).

**Tableau 1.1-1 : Configuration et fonction des différentes lignes de prélèvement**

<sup>2</sup> Les frittés sont schématisés par un carré noir dans les bulleurs en question sur la figure 1.1-1.

L'objectif de la ligne L1 était de contrôler les débits d'arrivée des éléments en début et en fin d'essai en réalisant des prélèvements réguliers dans les bulleurs. Malheureusement, de nombreux aérosols sont générés rendant le piégeage dans les bulleurs peu efficace. En effet, on retrouve de la matière sur le filtre placé en aval de la ligne L1. Le filtre n'étant analysé qu'en fin d'essai, les prélèvements dans les bulleurs ne sont pas représentatifs des débits d'injection.

### 1.1.3 COLLECTE DES AEROSOLS & DES GAZ

Trois dispositifs de collecte des aérosols et des gaz ont été utilisés :

- des filtres membranes permettant de collecter les aérosols ;
- des lames de quartz pour identifier les condensats et les dépôts d'aérosols placés le long du tube en alumine ;
- des pièges liquides (bulleurs) permettant de piéger les phases gaz et aérosols.

Les caractéristiques de chacun de ces dispositifs sont détaillées dans le paragraphe suivant.

#### Filtres membranes

Le média utilisé pour les filtres membranes a été sélectionné selon les critères suivants :

- Efficacité de collecte appropriée au domaine de dimensions des particules d'aérosol à échantillonner ( $< 1 \mu\text{m}$ ) ;
- Perte de charge adaptée au débit du fluide vecteur à prélever ;
- Non réactivité chimique du support avec les gaz ou les particules d'aérosols ;
- Compatibilité du média avec les conditions de prélèvement (température, pression) et les méthodes d'analyses utilisées.

Lors de ces essais, des filtres en fibres de quartz (porosité  $0,3 \mu\text{m}$ ) ont été utilisés car ils ont l'avantage de permettre des prélèvements à haute température et sous vapeur d'eau. Le quartz est chimiquement inerte dans nos conditions de prélèvement vis-à-vis des espèces des systèmes {I, Cs, Mo, O, H} et {I, Cs, B, O, H} étudiés. De plus, il est compatible avec la plupart des techniques d'analyse qui seront utilisées pour la caractérisation des aérosols [1].

Les caractéristiques des filtres en fibre de quartz FisherBrand utilisés pour les essais sont répertoriées dans le *Tableau 1.1-2*. La porosité du filtre a été choisie pour avoir une efficacité de collecte des aérosols importante dans la gamme granulométrique de  $0,1$  à  $1 \mu\text{m}$ .

Caractéristique	Dimension
Diamètre	47 mm
Porosité	$0,3 \mu\text{m}$
Epaisseur	0,26 mm

*Tableau 1.1-2: Caractéristiques du filtre de quartz (FisherBrand - W5683N)*

Les filtres sont supportés par des porte-filtres en acier Inox 316 (Sartorius Stedim). Une grille de support également en acier sert d'écran de contre-pression.

## Lames de quartz

Des lames de quartz<sup>c</sup> amorphe ont été placées dans le tube en alumine afin de collecter les espèces gazeuses se condensant à haute température entre 1050°C et 200°C. Ces lames ont été disposées dans le tube à partir des données issues de la cartographie thermique. Deux lames ont été placées de manière à correspondre à des températures du fluide comprises entre 1050°C et 600°C (Figure 1.1-3). Lors de l'étude du système {Cs, I, B, O, H}, une lame supplémentaire a été placée vers 200°C, température correspondant à la température de condensation de (HBO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Après chaque essai, et refroidissement total du système, les lames sont extraites du four puis analysées par microscopie électronique et spectrométrie Raman afin de déterminer la composition des condensats et/ou des particules.

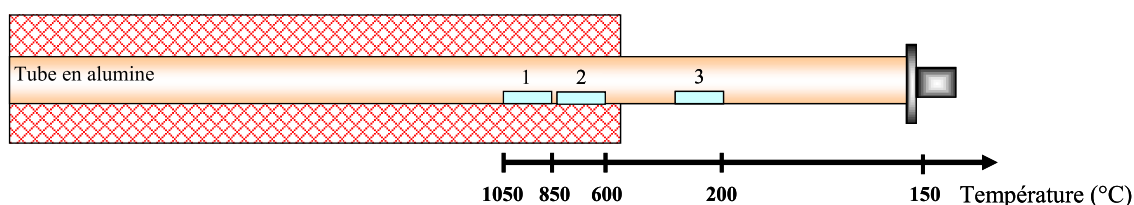


Figure 1.1-3 : Positionnement et température des lames de quartz dans le tube en alumine, en aval du four en fonction de la température de paroi

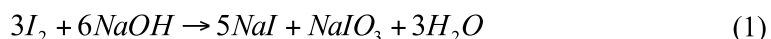
## Pièges liquides

Les deux principales espèces gazeuses de l'iode attendues en sortie du dispositif (i.e. à 150°C) sont l'iode moléculaire I<sub>2</sub> et l'iodure d'hydrogène HI. L'acide borique peut également être présent en solution aqueuse. Par ailleurs, il a été vérifié que l'ajout d'acide borique dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium n'affecte pas la composition de l'iode [2]. Deux types de bulleurs ont été utilisés :

- Des bulleurs contenant une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 M qui permet le piégeage de toutes les espèces gazeuses de l'iode mais ne permet pas de différencier I<sub>2</sub> de HI. Les bulleurs contenant cette solution sont par la suite désignés sous l'appellation « bulleurs soude » ;
- Des bulleurs contenant un mélange solution organique (toluène) / solution aqueuse qui permet de séparer l'iode moléculaire I<sub>2</sub> des autres espèces iodées solubles en solution aqueuse. Les bulleurs contenant ces solutions sont par la suite désignés sous l'appellation « bulleurs sélectifs ».

### ➤ Piégeage des espèces iodées sous forme gaz dans les solutions de soude

L'hydroxyde de sodium NaOH 0,1 M a été choisi pour piéger tous les composés volatils de l'iode, notamment I<sub>2</sub> et HI. En milieu basique (pH > 8), l'iode moléculaire I<sub>2</sub> (0) se dismute de façon totale et rapide en iodure I<sup>-</sup> (-I) et iodate IO<sub>3</sub><sup>-</sup> (+VI) (équation (1))[3].



La réaction entre l'iodure d'hydrogène (HI) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) est une réaction acido-basique entre un acide fort (HI) et une base forte (NaOH). La constante d'équilibre de la réaction

<sup>c</sup> Marque : Vitreosil®, dimensions : 7,7 x 25 x 1 mm, fournisseur : Agar Scientific

(équation (2)) est supérieure à  $10^{14}$ . La réaction est donc quasi-totale et sa cinétique est limitée par la diffusion du gaz HI à l'interface gaz/liquide.



➤ **Piégeage des espèces iodées sous forme gaz dans les bulleurs sélectifs**

Chaque bulleur sélectif contient une solution organique à savoir du toluène et une solution aqueuse<sup>d</sup>. Le principe de séparation entre l'iode moléculaire  $I_2$  et l'iodure d'hydrogène HI choisi est basé sur la faible solubilité de l'iode moléculaire dans l'eau (0,029 g dans 100 g d'eau à 20°C [4]) alors que l'iodure d'hydrogène est très soluble en phase aqueuse (57 g dans 100 g d'eau à 20°C) [5] soit un rapport de solubilité dans l'eau de HI par rapport à  $I_2$  de 3900 en moles.

La molécule  $I_2$  non polaire est fortement soluble dans les solvants organiques apolaires (chloroforme, hexane, toluène...) qui sont donc parfaitement adaptés pour cette séparation. Le toluène a été retenu comme phase organique du fait de son point d'ébullition relativement élevé (110°C) et donc de sa volatilisation modérée sous le flux de gaz porteur transitant dans les lignes de prélèvements [6]. Les bulleurs sélectifs sont refroidis à 3°C pour limiter la vaporisation du toluène.

En phase organique : toluène

- La très forte affinité de l'iode moléculaire pour le toluène s'explique par la formation d'un complexe  $I_2$ -toluène [7] entre ces deux espèces apolaires qui stabilise l'iode moléculaire. La solubilité de l'iode moléculaire dans le toluène est de 15 g dans 100 g de toluène à 20°C [8].
- De part ses propriétés (composé polaire soluble en solution aqueuse), l'iodure d'hydrogène ne se solubilise pas dans le solvant organique apolaire (i.e. toluène).

La quantité d'iode mesurée dans la phase organique sera donc essentiellement attribuée à la présence d'iode moléculaire.

En phase aqueuse : eau distillée acidifiée pH 3

- Les réactions de l'iode moléculaire avec l'eau sont possibles. Le *Tableau 1.1-3* présente les réactions et leur constante d'équilibre associée  $K$ . Ces valeurs sont relativement faibles et montrent que ces réactions n'ont lieu que pour des pH élevés correspondant au domaine de stabilité des produits de la réaction. En effet, en milieu acide pour un pH compris entre 1 et 4, le pourcentage de  $I_2$  dismuté est respectivement de 0,03 % et 0,81 % [3]. Dans notre étude, la phase aqueuse est acidifiée<sup>e</sup> à un pH de 3.

Equilibre	K (25°C)	K (100°C)
$I_2 + H_2O \leftrightarrow HOI + I^- + H^+$	$5,0 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-11}$
$3I_2 + 9H_2O \leftrightarrow IO_3^- + 5I^- + 6H_3O^+$	$3,2 \cdot 10^{-49}$	$2 \cdot 10^{-41}$

*Tableau 1.1-3 : Réactions possibles de l'iode moléculaire en solution aqueuse [3]*

<sup>d</sup> La masse volumique du toluène est de 0,867 g/cm<sup>3</sup> à 20°C. Celle de l'eau étant de 1 g/cm<sup>3</sup>, la phase organique sera au-dessus de la phase aqueuse. On notera que la solubilité du toluène dans l'eau (20°C) est de 0,5 g/l.

<sup>e</sup> L'acide nitrique HNO<sub>3</sub> a été utilisé pour l'acidification.

En choisissant un bulleur sélectif dans lequel sont introduits du toluène et de l'eau acidifiée (pH 3), la majeure partie de l'iode moléculaire sera donc retenue par le toluène.

- L'iodure d'hydrogène a une forte solubilité en phase aqueuse. La mise en solution de l'iodure d'hydrogène dans l'eau se fait selon la réaction (3), dont la constante d'équilibre  $K$  vaut  $10^{10}$  à  $20^\circ\text{C}$  [4].



La quantité d'iode mesurée dans la phase aqueuse sera donc essentiellement attribuée à toutes les espèces gazeuses polaires contenant de l'iode (HI, HIO). Bien que l'iode moléculaire soit majoritairement piégé dans la phase organique, il faut noter que sa solubilité augmente en présence d'ions iodures  $I^-$  en solution aqueuse<sup>f</sup> conduisant à la formation d'ions triiodure  $I_3^-$  (Tableau 1.1-4).

Equilibre	K (25°C)	K (100°C)
$I_2 + I^- \leftrightarrow I_3^-$	741	81

Tableau 1.1-4 : Réaction de l'iode moléculaire en environnement iodure [3]

La réaction est rapide ( $k = 6,2 \cdot 10^9$  L/mol/s à  $25^\circ\text{C}$ ) [3] et favorable dans le sens direct de la formation de  $I_3^-$ . En présence d'iodure d'hydrogène (et/ou d'iodure de césium lorsque aucun filtre n'est placé en amont des bulleurs) une fraction d'iode moléculaire peut passer en phase aqueuse et la concentration déterminée en phase organique sera alors légèrement sous-estimée. La Figure 1.1-4 résume l'ensemble des espèces iodées que l'on peut trouver dans la ligne 3 et les réactions chimiques associées. Pour la ligne 4, l'absence de filtre permet en plus, la mise en solution d'iodure de césium. Plusieurs analyses ont été systématiquement effectuées :

- l'iode moléculaire sera piégé dans la phase organique. La phase organique sera analysée par spectrométrie UV-visible ;
- l'analyse par spectrométrie de masse (ICP-MS) fournira une analyse élémentaire de la quantité d'iode total en solution aqueuse et retenu sur les filtres sous forme solide (CsI) (détermination après lixiviation des filtres).

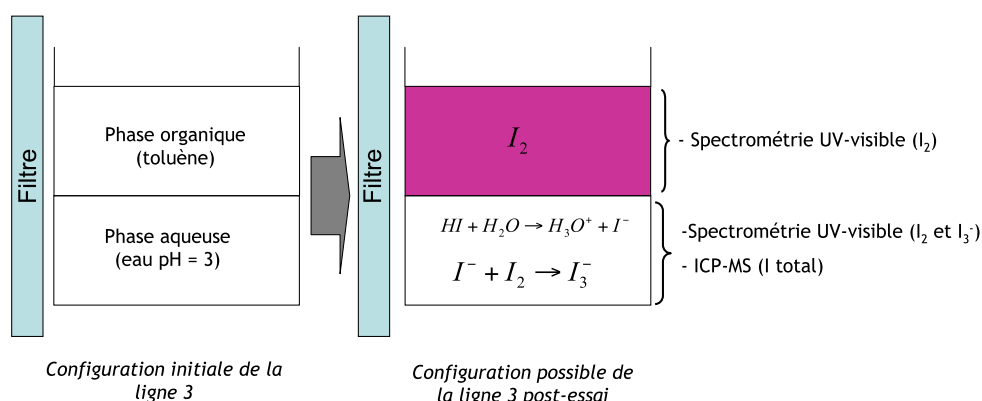


Figure 1.1-4 : Schéma présentant l'ensemble des espèces iodées que l'on peut trouver en solution dans les bulleurs sélectifs de la ligne 3 avec filtre en amont des bulleurs et analyses associées

<sup>f</sup> Les ions iodures proviennent de la mise en solution d'iodure d'hydrogène et des aérosols à base d'iode (essentiellement CsI).

## 1.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES ET PARAMETRES DE L'ETUDE

Les essais sont réalisés dans des conditions thermohydrauliques proches de celles rencontrées dans les conditions d'un accident grave de réacteur [9]. Certains paramètres sont identiques, à savoir :

- la pression totale dans le système ;
- le profil de température le long du tube.

Les autres paramètres ont été modifiés selon le système étudié ( $\{Cs, I, Mo, O, H\}$  ou  $\{Cs, I, B, O, H\}$ ). Ces paramètres sont :

- le débit et composition du gaz porteur ;
- la concentration des réactifs ;
- le temps de séjour des réactifs.

### 1.2.1 PRESSION TOTALE DANS LE BANC

En raison des contraintes expérimentales, la pression totale du dispositif est fixée à 1 bar. Lors d'un accident d'un réacteur à eau pressurisée, la pression peut atteindre 2 bar en cas de brèche importante [9].

### 1.2.2 PROFIL DE TEMPÉRATURE

La température ainsi que le profil de température (celle du fluide et des parois internes du tube alumine) vont avoir une grande influence sur les phénomènes physico-chimiques. La connaissance des températures dans le tube est également cruciale pour le positionnement des creusets dans lesquels les réactifs sont vaporisés, permettant ainsi d'établir les rapports de concentration souhaités. Une cartographie thermique (fluide et parois externes) a donc été réalisée.

Les températures des parois internes du tube alumine ne peuvent pas être déterminées directement avec la configuration actuelle du banc. La détermination a donc été faite en mesurant la température à différents points sur la paroi externe du tube  $T_{externe}(x_i)$  et celle du fluide, notée  $T_{fluide}(x_i)$ . Six thermocouples ont été attachés au tube par des ligaments métalliques et fixés par de la ciment céramique *Cotronics Resbond 908* pour la détermination de la température de paroi externe. Pour la mesure de la température du fluide, un thermocouple a été fixé à un creuset en alumine par la même ciment céramique afin de s'assurer que l'extrémité du thermocouple correspondant à la soudure chaude ne touche pas les parois du tube alumine et reste dans le flux. Le thermocouple est ainsi décalé radialement de 1 cm de l'axe central du tube. Il a été déplacé le long du tube par pas de 1 cm.

Les profils de température du fluide, de la paroi externe située en amont et en aval du tube sont présentés sur la *Figure 1.2-1*. Les gradients de température sont importants dans la zone amont de la partie haute température, en particulier entre 30 et 40 cm, où la température évolue à raison de  $80,5^\circ\text{C}/\text{cm}$ . Cette région correspond à la zone de positionnement des creusets. Le positionnement des creusets a donc nécessité de nombreux tests préalables pour déterminer leur position optimale permettant d'obtenir les concentrations en réactifs souhaitées et reproductibles.

Les gradients de température sont également importants dans la zone 60 - 80 cm. Un faible écart de température entre la paroi externe et le fluide est noté.

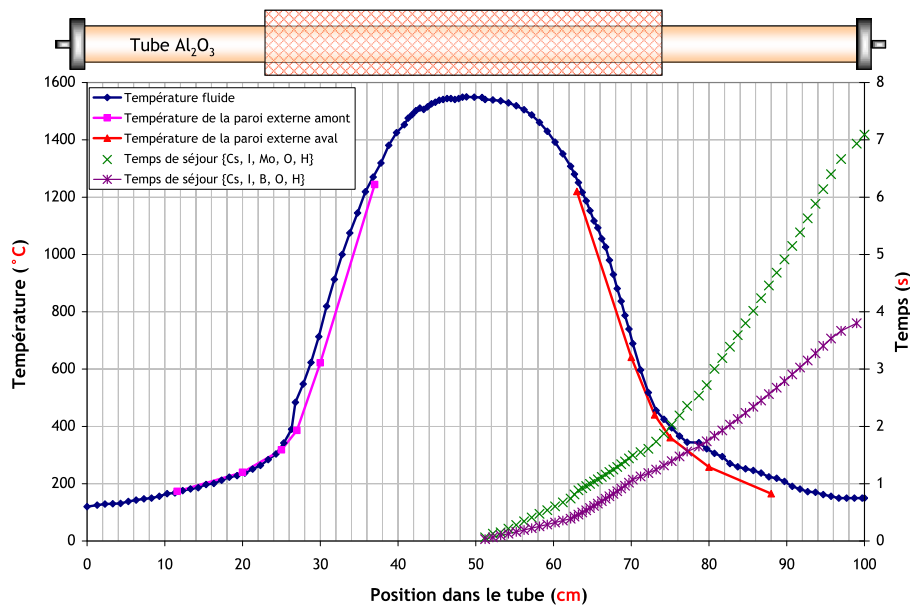


Figure 1.2-1 : Profil thermique mesurée du fluide et des parois externes dans le tube alumine et temps de séjour associés.

### 1.2.3 DEBIT ET COMPOSITION DU GAZ PORTEUR

Le gaz porteur est toujours composé à 80 % en volume de vapeur d'eau et à 20 % en volume d'argon. Il s'agit d'un cas particulier se produisant lors de l'accident de fusion de cœur. La vapeur d'eau peut être présente dans le circuit primaire en proportions importantes (> 70 %) [10].

Cependant, le débit varie selon le système étudié. Pour le système {Cs, I, Mo, O, H}, le débit de gaz porteur Ar/H<sub>2</sub>O total à 1560 °C est de 0,116 l/s. Le débit de vapeur d'eau étant de 40 g/h et celui d'argon de 0,2 NL/min. Pour le système {Cs, I, B, O, H}, le débit de gaz porteur Ar/H<sub>2</sub>O total à 1560 °C est de 0,232 l/s. Le débit de vapeur d'eau dans la zone haute température étant de 80 g/h et celui d'argon de 0,4 NL/min. Ce changement s'explique par l'injection d'acide borique sous vapeur d'eau. En effet, ce mode d'injection induit un ajout de gaz porteur dans la zone haute température.

Dans les conditions expérimentales le nombre de Reynolds  $R_e$  était inférieur à 100. Il est de 400 dans la zone située entre la bride et les filtres. Le régime d'écoulement au sein du dispositif expérimental peut donc être considéré comme laminaire lors des essais.

### 1.2.4 CONCENTRATION DES REACTIFS ET RAPPORTS MOLAIRES ENTRE ELEMENTS

Le dispositif d'essai doit permettre de générer des concentrations en iode, césium, molybdène et bore qui sont dans les gammes attendues dans le circuit primaire de refroidissement en condition accidentelle. Elles ont été établies par Cantrel [11] :

- Iode :  $3 \cdot 10^{-8} < [I] < 5 \cdot 10^{-5}$  mol/l
- Césium :  $4 \cdot 10^{-7} < [C] < 6 \cdot 10^{-4}$  mol/l
- Molybdène :  $3 \cdot 10^{-7} < [Mo] < 8 \cdot 10^{-4}$  mol/l
- Bore :  $8 \cdot 10^{-7} < [B] < 3 \cdot 10^{-3}$  mol/l

Les concentrations élémentaires visées, dans cette étude, en iode, césium et molybdène sont de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l à 1600 °C pour les essais réalisés. Pour évaluer la température de

positionnement des creusets dans la veine fluide du banc en vue d'obtenir la valeur de concentration souhaitée, des calculs à l'équilibre thermodynamique ont été réalisés, lors d'une étude antérieure [1]. Les concentrations élémentaires en bore sont de l'ordre de  $4.10^{-6}$  mol/l. Les incertitudes sur le calcul de ces concentrations et rapports varient entre 6 % et 10 % et sont présentées en annexe B.9.

Le rapport de concentration Mo/Cs calculé au niveau de la zone de mélange, i.e. au niveau de la zone haute température (1560°C), varie entre 0,03 et 6 dans notre étude. Dans le cas d'un accident de fusion de cœur, ce rapport varie en fonction des cinétiques de relâchement comme présenté dans le chapitre I. En effet, le rapport global en fin de relâchement est considéré comme variant de 3 à 4. Le rapport de concentration B/Cs a été étudié pour 15 et 90. L'iode et le césium sont introduits sous forme d'iodure de césium CsI lors des essais, soit un rapport Cs/I= 1. La stœchiométrie Cs/I=1 de CsI n'est pas représentative des quantités totales de césium et d'iode estimées dans le bilan des produits de fission d'un réacteur (Cs/I ~ 9). L'injection de CsI a été imposée par le dispositif expérimental (facilité d'injection par rapport à deux générateurs séparés de césium et d'iode) mais également par la volonté de favoriser la formation d'iode gazeux lors de l'injection de molybdène ou de bore dans le système {Cs, I, O, H} [12]. Le rapport I/H<sub>2</sub>O dans le dispositif est de l'ordre de  $10^{-4}$ , il est compris dans la gamme attendue en conditions accidentelles ( $2.10^{-7} < I/H_2O < 2,5.10^{-2}$  [12]).

### 1.2.5 TEMPS DE SÉJOUR

Le temps de séjour moyen correspond au temps nécessaire au fluide pour circuler dans la zone de transport (zone comprise entre 1560°C et 150°C). Par analogie à un réacteur à eau pressurisée en condition accidentelle, il représente le temps de parcours de la sortie du cœur du réacteur vers la brèche du circuit primaire. La gamme de temps de séjour observée lors des accidents varie entre 1 et 100 s [11]. Le fort gradient de température existant entre la zone d'injection des réactifs (1550°C) et la bride de sortie (150°C) contribue à un temps de séjour des espèces court. Dans le banc, deux temps de séjour peuvent être distingués :

- Le premier temps de séjour correspond au temps de transit du fluide entre le point le plus chaud du banc (à savoir 1560°C) et le premier point à 150°C qui correspond à la sortie du tube en alumine. Ce temps de séjour peut être calculé pour le banc expérimental selon équation (4).

$$t_s = \frac{P.S}{R.\dot{n}} \int \frac{dx}{T} \quad (4)$$

Dans cette équation,  $P$  est la pression totale (Pa)<sup>§</sup>,  $S$  est la section du tube (m<sup>2</sup>),  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314$  J/K),  $\dot{n}$  est le débit molaire du fluide porteur (mol/s),  $T$  est la température (K) et  $dx$  est le pas entre deux mesures de températures (m). Il est de l'ordre de 6 à 7 secondes pour l'étude du système {Cs, I, Mo, O, H} et de 3 à 4 secondes pour l'étude du système {Cs, I, B, O, H} puisque le débit du gaz porteur a été augmenté.

- Le deuxième temps de séjour correspond au temps de transit isotherme des espèces depuis la bride de sortie jusqu'aux systèmes de piégeage (filtre et bulleurs) à la température de 150°C.

<sup>§</sup> La pression totale est supposée constante le long du tube.



Ce temps est calculé à l'aide de l'équation (5) donnant la vitesse du fluide dans le tube et en connaissant la distance qui est d'environ 0,5 m pour le banc expérimental.

$$v = \frac{Q_v}{S} = \frac{4Q_v}{\pi d^2} \quad (5)$$

Avec  $Q_v$  le débit du fluide en  $\text{m}^3/\text{s}$ ,  $S$  la section du tube en  $\text{m}^2$ ,  $d$  le diamètre du tube. Sachant que le diamètre interne du tube en PFA est de  $5,6 \cdot 10^{-3}$  m, la vitesse d'écoulement du fluide dans ce tube est de 0,674 m/s. Le temps calculé est d'environ 0,6 secondes dans l'étude du système {Cs, I, Mo, O, H} et de 0,3 secondes dans l'étude du système {Cs, I, B, O, H} et est négligeable devant le premier temps de séjour  $t_s$ .

### 1.3 DEROULEMENT D'UN ESSAI TYPE

Quel que soit le système considéré, le déroulement d'un essai est le même. Il consiste en cinq étapes :

- 1) la première étape correspond au conditionnement thermohydraulique de la boucle ;
- 2) lors de la deuxième étape, les réactifs sont injectés dans la zone haute température soit par déplacement du berceau hémicylindrique supportant les creusets de réactifs de telle sorte que les réactifs soient positionnés à la température de vaporisation souhaitée, soit par ouverture de la vanne du générateur de vapeur d'eau borée. Pendant environ 45 minutes correspondant au temps de stabilisation du dispositif, le fluide est dirigé en sortie vers la ligne by-pass ;
- 3) la troisième étape est celle du prélèvement successif des espèces gazeuses et des aérosols formés dans les différentes lignes de L1 à L4 ;
- 4) la quatrième étape de l'essai correspond à l'arrêt de l'injection des réactifs et au refroidissement du banc sous gaz neutre. Le fluide est dirigé en sortie vers la ligne by-pass ;
- 5) la dernière étape consiste au démontage du banc, à une lixiviation de l'ensemble des éléments et à l'analyse des solides et des solutions par diverses techniques présentées dans le paragraphe suivant.

La chronologie du déroulement d'un essai est résumée dans le *Tableau 1.3-1*.

Phase essai	Conditionnement thermohydraulique		Injection des réactifs		Prélèvements					Fin de vaporisation & refroidissement
	Stabilisation en température	Injection de la vapeur d'eau	Déplacement du berceau ou ouverture vanne vapeur H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Stabilisation	L1	L2	L3	L4	L1	
Ligne utilisée	Ligne by-pass	Ligne by-pass	Ligne by-pass	Ligne by-pass	L1	L2	L3	L4	L1	Ligne by-pass
Durée estimative	1h30	1h10	12min ou 15min	45min	10min	15min	15min	15min	10min	5h
Générateur de vapeur d'eau	Consigne 150°C	Maintien à 150°C	Maintien à 150°C		Maintien à 150°C					20°C
Ligne principale (Consigne four & gaz porteur)	1560°C à 10°C/min Gaz porteur: Ar 0,2NL/min	Maintien 1560°C Gaz porteur: Ar 0,2NL/min et H <sub>2</sub> O 40 g/h	Maintien 1560°C Gaz porteur Ar 0,2 NL/min et H <sub>2</sub> O 40 g/h		Maintien 1560°C Gaz porteur Ar 0,2 NL/min et H <sub>2</sub> O 40 g/h					20°C à 10°C/min Gaz porteur: Ar 0,2 NL/min
Lignes aval (Consigne chauffants STL & manchettes chauffantes)	150°C Prélèvements dans Bbp1 et Bbp2 toutes les 30min	Maintien 150°C Prélèvements dans Bbp1 et Bbp2 à la fin des 1h10	Maintien 150°C Prélèvements dans Bbp1 et Bbp2 avant déplacement. Déplacement du berceau de 1cm toutes les 2min	Prélèvements dans Bbp1 et Bbp2 toutes les 15min	Prélèvements dans B1 et B2 toutes les 2min	Prélèvements dans B3 et B4 réguliers (t = 0, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 et 15 min)	Mesures finales: quantités piégées dans les phases organique et aqueuse	Prélèvements dans B1 et B2 toutes les 2min	Retrait du berceau de 2cm toutes les 2min Prélèvements dans Bbp1 et Bbp2 Séchage successif des filtres	

Tableau 1.3-1 : Chronologie de l'essai

### Conditionnement thermohydraulique du banc

Avant démarrage de l'essai, un premier prélèvement de la solution dans les bulleurs de toutes les lignes est effectué. L'analyse des éléments (I, Cs, Mo, B) contenus dans ces solutions donne une information sur le « blanc » de chaque bulleur. Le banc est ensuite balayé par de l'argon avec un débit fixé à 0,2 NL/min. En sortie, le gaz est dirigé vers la ligne by-pass.

La température de consigne du four haute température est fixée à 1560°C. Les températures de consigne régulant les chauffants souples *Stretch-To-Length* (STL)<sup>h</sup> et les manchettes chauffantes *Isopad Heating Jacket*<sup>i</sup> entourant le tube en alumine et les chauffants le long des lignes de prélèvement sont fixés à 150°C.

L'étape de conditionnement thermohydraulique se décompose en deux temps. Dans un premier temps, la température des manchettes et chauffants STL est stabilisée à 150°C. Des prélèvements dans les bulleurs Bbp1 et Bbp2 sont alors effectués toutes les 30 minutes. Les analyses élémentaires de ces prélèvements permettront de détecter le dégagement éventuel d'éléments issus d'un essai précédent. Ensuite, la vapeur d'eau est injectée dans le circuit<sup>j</sup>. Dans un second temps, le mélange H<sub>2</sub>O/Ar est injecté dans le circuit : 20 g/h sont d'abord envoyés dans le banc, pendant deux minutes, avant de fixer le débit de vapeur d'eau à 40 g/h. Une fois le débit stabilisé, un nouveau prélèvement est effectué dans les bulleurs Bbp1 et Bbp2.

### Injection des réactifs

Cette étape débute lorsque la température du four est stabilisée à 1560°C. Selon le système étudié, deux voies techniques d'injection des réactifs ont été utilisées :

- pour le système {Cs, I, Mo, O, H}, les deux réactifs (Csl et MoO<sub>3</sub>) sont injectés par vaporisation de poudres placées dans des creusets. Avant le déplacement du berceau supportant les creusets, un prélèvement dans les bulleurs Bbp1 et Bbp2 est effectué. Le berceau est ensuite décalé vers l'aval du tube sur 6 cm, par pas de 1 cm avec un temps de stabilisation de deux minutes à chaque pas. Lors du positionnement du berceau, la température des creusets varie entre 240°C (position initiale) et 1050°C. Une fois le berceau placé dans sa position définitive, un nouveau prélèvement est effectué dans les bulleurs by-pass Bbp1 et Bbp2 ;
- pour le système {Cs, I, B, O, H}, les deux réactifs (Csl et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) sont injectés de manières différentes. Csl est injecté par vaporisation du solide placé dans un creuset selon la même procédure choisie pour le système précédent. Parallèlement, l'acide borique H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> est généré directement dans la zone haute température à partir d'un générateur<sup>k</sup>, dont le descriptif est donné en annexe n° 2 (B.1).

Le temps de stabilisation du système a été fixé à 45 minutes, période durant laquelle des prélèvements sont effectués toutes les 15 minutes dans les bulleurs by-pass Bbp1 et Bbp2 afin d'évaluer les quantités totales des éléments transportés en sortie de ligne.

<sup>h</sup> Fournisseur : Watlow ; puissance : 35 W ; température maximale : 200°C.

<sup>i</sup> Fournisseur : Tyco Thermal Control; puissance : 80 W ; température maximale : 450°C.

<sup>j</sup> La température au sein du four est à ce moment de l'ordre de 900°C

<sup>k</sup> L'acide borique et l'argon sont injectés dans le four sous forme de nébulisât par l'intermédiaire d'une buse d'injection.

#### Prélèvements sur les lignes L1 à L4

La durée moyenne de prélèvement sur chaque ligne est de 15 minutes. Des prélèvements de la solution des bulleurs de soude sont effectués à intervalle de temps régulier dans les deux bulleurs placés en série de la ligne 2. La configuration présentant deux bulleurs en série permet de mesurer l'efficacité de piégeage des espèces au cours de l'essai. En revanche, aucun prélèvement en fonction du temps n'est réalisé dans les bulleurs sélectifs (lignes L3 et L4) car ces bulleurs sont composés de deux phases (aqueuse et organique) qui sont mélangées lors du bullage.

#### Fin de vaporisation, refroidissement du système

A la fin de la séquence de prélèvement sur les lignes L1 à L4, le fluide est dirigé vers la ligne by-pass. Pendant cette phase :

- la température de consigne du four est réglée à 20°C (la rampe de descente en température du four est de 10°C/min) ;
- l'injection des réactifs est stoppée : le berceau hémicylindrique est déplacé vers sa position initiale, avec un pas de 2 cm, et 2 minutes de stabilisation à chaque pas. Pour le calcul des masses vaporisées, il a été considéré que la vaporisation s'arrête dès que le berceau est placé à sa position d'origine. Dans le cas de l'étude du système {Cs, I, B, O, H}, le débit de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> est arrêté ;
- l'injection de vapeur d'eau est stoppée.

Une fois l'arrêt d'injection d'eau, un prélèvement de solution dans les bulleurs Bbp1 et Bbp2 est effectué. Le système est ensuite totalement séché par un balayage d'argon, dont le débit est gardé constant à 0,2 NL/min.

L'écoulement se fait pendant 30 minutes vers la ligne by-pass avant que les autres vannes soient successivement ouvertes, durant 10 minutes, puis fermées. Cette étape permet un séchage successif des filtres. Puis la ligne by-pass est maintenue sous argon, jusqu'à ce que la température du four atteigne 400°C. A cet instant, le flux d'argon est stoppé. Un ultime prélèvement est réalisé dans chacun des bulleurs le lendemain de l'essai, afin d'évaluer si des espèces gazeuses et/ou condensées se sont désorbées des frittés des bulleurs. .

#### Nettoyage de l'ensemble du système pour le bilan élémentaire quantitatif

Afin de réaliser un bilan élémentaire quantitatif complet pour chaque essai, l'ensemble du système est nettoyé<sup>1</sup>, les solutions des lixiviations ainsi collectées sont ensuite analysées.

La lixiviation du tube en alumine est effectuée à l'aide d'un dispositif spécifique qui comprend une structure de support du tube, une pompe péristaltique, un circuit de rinçage et un système de chauffe. Chaque tube a été rincé trois fois successivement par une solution de soude 0,1 mol/l, puis une fois par une solution d'eau, circulant à travers le circuit via une pompe péristaltique avec une vitesse de 1 l/min. La partie aval du tube est chauffée par des chauffants souples STL régulés à 150°C

---

<sup>1</sup> Il a été considéré que les quantités déposées sur les lames de quartz ne sont pas prises en compte lors de la lixiviation du banc et sont négligeables par rapport aux quantités déposées dans le tube. En effet, la surface des lames est de 2 \* 2 cm<sup>2</sup> alors que la surface de la zone haute température à la sortie du tube en alumine est de 470 cm<sup>2</sup>.

afin de favoriser la dissolution des espèces dans la soude. Chaque solution circule dans le banc durant 1h30. Les solutions de lixiviation sont ensuite analysées.

Le reste du banc est « découpé » en plusieurs zones et chacune des zones a été rincée par de la soude 0,1 mol/l. La Figure 1.3-1 présente un « découpage type ».

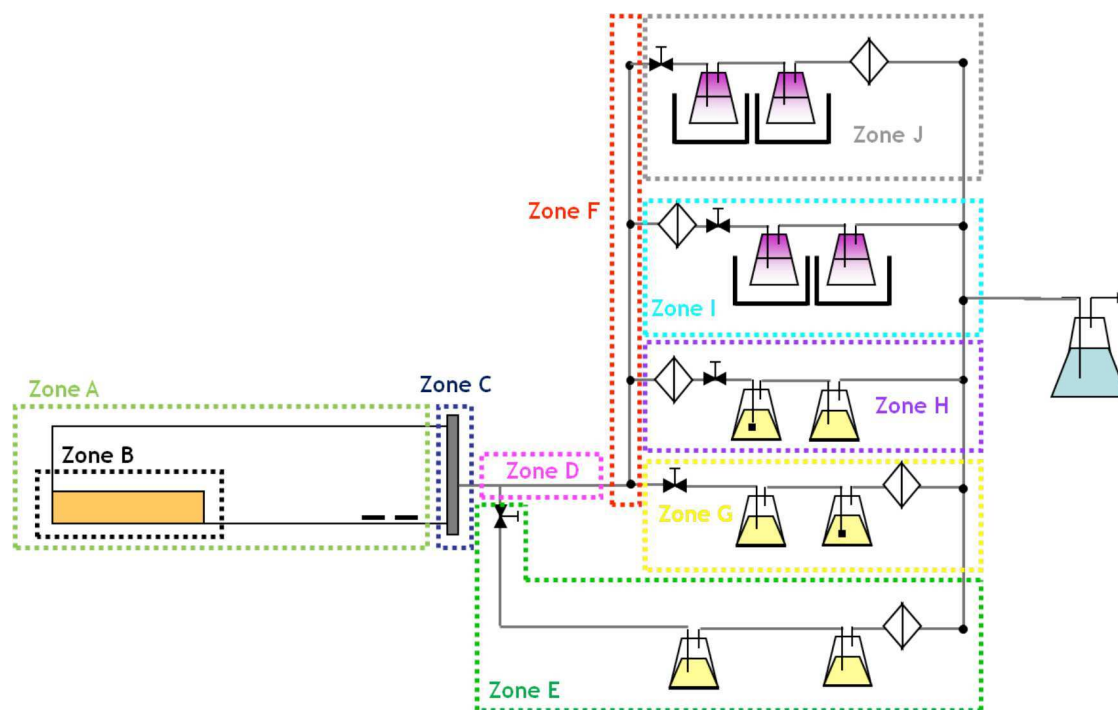


Figure 1.3-1 : Découpage du système suivi pour le rinçage

#### Analyse des espèces chimiques générées

Les analyses des espèces chimiques générées ou produites sous forme solide ou gazeuse dans le dispositif expérimental ont nécessité l'utilisation de différentes techniques complémentaires. L'analyse des éléments en solution a été réalisée par :

- Spectrométrie de masse (ICP-MS) pour la détermination des quantités élémentaires dans les solutions aqueuses ;
- Spectrométrie UV-visible pour quantifier l'iode moléculaire  $I_2$  et les ions triiodures  $I_3^-$  dans les bulleurs sélectifs ;

Les aérosols et les phases condensées collectés sur les filtres et les lames de quartz ont été analysés par :

- Microspectrométrie Raman pour déterminer la composition moléculaire ;
- Microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) couplée à un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) pour l'analyse élémentaire et la détermination des morphologies des particules ;

- Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) pour déterminer le degré d'oxydation du molybdène dans les aérosols formés mais également de connaître l'environnement chimique du césium et de l'iode.

Toutes ces méthodes et leurs performances sont décrites dans l'annexe n°2 (B.2 à B.6) ainsi que les paramètres d'utilisation mis en œuvre lors de ce travail.

## 2 CALCULS DES CONCENTRATIONS ET BILANS DE MASSE

### 2.1 EVALUATION DES RAPPORTS DE CONCENTRATION DES ELEMENTS DANS LA ZONE HAUTE TEMPERATURE

Le rapport de concentration des éléments injectés dans la zone haute température doit être vérifié en fin d'essai. Deux méthodes de calcul sont utilisées : méthodes  $N_{pesée}$  et  $N_{lixiviation}$  décrites ci-après. La Figure 2.1-1 schématise la zone haute température.

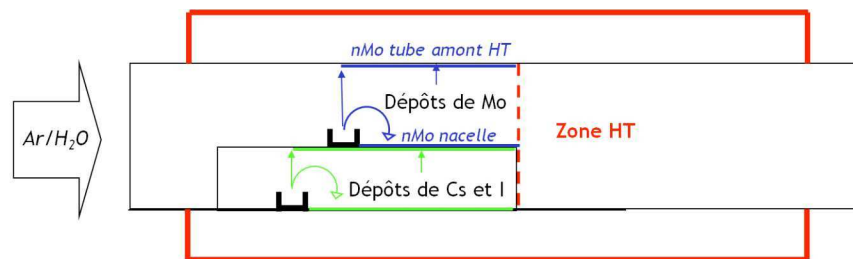


Figure 2.1-1 : Schématisation de la zone haute température située en aval du berceau supportant les réactifs

- 1) La méthode appelée  $N_{pesée}$  consiste à soustraire la quantité de matière présente sur le berceau hémicylindrique supportant les creusets à la quantité vaporisée déterminée par perte de masse des creusets (équation (6));

$$N_{pesée} = \frac{m_{pré} - m_{post}}{M} - n_{berceau} \quad (6)$$

Avec :

$N_{pesée}$  le nombre de moles de chaque composé CsI ou  $MoO_3$  calculé dans la zone haute température par perte de masse des creusets,

$m_{pré}$  la masse de la poudre avant l'essai,

$m_{post}$  la masse de la poudre après l'essai,

$M$  la masse molaire du composé (CsI ou  $MoO_3$ ),

$n_{berceau}$  le nombre de moles de chaque élément déposé sur la nacelle.  $n_{berceau}$  est obtenu après lixiviation du berceau et analyse de la solution de nettoyage.

L'acide borique n'est pas vaporisé à partir de poudre dans un creuset mais à partir d'un générateur d'acide borique externe. Le calcul de  $N_{pesée}$  s'effectue par soustraction de la quantité de bore déposé

dans la canule en alumine à la quantité de bore générée. La quantité de bore issue du générateur d'acide borique, durant le temps de l'expérience, est déterminée à partir des prélèvements réguliers effectués dans la ligne by-pass du générateur.

- 2) La méthode dite  $N_{lixiviation}$  somme les différentes quantités d'iode, de césium et de molybdène obtenues par lixiviation de toutes les zones du banc situées en aval de la zone haute température (équation (8)). Les dépôts sur le tube sont eux comptabilisés mais sont présents à la fois en zone amont et aval puisque le tube est nettoyé sur toute la longueur en une seule opération.

$$N_{lixiviation} = n_{tube} + n_{bride} + n_{métal} + n_{nourrice} + n_{L0} + n_{L1} + n_{L2} + n_{L3} + n_{L4}$$

Avec :

$N_{lixiviation}$  le nombre de moles de chaque élément calculé dans la zone haute température par lixiviation,

$n_{tube}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans le tube,

$n_{bride}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans la bride,

$n_{métal}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans la partie métallique située après la bride,

$n_{nourrice}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans la nourrice de distribution,

$n_{L0}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans la ligne L0,

$n_{L1}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans la ligne L1,

$n_{L2}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans la ligne L2,

$n_{L3}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans la ligne L3,

$n_{L4}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans la ligne L4.

Les calculs d'incertitudes associées à la détermination de  $N_{pesée}$  et  $N_{lixiviation}$  sont présentés en annexe n°2 (B.7 et B.8). L'incertitude relative liée à la méthode  $N_{pesée}$  est de 7,6 % alors que celle liée à la méthode  $N_{lixiviation}$  varie entre 6 % et 10 %.

## 2.2 CALCUL DU BILAN DE MASSE ELEMENTAIRE APRES ESSAI

Le bilan de masse permet de comparer les quantités déterminées par perte de masse des creusets aux quantités retrouvées dans l'ensemble du dispositif après lixiviation et analyse. Il est calculé suivant l'équation (8).

$$bilan\_de\_masse = \left( \frac{m_{pré} - m_{post}}{M} - n_{bilan} \right) \times 100 \quad (8)$$

Avec :

$m_{pré}$  la masse de la poudre avant l'essai,

$m_{post}$  la masse de la poudre après l'essai

$M$  la masse molaire de l'élément

$n_{bilan}$  le nombre de moles de chaque élément calculé à partir de l'équation suivante.

$$n_{bilan} = n_{berceau} + n_{tube} + n_{bride} + n_{m\acute{e}tal} + n_{nourrice} + n_{L0} + n_{L1} + n_{L2} + n_{L3} + n_{L4}$$

Avec :

$n_{berceau}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans le berceau,

$n_{tube}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans le tube,

$n_{bride}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans la bride,

$n_{m\acute{e}tal}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans la partie métallique située après la bride,

$n_{nourrice}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans la nourrice de distribution,

$n_{L0}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans la ligne L0,

$n_{L1}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans la ligne L1,

$n_{L2}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans la ligne L2,

$n_{L3}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans la ligne L3,

$n_{L4}$  le nombre de moles de chaque élément déterminé dans la ligne L4.

### 2.3 DETERMINATION DE LA FRACTION D'IODE SOUS FORME GAZEUSE A 150 °C

La quantité d'iode sous forme gazeuse peut s'exprimer de deux manières :

- dans la première, seul l'iode piégé dans les bulleurs est considéré comme iode gazeux. Cette approche ne prend pas en compte les éventuelles interactions de l'iode gazeux avec le filtre ou le porte-filtre métallique. La valeur de l'iode gazeux ainsi calculée est sous estimée ;
- dans la seconde, l'excès d'iode relatif au césium sur le filtre, porte-filtre et tube PFA après filtre, est considéré comme iode gazeux et ajouté à la quantité piégée dans les bulleurs<sup>m</sup>. Ce deuxième calcul représente une valeur maximale.

A partir de ces quantités en iode gazeux, la fraction d'iode gazeux peut être présentée par rapport à deux quantités :

- la proportion d'iode sous forme gazeuse peut être évaluée **par rapport à l'iode total injecté dans la zone haute température** pendant la durée de prélèvement. Deux valeurs sont associées à ce calcul car l'iode total injecté est évalué par les deux méthodes  $N_{pes\acute{e}e}$  et  $N_{lixiviation}$ . L'iode total injecté est égal au débit moyen de Csl évalué dans la zone haute température, multiplié par le temps de prélèvement.

$$\%I(g) / I(HT) = \frac{100 \times n_{iode(gazeux)}}{n_{iode(inject\acute{e} \_ dans \_ zone \_ HT)}} \quad (10)$$

- la proportion d'iode sous forme gazeuse peut être évaluée **par rapport à l'iode piégé dans la ligne de prélèvement** (filtre + bulleurs + lignes PFA + porte-filtre).

<sup>m</sup> L'hypothèse que seule l'espèce Csl existe sous forme condensée à cette température est basée sur des calculs thermodynamiques réalisés avec le logiciel SOPHAEROS. Les espèces composées de molybdène et d'iode (tel Mol<sub>2</sub>) ne sont donc pas prises en compte.



$$\%I(g)/I(\text{ligne}) = \frac{100 \times n_{\text{iode}(\text{gazeux})}}{n_{\text{iode}(\text{piégé\_filtre\_et\_porte-filtre})} + n_{\text{iode}(\text{gazeu}})} \quad (11)$$

Le calcul des incertitudes liées à ces grandeurs est présenté en annexe n°2 (B.9). Dans les deux cas la proportion d'iode gazeux est estimée à 7 % près.

### 3 SYNTHÈSE DU CHAPITRE

Le dispositif expérimental a été mis en œuvre dans l'objectif de travailler dans des conditions représentatives du circuit primaire d'un réacteur en cas d'accident grave et dans l'objectif de pouvoir étudier différents comportements de l'iode à travers :

- l'évolution du rapport Mo/Cs ou B/Cs dans la zone haute température ;
- du temps de séjour court favorable à d'éventuelles limitations cinétiques des réactions ayant lieu pour les systèmes étudiés.

Ce chapitre a permis de décrire tout d'abord, le dispositif expérimental. La collecte des aérosols et des gaz s'effectue séparément. Les aérosols sont retenus sur des filtres chauffés à 150°C alors que les gaz sont piégés dans des bulleux. D'après l'étude bibliographique, les deux gaz iodés principaux attendus à 150°C sont l'iode moléculaire I<sub>2</sub> et l'iodure d'hydrogène HI. L'utilisation de bulleux, appelés sélectifs, permet la séparation de l'iode moléculaire I<sub>2</sub> des espèces iodées solubles en solution aqueuse (i.e. HI).

L'analyse des espèces chimiques et composés condensés générés dans le banc a nécessité l'utilisation de différentes techniques complémentaires :

- la spectrométrie de masse pour les analyses élémentaires quantitatives des espèces chimiques mises en solution ;
- la microscopie électronique à balayage environnementale couplée à un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie pour l'analyse élémentaire et la détermination des morphologies de particules ;
- la spectrométrie UV-Visible pour la détection quantitative de l'iode moléculaire I<sub>2</sub> et des ions triiodures I<sub>3</sub><sup>-</sup>,
- la microspectrométrie Raman pour l'analyse moléculaire des particules ;
- l'XPS pour déterminer la composition de l'iode et du césium et pour connaître le degré d'oxydation du molybdène sur les filtres.

Les paramètres et conditions expérimentales ont été présentés et comparés à ceux relatifs à l'accident grave. Les concentrations des réactifs et rapports molaires sont représentatifs de ceux calculés en conditions accidentelles pour les rapports Mo/Cs, B/Cs et I/H<sub>2</sub>O. En revanche, le rapport Cs/I, imposé à 1, a été choisi en vue de favoriser la formation d'iode gazeux lors de l'injection de molybdène ou de bore. Le profil de température a été défini afin d'avoir un gradient de température

important entre la zone d'injection à 1560°C et le point de sortie du tube (150°C). Point important pour l'interprétation des résultats par la suite, le temps de séjour est différent selon le système étudié. Il est 2 fois plus court lors de l'étude du système {Cs, I, B, O, H} et se rapproche davantage des conditions observées dans le circuit primaire des essais Phébus (environ 2 secondes). Le temps de séjour des espèces a été divisé par deux entre l'étude du système {Cs, I, B, O, H} et du système {Cs, I, Mo, O, H} à cause de l'injection de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> qui a lieu, dans la zone haute température, par le biais d'un gaz porteur composé d'argon et de vapeur d'eau. Cela s'ajoute au gaz porteur nécessaire pour vaporiser la poudre de CsI.

Compte tenu de la configuration du dispositif expérimental, de l'existence de différentes lignes de prélèvement et des différentes techniques d'analyse utilisées, les données visées sont :

- les rapports de concentration des éléments dans la zone haute température ;
- les concentrations élémentaires pour les phases condensées et aérosols ;
- l'identification des composés obtenus dans les condensats et aérosols ;
- la fraction et la composition de l'iode sous forme gazeuse à 150°C.

## Références

- [1] Lacoue-Nègre, M., *Chimie de l'iode dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave - Etude de mélanges CsI/MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau*, in *Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement*. 2010, Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille. p. 251.
- [2] Adachi, M., H. Mitamura, and W. Eguchi, *Partition equilibrium of iodine in aqueous sodium hydroxide solutions containing boric acid*. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1981. **18**(2): p. 125-132.
- [3] Cantrel, L., *Caractérisation de l'acide hypoiodéux. Réactions d'oxydation de l'iode*. 1997, Université de Droit, d'Economie et de Sciences d'Aix-Marseille III. p. 203.
- [4] Weast, R.C. and S.M. Selby, *Handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 48th ed. 1967-1968, Cleveland, Ohio: The Chemical Rubber Co.
- [5] Kracek, F.C., *Solubilities in the system water-iodine to 200°C*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1931. **35**(2): p. 417-422.
- [6] Bouhlassi, Y., *Etude préliminaire de la potentialité d'une méthode de séparation iode gazeux/aérosols par des pièges liquides*. 2010, IRSN: St-Paul-lez-Durance. p. 1-46.
- [7] Benesi, H.A. and J.H. Hildebrand, *A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons*. *Journal of the American Chemical Society*, 1949. **71**(8): p. 2703-2707.
- [8] Jiang, C.Z., F.J. Hsu, and V. Fried, *Solubility of iodine in electron-donating solvents at various temperatures*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1983. **28**(1): p. 75-78.
- [9] IRSN, *Accidents graves des réacteurs à eau de production d'électricité*. 2008. p. 1-53.
- [10] *Rapport scientifique et technique 2008. Les accidents dans les installations nucléaires*. 2009, Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire: St Paul-lez-Durance. p. 91-101.
- [11] Cantrel, L., *Choice of elements and priority of studies in the CHIP experimental programme*. 2008, IRSN/DPAM/SEMIC.
- [12] McFarlane, J., J.C. Wren, and R.J. Lemire, *Chemical speciation of iodine source term to containment* *Nuclear Technology*, 2002. **183**: p. 162-179.

## Chapitre III

# Etude expérimentale du système {Cs, I, Mo, O, H} : vaporisation de CsI et MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau

<b>1</b>	<b>ETUDE D'UN ESSAI TYPE .....</b>	<b>66</b>
1.1	Evaluation des rapports de concentration dans la zone haute température .....	66
1.2	Bilan de matière - Répartition des éléments dans le banc .....	67
1.3	Evolution de la fraction d'iode sous forme gazeuse à 150°C en fonction du temps.....	68
1.4	Caractérisation des phases condensées et aérosols collectés sur les lames et les filtres .	69
1.5	Discussion sur le rapport Mo/Cs dans la zone haute température .....	75
<b>2</b>	<b>INFLUENCE DU RAPPORT Mo/Cs SUR LA PRODUCTION D'IODE GAZ, SA COMPOSITION ET LA COMPOSITION DES AEROSOLS ET PHASES CONDENSEES....</b>	<b>76</b>
2.1	Evaluation des rapports de concentration dans la zone haute température- Conditions expérimentales de chaque essai .....	77
2.2	Bilans de matière - Répartition des éléments dans le banc .....	79
2.3	Détermination de la fraction d'iode sous forme gazeuse à 150°C en fonction du rapport Mo/Cs	80
2.4	Caractérisation des phases condensées et aérosols collectés sur les lames et les filtres .	82
<b>3</b>	<b>SYNTHESE DU CHAPITRE .....</b>	<b>89</b>

## LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1.2-1 : Répartition en % de l'iode, du césium et du molybdène dans les différentes parties composant la ligne de prélèvement. ....</i>	<i>67</i>
<i>Figure 1.3-1 : Evolution de la concentration en iode en fonction du temps en aval d'un filtre de collecte des particules de la ligne 2 .....</i>	<i>68</i>
<i>Figure 1.3-2 : Photographies du bulleur sélectif de référence a) et du bulleur sélectif après 15 minutes de prélèvement dans la ligne 3 b) pour un rapport Mo/Cs <math>\approx</math> 6,18 .....</i>	<i>69</i>
<i>Figure 1.4-1 : Image de microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) représentative des premiers condensats observés sur la lame de quartz n°1 pour une température d'environ 1000°C .....</i>	<i>70</i>
<i>Figure 1.4-2 : Images de microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) représentatives des dépôts observés sur la lame de quartz n°2 pour une température comprise entre 800°C et 600°C .....</i>	<i>70</i>
<i>Figure 1.4-3 : Evolution du rapport Mo/Cs sur les lames de quartz en fonction de la température</i>	<i>71</i>
<i>Figure 1.4-4: Image de microscopie électronique environnementale (MEBE) représentative des particules recueillies à 150°C sur les filtres .....</i>	<i>71</i>
<i>Figure 1.4-5 : Spectre XPS général des particules recueillies sur le filtre .....</i>	<i>72</i>
<i>Figure 1.4-6 : Spectres XPS des niveaux de cœur Mo (3d), Cs (3d) et I (3d) de l'échantillon recueilli sur le filtre .....</i>	<i>73</i>
<i>Figure 1.5-1 : Schéma de la variation du débit d'arrivée de molybdène dans la ligne by-pass et les lignes de prélèvement L1 à L4. ....</i>	<i>75</i>
<i>Figure 2.2-1 : Répartition de l'iode dans le tube et dans l'ensemble du banc comprenant la bride de sortie, la partie métallique après le tube, la nourrice en PFA et les différentes lignes pour les différents essais en fonction du rapport Mo/Cs. ....</i>	<i>79</i>
<i>Figure 2.2-2 : Répartition de l'iode dans la ligne L2. La légende « autre » concerne les tubulures de la nourrice à l'entrée du second bulleur et le porte-filtre .....</i>	<i>80</i>
<i>Figure 2.3-1 : Evolution de la fraction d'iode volatil en fonction du rapport Mo/Cs réévalué dans les lignes 2 et 3 et le pourcentage d'iode gazeux potentiellement attribué au déficit en césium. ....</i>	<i>81</i>
<i>Figure 2.3-2 : Evolution de la fraction d'iode moléculaire total par rapport à l'iode gazeux total en fonction du rapport Mo/Cs réévalué. ....</i>	<i>82</i>
<i>Figure 2.4-1 : Images MEBE en électrons rétrodiffusés (BSE) représentative des premiers condensats observés sur la lame de quartz n°1 pour une température d'environ 1000°C pour différents rapports Mo/Cs.....</i>	<i>83</i>
<i>Figure 2.4-2 : Images MEBE représentatives des dépôts observés sur la lame de quartz n°2 pour une température comprise entre 800°C et 600°C pour différents essais .....</i>	<i>83</i>
<i>Figure 2.4-3 : Evolution du rapport Mo/Cs sur les lames de quartz en fonction de la température pour l'essai Mo/Cs = 0,03 (Mo-1) .....</i>	<i>85</i>
<i>Figure 2.4-4 : Evolution du rapport Mo/Cs sur les lames de quartz en fonction de la température pour l'essai Mo/Cs = 0,73 (Mo-3) .....</i>	<i>85</i>
<i>Figure 2.4-5 : Evolution du rapport Mo/Cs sur les lames de quartz en fonction de la température pour l'essai Mo/Cs = 2,06 (Mo-4) .....</i>	<i>86</i>
<i>Figure 2.4-6 : Evolution du rapport Mo/Cs déterminé sur les filtres à 150°C en fonction du rapport Mo/Cs injecté à haute température .....</i>	<i>87</i>
<i>Figure 2.4-7 : Evolution du rapport Cs/I déterminé sur les filtres à 150°C en fonction du rapport Mo/Cs injecté à haute température .....</i>	<i>87</i>

## LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1.1-1 : Rapport molaire élémentaire, débit molaire et concentration molaire élémentaire déterminés dans la région haute température .....</i>	<i>66</i>
<i>Tableau 1.3-1 : Analyse des solutions des bulleurs sélectifs des lignes 3 et 4. ....</i>	<i>69</i>
<i>Tableau 1.4-1 : Dépôts collectés sur les lamelles de quartz et particules collectées sur les filtres pour l'essai Mo/Cs = 6,18.....</i>	<i>74</i>
<i>Tableau 2.1-1 : Rapports molaires élémentaires Cs/I et Mo/Cs, débit molaire et concentration molaire élémentaire déterminés dans la région haute température .....</i>	<i>78</i>
<i>Tableau 2.2-1: Evolution du bilan de matière en iode, césium et molybdène en fonction du rapport Mo/Cs dans la zone haute température réévalué. ....</i>	<i>79</i>
<i>Tableau 2.4-1 : Composés identifiés par microspectrométrie Raman dans les dépôts collectés sur les lames de quartz et les particules collectées sur les filtres F2 et F3 pour les différents essais .....</i>	<i>84</i>
<i>Tableau 2.4-2 : Positions des pics (eV) obtenus par analyses XPS des échantillons des différents essais ainsi que la comparaison avec les données de la littérature .....</i>	<i>88</i>
<i>Tableau 2.4-3 : Détermination des espèces présentes sur le filtre par calcul du rapport Mo/Cs sur le filtre et utilisation du diagramme d'Hoekstra et proportion de césium sous forme de CsI par rapport à la quantité totale de césium sur les filtres [2]. Les composés communs sont indiqués en rouge.....</i>	<i>89</i>

Ce chapitre est consacré à l'étude du système {Cs, I, Mo, O, H} dans le banc expérimental décrit précédemment. L'objectif est d'étudier l'évolution de la proportion d'iode gazeux libéré à 150°C en fonction du rapport Mo/Cs. La procédure utilisée est présentée dans la première partie par la description d'un essai type. Tout d'abord, les rapports molaires Mo/Cs et Cs/I dans la zone haute température sont calculés. L'évaluation du bilan de matière est une information importante pour l'interprétation de la fraction d'iode gazeux déterminée par la suite. La fraction d'iode gazeux ainsi que la fraction d'iode moléculaire piégé dans les bulleurs sélectifs sont déterminées. L'analyse des gaz piégés en solution est traitée en parallèle de celle des espèces déposées sur les lames de quartz et piégées sur les filtres. La caractérisation des dépôts et des aérosols sur les lames de quartz et sur les filtres est présentée. Dans une deuxième partie, l'influence du rapport Mo/Cs dans une gamme allant de 0,03 à 6 est traitée. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus pour un essai de vaporisation de CsI sous vapeur d'eau.

## 1 ETUDE D'UN ESSAI TYPE

L'essai pour lequel le rapport Mo/Cs injecté dans la zone haute température est de 6 (essai Mo-5) est présenté de manière détaillée.

### 1.1 EVALUATION DES RAPPORTS DE CONCENTRATION DANS LA ZONE HAUTE TEMPERATURE

Les creusets contenant l'oxyde de molybdène et d'iodure de césium sont placés respectivement aux températures de 990°C et 910°C. Les différentes grandeurs et notamment le rapport Mo/Cs retenu pour l'essai sont calculées au niveau de la zone haute température via les deux méthodes  $N_{pesée}$  et  $N_{lixiviation}$  décrites dans le chapitre II et sont données dans le *Tableau 1.1-1*. Lors de cet essai un rapport Mo/Cs proche de 6 dans la zone haute température a été calculé.

Calcul	Calcul via $N_{pesée}$	Calcul via $N_{lixiviation}$
Mo/Cs	6,18	5,97
Cs/I	0,96	0,87
Débit molaire I (mol/s)	1,16E-07	1,27E-07
Débit molaire Cs (mol/s)	1,12E-07	1,11E-07
Débit molaire Mo (mol/s)	6,91E-07	6,61E-07
Temps de vaporisation (min)	110	
[I] à 1560 °C (mol/l)	1,00E-06	1,10E-06
[Cs] à 1560 °C (mol/l)	9,66E-07	9,56E-07
[Mo] à 1560 °C (mol/l)	5,97E-06	5,71E-06

*Tableau 1.1-1 : Rapport molaire élémentaire, débit molaire et concentration molaire élémentaire déterminés dans la région haute température*

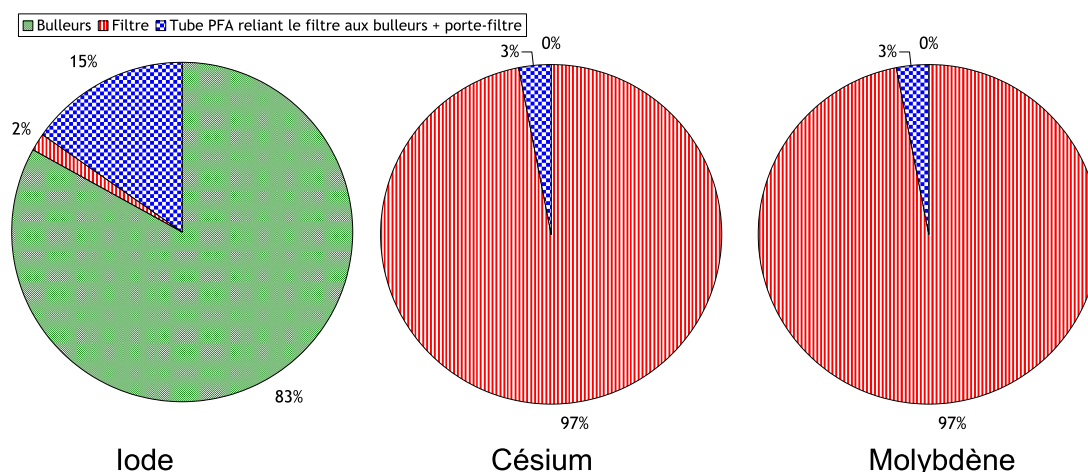
## 1.2 BILAN DE MATIERE - REPARTITION DES ELEMENTS DANS LE BANC

Les résultats du bilan de matière du césium, iode et molybdène sont présentés en annexe n° 3 (C.1). Compte tenu des incertitudes liées aux méthodes de lixiviation et d'analyse élémentaire, le bilan de matière est satisfaisant à 30% près. Il est proche de 100 % pour tous les éléments.

L'iode est présent majoritairement dans les lignes de prélèvement et à près de 30 % sur le berceau. Le molybdène est réparti à part égale entre le tube et les lignes de prélèvement. Le césium est également réparti entre le tube (30 %), les lignes de prélèvement (30 %) et le berceau (30 %).

Les débits molaires d'arrivée des éléments ont été calculés pour chaque ligne et ont été normalisés par rapport au débit molaire calculé dans la ligne by-pass (annexe n° 3 - C.3). La ligne by-pass a été choisie comme valeur de référence car il s'agit de la ligne utilisée lors du début de la vaporisation. Les débits molaires normalisés diffèrent fortement d'une ligne à l'autre. Des variations importantes dans le débit d'arrivée du molybdène dans chaque ligne de prélèvement sont observées. Le fait que le débit de molybdène mesuré dans la ligne by-pass soit nettement supérieur à celui mesuré dans les lignes L1 à L4 conduit à penser que la vaporisation de molybdène depuis le creuset, n'est pas constante tout au long de l'essai. Ce point fera l'objet de discussion à la fin de cette partie.

Le graphique présenté sur la *Figure 1.2-1* montre la répartition en iode, césium et molybdène dans une ligne de prélèvement type constituée d'un filtre, d'un tube en PFA reliant le filtre aux bulleurs et de bulleurs.



*Figure 1.2-1 : Répartition en % de l'iode, du césium et du molybdène dans les différentes parties composant la ligne de prélèvement.*

Ces graphiques montrent que, le césium et le molybdène sont essentiellement retenus sur les filtres, ce qui laisse supposer que ces deux éléments sont sous forme particulaire. L'iode est piégé à plus de 80 % dans les solutions, mettant en évidence l'existence d'iode gazeux. Nous notons qu'une

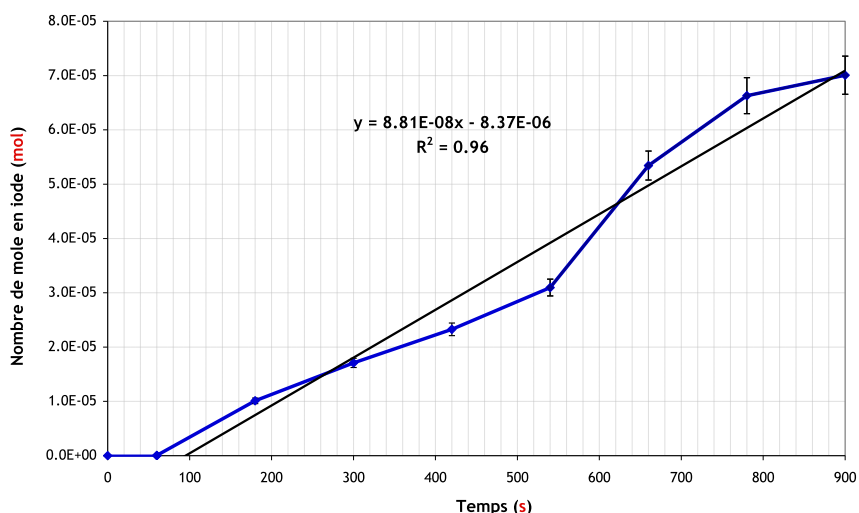


fraction non négligeable en césium, iode et molybdène est retenue par le tube en PFA et/ou le porte-filtre.

### 1.3 EVOLUTION DE LA FRACTION D'IODE SOUS FORME GAZEUSE A 150°C EN FONCTION DU TEMPS

Les analyses des prélèvements effectuées toutes les 2 minutes dans le bulleur soude de la ligne 2 montrent que le nombre de mole d'iode augmente continûment durant les 15 minutes de collecte (*Figure 1.3-1*).

Durant les soixante premières secondes, la quantité d'iode en solution est inférieure aux limites de détection de l'ICP-MS. Cette phase correspond à la phase de saturation du fritté situé dans le premier bulleur et/ou de la saturation du filtre situé en amont. Puis, la quantité en iode augmente de façon significative. Le débit en iode déduit de cette évolution est de  $8,8 \cdot 10^{-8}$  mol/s. Il est légèrement inférieur à celui estimé à partir de la perte de masse des creusets et du temps de vaporisation ( $1,1 \cdot 10^{-7}$  mol/s).



*Figure 1.3-1 : Evolution de la concentration en iode en fonction du temps en aval d'un filtre de collecte des particules de la ligne 2*

La quantité d'iode sous forme gaz a été calculée à partir des analyses des bulleurs des lignes 2 et 3 selon les deux méthodes décrites au chapitre II :

- Exprimé par rapport à l'iode total injecté dans la ligne<sup>a</sup>, l'iode sous forme gazeuse représente entre 75 % et 100 % de l'iode total injecté.
- Exprimé par rapport à l'iode total de la ligne de prélèvement, l'iode gazeux représente de 80 % à 97 %.

Durant les 15 minutes de prélèvement, la phase organique des premiers bulleurs des lignes 3 et 4 s'est colorée en rose, couleur significative de la présence d'iode moléculaire gazeux (*Figure 1.3-2*).

<sup>a</sup> On rappelle que l'iode total injecté dans la ligne est calculé en multipliant le débit moyen déterminé pour l'essai par le temps de collecte sur la ligne de prélèvement donc  $\%(\text{g}) = (n_{\text{iode}(\text{piégé en solution})} / n_{\text{iode}(\text{injecté})}) \times 100$

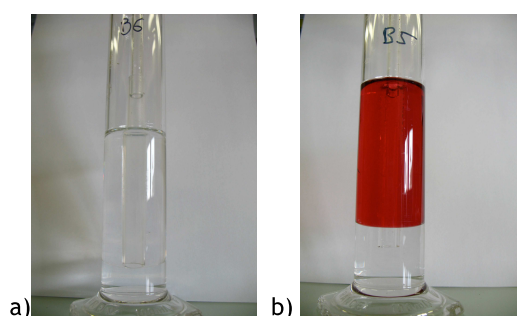


Figure 1.3-2 : Photographies du bulleur sélectif de référence a) et du bulleur sélectif après 15 minutes de prélèvement dans la ligne 3 b) pour un rapport Mo/Cs  $\approx$  6,18

Le Tableau 1.3-1 présente les données relatives aux deux lignes de prélèvement 3 et 4 possédant des bulleurs sélectifs. Il apparaît pour cet essai que :

- l'iode moléculaire piégé dans la solution organique de la ligne 3 avec filtre amont représente 79 % à 81 % de l'iode gazeux piégé dans la ligne. Il s'agit d'une valeur minimale puisqu'il n'est pas possible de connaître la composition des espèces d'iode gaz présentes dans les solutions basiques de lixiviation des éléments de la ligne (tubulure, porte filtres, filtres...);
- l'iode moléculaire piégé dans la solution organique de la ligne 4 (sans filtre amont) représente 100 % de l'iode piégé dans les bulleurs de cette même ligne ;
- l'analyse UV-visible des solutions aqueuses n'a pas révélé la présence d'iode sous forme  $I_3^-$  (les quantités sont inférieures aux limites de détection).

Technique d'analyse employée	Espèces iodées gazeuses (mol)		
	UV-visible	UV-visible	ICP-MS
Phase analysée	phase organique	phase aqueuse	phase aqueuse (bulleurs + lixiviation)
Composition de l'iode gazeux	I sous la forme $I_2$	I sous la forme $I_3^-$	I total
L3 (15 min) Filtre + bulleurs	8,34E-05	< LD	1,05-04
L4 (15 min) Bulleurs + filtre	1,12E-04	< LD	1,12E-04

Tableau 1.3-1 : Analyse des solutions des bulleurs sélectifs des lignes 3 et 4.

#### 1.4 CARACTERISATION DES PHASES CONDENSEES ET AEROSOLS COLLECTES SUR LES LAMES ET LES FILTRES

Observée au MEBE en électrons rétrodiffusés (BSE), la lame n°1 (température d'environ 1000°C), montre des condensats de forme circulaire ou annulaire (Figure 1.4-1) ayant un diamètre variant de 1  $\mu$ m à 50  $\mu$ m. Deux types de dépôts sont observés :

- certains condensats de couleur blanche semblent relativement homogènes. Ils sont constitués d'éléments de plus haut numéro atomique que le silicium (élément de la lame de quartz apparaissant en noir sur l'image) ;
- certains dépôts présentent un cœur composé d'éléments dont le numéro atomique est inférieur ou égal à celui du silicium incluant plusieurs particules de taille inférieures au micron et un bord composé d'éléments de numéro atomique plus élevé (bord blanc) ;

Les images obtenues peuvent laisser penser à la condensation de gouttelettes liquides sur la lame de quartz qui auraient éclaté et/ou qui se seraient rétractées lors du refroidissement et du séchage.

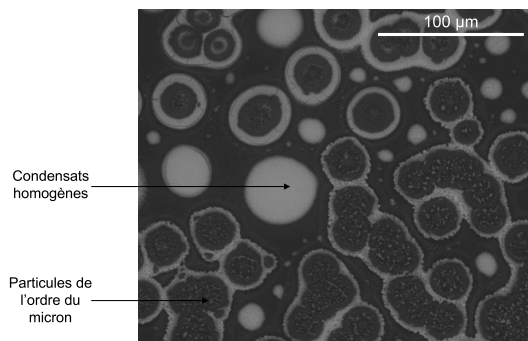


Figure 1.4-1 : Image de microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) représentative des premiers condensats observés sur la lame de quartz n°1 pour une température d'environ 1000 °C

Sur la seconde lame de quartz (températures de paroi comprises entre 600 °C et 800 °C), nous observons la présence d'agrégats de particules solides possédant une morphologie parallélépipédique (figure 1.4-2) correspondant à un processus de cristallisation et croissance selon une direction privilégiée. La forme et la taille des particules dans les agrégats évoluent avec la température, on observe l'évolution progressive de formes parallélépipédiques à des formes en aiguilles et lamellaires. Ces dernières sont caractéristiques des morphologies des cristaux de molybdates et de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> décrits dans la littérature [1].

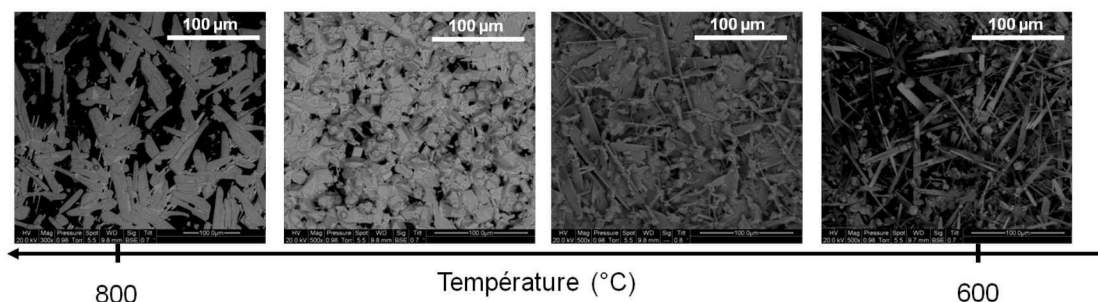
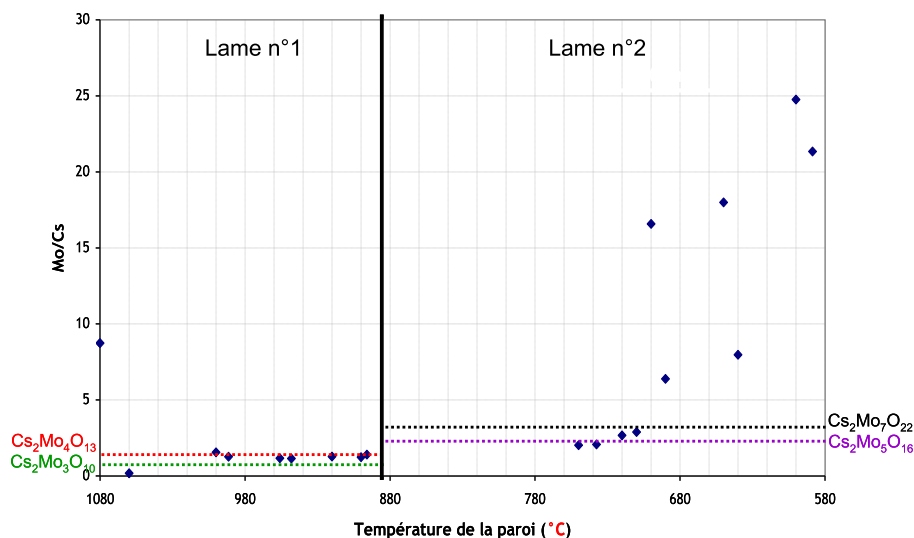


Figure 1.4-2 : Images de microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) représentatives des dépôts observés sur la lame de quartz n°2 pour une température comprise entre 800 °C et 600 °C

Sur la lame 1, les composés identifiés par microspectrométrie Raman correspondent à deux polymolybdates de césium : Cs<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> et Cs<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> (annexe n°3 - C.5). Cs<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> est présent sur la partie la plus chaude de la lame alors que Cs<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> est détecté sur la partie la plus froide de la lame. Lorsque la température diminue (entre 800 °C et 600 °C) (lame 2), les composés identifiés sont Cs<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub>, Cs<sub>2</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>22</sub> et  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (annexe n°3 - C.5). Le composé Cs<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> est situé sur la partie de la lame à plus haute température alors que Cs<sub>2</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>22</sub> et  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> sont présents en mélange sur la

partie la plus froide. Ces deux derniers composés sont également identifiés sur les filtres maintenus à la température de 150 °C.

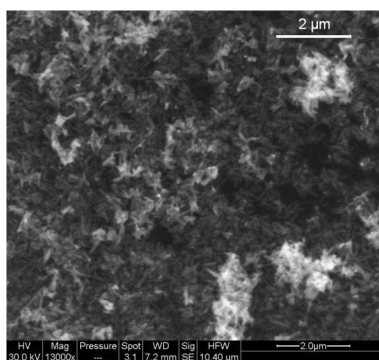
La semi-quantification du molybdène et du césium sur les lames 1 et 2 a été obtenue par MEBE-EDX. L'évolution du rapport Mo/Cs mesuré sur chaque lame est tracée en fonction de la température sur la *Figure 1.4-3*.



*Figure 1.4-3 : Evolution du rapport Mo/Cs sur les lames de quartz en fonction de la température*

Le rapport varie entre 1,5 et 2 pour la première lame de quartz ce qui correspondrait au rapport atomique Mo/Cs des composés  $Cs_2Mo_4O_{13}$  et  $Cs_2Mo_3O_{10}$ . Le rapport Mo/Cs évolue de 2,5 (pour  $Cs_2Mo_5O_{16}$ ) à 3,5 (pour  $Cs_2Mo_7O_{22}$ ) entre 750 °C et 710 °C. En dessous de 700 °C le rapport Mo/Cs augmente de manière significative montrant l'excès de molybdène et confirmerait la présence de  $MoO_3$ .

Les images MEBE-EDX enregistrées pour les filtres, placés en amont des bulleurs, ne permettent pas d'observer la morphologie des particules dont la taille est inférieure à 0,5  $\mu m$ , correspondant à la limite de visualisation du MEBE utilisé (*Figure 1.4-4*).



*Figure 1.4-4: Image de microscopie électronique environnementale (MEBE) représentative des particules recueillies à 150 °C sur les filtres*

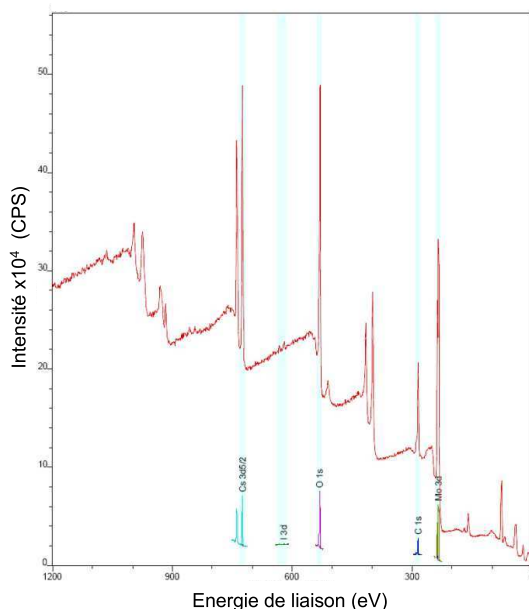
Les spectres Raman des dépôts sur les filtres présentent des bandes caractéristiques des vibrations Mo-O situées entre 800 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  pour les molybdates de césium [2]. Les résultats obtenus sont les mêmes pour les deux filtres des lignes 2 et 3. Les composés identifiés par comparaison entre les spectres extraits et les spectres de produits de références sont le polymolybdate de césium  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$  et le trioxyde de molybdène  $\alpha\text{-MoO}_3$ .

L'attaque chimique de ces filtres par de la soude a permis de déterminer par ICP-MS, la composition élémentaire en iode, césium et molybdène des particules collectées. Trois observations importantes sont à noter :

- le rapport Cs/I est nettement supérieur à 1 (respectivement 31 et 33 pour les lignes 2 et 3) ;
- la présence d'iode sur les filtres est faible. Elle est attribuée soit à la présence d'aérosols d'iodure de césium et / ou à une rétention d'iode gazeux;
- le rapport Mo/Cs est inférieur à celui déterminé à haute température ( $\text{Mo/Cs} \approx 6,18$ ) (respectivement 4,6 et 3,11 pour les lignes 2 et 3).

La présence d'iode sur les filtres nous a amené à utiliser l'XPS afin de déterminer la composition de l'iode observé sur les filtres. En effet, avec les techniques présentées jusqu'ici, on ne peut dire si l'iode provient d'une espèce gazeuse adsorbée sur le filtre ou d'aérosols d'iodure de césium.

La *Figure 1.4-5* montre le spectre XPS enregistré sur une surface de  $400 \times 700 \mu\text{m}^2$  du filtre. Quatre pics majoritaires issus des photoélectrons sont détectés : Cs (3d), O (1s), C (1s) et Mo (3d). Le carbone provient de la contamination hydrocarbonée résiduelle dans la chambre sous vide. Le pic des photoélectrons de I (3d) est très faible mais distinguable.



*Figure 1.4-5 : Spectre XPS général des particules recueillies sur le filtre*

Le molybdène est majoritaire dans l'échantillon, il est majoritairement au degré d'oxydation +VI indiquant qu'aucune réaction de réduction du molybdène ne se produit durant la formation des particules. Une très faible contribution (< 3%) du molybdène au degré d'oxydation +V est notée (Figure 1.4-6) mais n'est pas significative. La position des pics à 233,3 eV et 236,48 eV indique que le molybdène est impliqué dans une liaison Mo-O. Ceci correspond au polymolybdates de césium et à l'oxyde de molybdène, identifiés par microspectrométrie Raman. Les énergies de liaisons relatives au doublet du Cs (3d) sont assimilées au photoélectron impliqué dans une liaison Cs-O [3], ce qui corrobore la formation de molybdate de césium majoritaires dans l'échantillon. Nous notons qu'aucun signal n'a été observé à 723,9 eV, valeur d'énergie de liaison caractéristique du pic Cs (3d) de la liaison Cs-I [4]. Le césium, lors de cet essai, n'est donc pas présent sous forme de CsI dans les particules collectées. L'iode est détecté en quantité très faible sur le filtre, les énergies de liaison du I (3d) sont associées à l'iode dans la liaison I-I. L'iode piégé sur le filtre ne semble donc pas sous forme CsI, mais correspondrait à l'iode moléculaire « adsorbé » sur les particules ou le filtre.

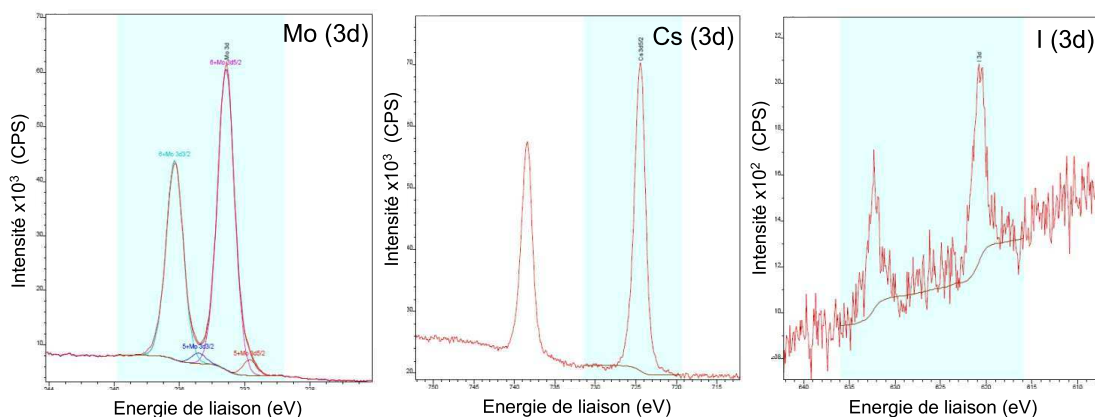


Figure 1.4-6 : Spectres XPS des niveaux de cœur Mo (3d), Cs (3d) et I (3d) de l'échantillon recueilli sur le filtre

Le Tableau 1.4-1 regroupe l'ensemble des données. On observe un enrichissement progressif des composés condensés en molybdène quand la température décroît. En comparant ces résultats aux rapports Mo/Cs évalués sur les lames de quartz par EDX, il apparaît que les rapports correspondent aux composés identifiés par microspectrométrie Raman. L'augmentation importante du rapport Mo/Cs sur la lame n°2 à partir de 700°C peut s'expliquer par la formation de MoO<sub>3</sub> identifié par Raman conjointement à celle des polymolybdates et qui deviendrait l'espèce majoritaire à partir de 700°C.

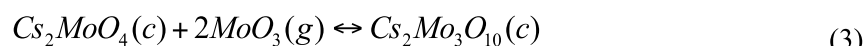
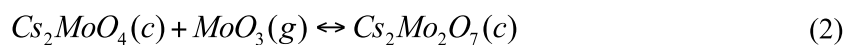
Dépôts sur les lames	De 1050 °C à 850 °C	Lame n° 1		Cs <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>10</sub> Cs <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>
	De 800 °C à 600 °C	Lame n° 2		Cs <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>16</sub> Cs <sub>2</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>22</sub> MoO <sub>3</sub>
Filtres	150 °C	F2	Mo/Cs	4,61
			Cs/I	31,01
		F3	Mo/Cs	3,11
			Cs/I	33,24
		Espèces identifiées par Raman		

Tableau 1.4-1 : Dépôts collectés sur les lamelles de quartz et particules collectées sur les filtres pour l'essai Mo/Cs = 6,18

Dans une étude précédente [1], un mécanisme a été proposé pour expliquer la formation des polymolybdates de césium et semble cohérent avec les observations expérimentales. Ils se formeraient tous en phase condensée à partir du molybdate de césium et du trioxyde de molybdène, en accord avec le diagramme de phases établi par Hoekstra [2]. Selon cette hypothèse, le molybdate de césium Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> se formerait en phase gazeuse à partir du mélange initial de MoO<sub>3</sub> et CsI sous vapeur d'eau par la réaction (1) dont l'enthalpie libre de réaction ΔG<sub>r</sub> est de -296 kJ/mol à 1430 °C.



Puis, cette espèce se condenserait sur les parois et sur les particules préexistantes<sup>b</sup> pour former des gouttelettes liquides. Une réaction hétérogène entre le trioxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> en phase gazeuse et les dépôts/gouttelettes liquides de molybdate de césium Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> peut avoir lieu selon les réactions (2) à (4) entre 1100 °C et 920 °C. Les enthalpies libres de réaction ΔG<sub>r</sub> à 1030 °C sont respectivement de -167 kJ/mol, -335 kJ/mol et -880 kJ/mol<sup>c</sup>. Une réaction homogène entre le trioxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> en phase condensée et les dépôts/gouttelettes liquides de molybdate de césium Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> peut également être envisagée. Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> n'ayant pas été observé par microspectrométrie Raman sur les filtres, il serait totalement consommé dans la zone du four.



...



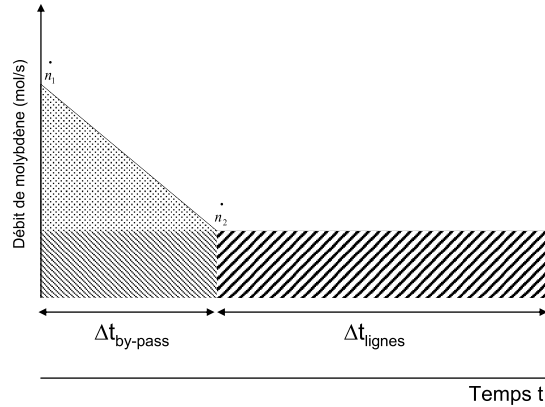
<sup>b</sup> On soupçonne notamment l'existence de particules d'alumine dû à l'utilisation de colle alumine.

<sup>c</sup> Les enthalpies libres des différents molybdates de césium n'étant pas recensés dans la base de données MDB, les valeurs proposées par la base MEPHISTA [5] Cheynet, B. and E. Fischer, *MEPHISTA: A thermodynamic database for new generation nuclear fuels*. 2007.

## 1.5 DISCUSSION SUR LE RAPPORT Mo/Cs DANS LA ZONE HAUTE TEMPERATURE

Les variations de débit d'arrivée du molybdène observées dans les lignes de prélèvement nous ont conduits à reconsidérer le débit d'injection du molybdène dans la zone haute température. Le molybdène a, en effet, un débit dans les lignes de prélèvement inférieur au débit dans la ligne by-pass. Pour l'iode et le césium, on peut supposer que la vaporisation du césium est similaire à celle de l'iode. On observe que le débit d'iode fluctue également mais de manière plus aléatoire et dans une moindre mesure que le molybdène.

En partant de l'observation que le débit d'arrivée du molybdène dans la ligne by-pass est toujours plus important que les débits déterminés dans les lignes de prélèvement, deux débits de molybdène ont été considérés ( $\dot{n}_1$  et  $\dot{n}_2$ ). Cette variation est illustrée sur la *Figure 1.5-1*. Le temps de prélèvement sur la ligne by-pass ( $\Delta t_{by-pass}$ ) et le temps cumulé sur l'ensemble des lignes de prélèvement ( $\Delta t_{lignes}$ ) sont respectivement de 45 minutes et 65 minutes.



*Figure 1.5-1 : Schéma de la variation du débit d'arrivée de molybdène dans la ligne by-pass et les lignes de prélèvement L1 à L4.*

$\dot{n}_1$  : le débit molaire d'arrivée de molybdène dans la ligne by-pass au début de la phase de vaporisation après le déplacement du creuset de MoO<sub>3</sub> dans sa position définitive

$\dot{n}_2$  : le débit molaire moyen d'arrivée de molybdène dans les lignes de prélèvement

Le nombre de moles de molybdène injecté déterminé dans la zone haute température lors du prélèvement dans la ligne by-pass ( $n_{by-pass}^{HT}$ ) et le nombre de moles de molybdène injecté dans la zone haute température lors de l'activation des lignes L1 à L4 ( $n_{lignes}^{HT}$ ) peuvent s'écrire selon les équations (5) et (6).

$$\dot{n}_2 \times \Delta t_{by-pass} + \left( \frac{\dot{n}_1 - \dot{n}_2}{2} \right) \times \Delta t_{by-pass} = n_{by-pass}^{HT} \quad (5)$$



$$\dot{n}_2 \times \Delta t_{lignes} = n_{lignes}^{HT} \quad (6)$$

Le rapport  $R$  peut être exprimé par l'équation (7). Le débit d'arrivée du molybdène dans la ligne by-pass peut être exprimé selon l'équation (8).

$$R = \frac{n_{by-pass}^{HT}}{n_{lignes}^{HT}} = \frac{\Delta t_{by-pass}}{\Delta t_{lignes}} + \frac{1}{2} \times \frac{\Delta t_{by-pass}}{\Delta t_{lignes}} \times \left( \frac{\dot{n}_1}{\dot{n}_2} - 1 \right) \quad (7)$$

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_2 \times \left( 2R \times \frac{\Delta t_{lignes}}{\Delta t_{by-pass}} - 1 \right) \quad (8)$$

A partir de ces équations et en posant l'équation (9), il est possible de déterminer la quantité de matière  $n_2$  dans la zone haute température au moment des prélèvements dans les lignes L1 à L4 (équation (11)).

$$\Sigma = n_{by-pass}^{HT} + n_{lignes}^{HT} = \dot{n}_2 \times \Delta t_{by-pass} + \left( \frac{\dot{n}_1 - \dot{n}_2}{2} \right) \times \Delta t_{by-pass} + \dot{n}_2 \times \Delta t_{lignes} \quad (9)$$

$$\Sigma = \dot{n}_2 \times \Delta t_{lignes} \times (1 + R) \quad (10)$$

$$n_2 = \frac{\Sigma}{(1 + R)} \quad (11)$$

Le rapport Mo/Cs réévalué dans la zone haute température lors des prélèvements sur les lignes L1 à L4 est alors de 4,9. Cette valeur est nettement inférieure à celles calculées par les méthodes,  $N_{pesée}$  et  $N_{lixiviation}$ , qui représentent une valeur moyenne obtenue durant l'intégralité de l'essai. Dans la suite du travail nous prendrons en considération la valeur Mo/Cs réévaluée à partir des calculs de débits molaires en molybdène pour étudier l'influence du rapport Mo/Cs sur la production d'iode gazeux. En effet, l'évaluation de la quantité d'iode relâchée est réalisée par prélèvement dans les lignes L1 et L4, il paraît donc plus réaliste de prendre en compte le débit réel du molybdène dans ces lignes pour calculer Mo/Cs.

## **2 INFLUENCE DU RAPPORT Mo/Cs SUR LA PRODUCTION D'IODE GAZ, SA COMPOSITION ET LA COMPOSITION DES AEROSOLS ET PHASES CONDENSEES**

Après avoir présenté en détail un essai référence, l'ensemble des résultats obtenus pour les différents essais est présenté dans cette partie.

## 2.1 EVALUATION DES RAPPORTS DE CONCENTRATION DANS LA ZONE HAUTE TEMPERATURE- CONDITIONS EXPERIMENTALES DE CHAQUE ESSAI

Afin de mieux comprendre l'influence du molybdène sur la formation de l'iode en phase gaz, nous avons fait évoluer le rapport théorique Mo/Cs de 0,03 à 6 qui correspondent aux essais notés Mo-1 à Mo-6. L'ensemble des données calculées dans la zone haute température ainsi que les conditions expérimentales pour chaque essai sont présentées dans le *Tableau 2.1-1*. Les rapports Mo/Cs réévalués par calcul du débit molaire en molybdène sont également précisés. Ces rapports sont utilisés en tant que paramètres de référence pour comparer les essais. Un essai de vaporisation de CsI sous vapeur d'eau (CsI pur) sert de référence pour évaluer l'influence du molybdène.

Pour le molybdène, la concentration dans la zone haute température est relativement identique d'un essai à l'autre. Elle est de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-6}$  mol/l. Pour l'iode et le césium, la concentration est de l'ordre de 2 à  $3 \cdot 10^{-6}$  mol/l pour cinq des six essais. Elle est plus importante pour l'essai Mo-2.

Test	Csl pur		Mo-1		Mo-2		Mo-3		Mo-4		Mo-5	
Température du creuset MoO <sub>3</sub>	-		885 °C		957 °C		965 °C		956 °C		991 °C	
Température du creuset Csl	913 °C		1053 °C		974 °C		913 °C		913 °C		913 °C	
Calcul	N <sub>pesée</sub>	N <sub>lixiviation</sub>	N <sub>pesée</sub>	N <sub>lixiviation</sub>	N <sub>pesée</sub>	N <sub>lixiviation</sub>	N <sub>pesée</sub>	N <sub>lixiviation</sub>	N <sub>pesée</sub>	N <sub>lixiviation</sub>	N <sub>pesée</sub>	N <sub>lixiviation</sub>
Mo/Cs	-	-	0,03	0,04	1,05	1,16	2,09	2,33	3,56	3,58	6,18	5,97
Mo/Cs réévalué	-		0,03		0,17		0,73		2,06		4,9	
Cs/I	1	0,91	1,01	1,01	1	0,81	0,99	0,78	1	0,95	0,96	0,87
Débit molaire I (mol/s)	3,09E-07	2,14E-07	1,53E-07	1,20E-07	9,12E-07	8,14E-07	3,88E-07	3,68E-07	2,52E-07	2,55E-07	1,16E-07	1,27E-07
Débit molaire Cs (mol/s)	3,09E-07	1,95E-07	1,55E-07	1,21E-07	9,12E-07	6,61E-07	3,84E-07	2,86E-07	2,52E-07	2,43E-07	1,12E-07	1,11E-07
Débit molaire Mo (mol/s)	-	-	4,78E-09	4,78E-09	9,54E-07	7,67E-07	8,03E-07	6,67E-07	8,96E-07	8,69E-07	6,91E-07	6,61E-07
Temps de vaporisation	106 min		106 min		110 min		112 min		105 min		110 min	
[I] (mol/l)	2,67E-06	1,85E-06	1,32E-06	1,03E-06	7,88E-06	7,03E-06	3,35E-06	3,18E-06	2,18E-06	2,20E-06	1,00E-06	1,10E-06
[Cs] (mol/l)	2,67E-06	1,69E-06	1,34E-06	1,05E-06	7,88E-06	5,71E-06	3,32E-06	2,47E-06	2,17E-06	2,10E-06	9,66E-07	9,56E-07
[Mo] (mol/l)	-	-	4,13E-08	4,13E-08	8,24E-06	6,62E-06	6,93E-06	5,76E-06	7,74E-06	7,51E-06	5,97E-06	5,71E-06

Tableau 2.1-1 : Rapports molaires élémentaires Cs/I et Mo/Cs, débit molaire et concentration molaire élémentaire déterminés dans la région haute température à 1560 °C

## 2.2 BILANS DE MATIERE - REPARTITION DES ELEMENTS DANS LE BANC

Les bilans de matière sont compris entre 80 % et 100 % pour tous les éléments (Cs, I, Mo) à l'exception de l'essai de vaporisation de Csl de référence qui présente un bilan de matière de l'ordre de 60 % pour l'iode et le césium. Les pourcentages en iode et césium sont identiques, ce qui laisse supposer une rétention d'iodure de césium dans le banc difficilement récupérable par lixiviation. Le bilan de matière en iode et césium est moins bon lorsque le rapport Mo/Cs vaporisé à haute température diminue et lorsque la concentration en Csl injectée augmente (tableau 2.2-1).

	Csl pur	Mo-1	Mo-2	Mo-3	Mo-4	Mo-5
Iode	70 %	79 %	89,40 %	94,90 %	104,50 %	107,30 %
Césium	64 %	79 %	72,50 %	74,90 %	96,70 %	98,90 %
Molybdène	—	100 %	80,40 %	83,20 %	97,00 %	95,60 %

Tableau 2.2-1: Evolution du bilan de matière en iode, césium et molybdène en fonction du rapport Mo/Cs dans la zone haute température réévalué.

La répartition de l'iode entre le tube en alumine placé dans le four et l'ensemble des autres parties du banc est présentée sur la Figure 2.2-1. La rétention d'iode dans le tube est plus importante lorsque le rapport Mo/Cs diminue. En revanche, aucune corrélation entre la rétention du molybdène et du césium dans le tube et le rapport Mo/Cs n'est observée (cf. annexe n°3 - C.1). La fraction en molybdène et césium retenus dans le tube représente entre 30 % et 50 % de la quantité totale injectée.

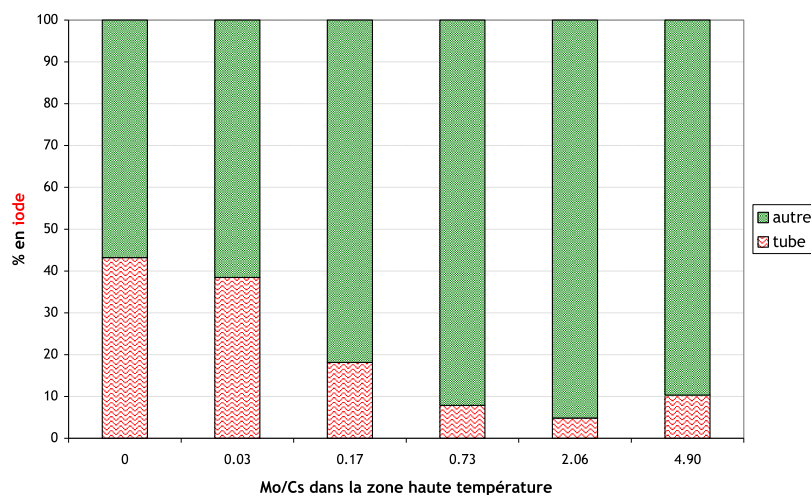


Figure 2.2-1 : Répartition de l'iode dans le tube et dans l'ensemble du banc comprenant la bride de sortie, la partie métallique après le tube, la nourrice en PFA et les différentes lignes pour les différents essais en fonction du rapport Mo/Cs.

Le comportement des éléments dans les lignes de prélèvement (mesure des teneurs dans les bulleurs, sur les filtres, les tubulures et le porte-filtre) en fonction du rapport Mo/Cs a été évalué.

La Figure 2.2-2 présente le comportement de l'iode pour la ligne L2, dont la configuration présente un filtre en amont d'un bulleur. Les mêmes observations sont faites sur la ligne L3.

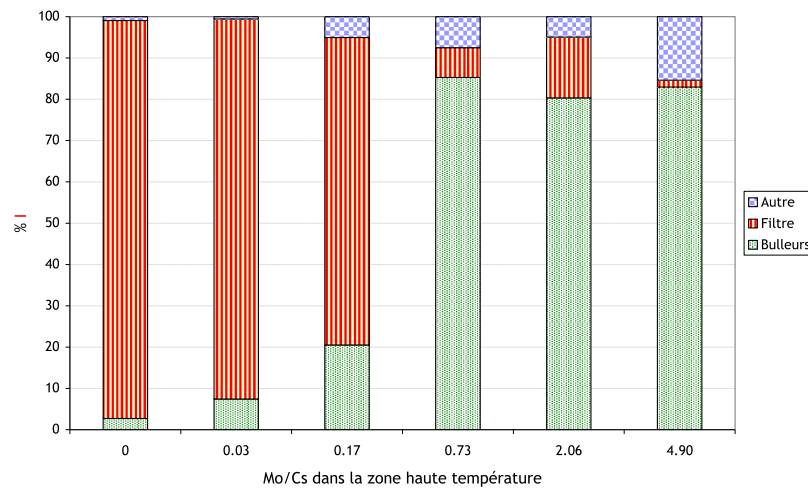


Figure 2.2-2 : Répartition de l'iode dans la ligne L2. La légende « autre » concerne les tubulures de la nourrice à l'entrée du second bulleur et le porte-filtre

Lorsque le molybdène est présent en excès ( $Mo/Cs \geq 0,73$ ) :

- l'iode est piégé majoritairement dans les solutions contenues dans les bulleurs (annexe n°3 - C.2). La faible quantité d'iode mesurée sur les filtres placés en amont peut être due soit à la présence d'aérosols d'iodure de césium soit à une adsorption d'iode gazeux sur les filtres et/ou sur les aérosols;
- le césium et le molybdène sont majoritairement retenus sur les filtres amont ; ils seraient sous la forme de particules solides (annexe n°3 - C.2).

En revanche, pour les essais où le césium est largement en excès ( $Mo/Cs < 0,73$ ) :

- La majorité de l'iode injecté est retenue sur les filtres placés en amont des bulleurs. Ce comportement laisse supposer qu'une grande partie de l'iode est sous forme particulaire ;
- le césium et le molybdène sont majoritairement retenus sur les filtres placés en amont des bulleurs (annexe n°3 - C.2).

Pour tous les essais une faible quantité d'iode est retenue par le reste des éléments constituant les lignes de prélèvement (< 15 %).

### 2.3 DETERMINATION DE LA FRACTION D'IODE SOUS FORME GAZEUSE A 150°C EN FONCTION DU RAPPORT Mo/Cs

L'iode est le seul élément présent en quantité notable dans les bulleurs, en sortie des filtres de collecte des particules et ce, quel que soit le rapport Mo/Cs considéré.

Dans la littérature, il a été montré que le rapport Cs/I, autant que le rapport Mo/Cs, avait une influence sur la proportion d'iode gazeux [6]. Le rapport Cs/I visé et calculé dans la zone haute

température est de 1 (il correspond à la vaporisation du composé CsI), cependant, d'après les calculs (méthodes  $N_{pesée}$  ou  $N_{lixiviation}$ ), il apparaît que ce rapport peut être inférieur à 1 (jusqu' à 0,78) (cf. tableau 2.1-1). Cela signifie qu'il y a un déficit en césium par rapport à l'iode dans la zone source au moment du mélange des réactifs. Dans la mesure où l'espèce CsI est supposée être l'espèce iodée sous forme particulaire majoritaire en sortie de ligne, un déficit initial en césium peut contribuer à la présence dans la même proportion d'iode gazeux dans les lignes de prélèvement. Il est alors possible, à partir de cette réflexion, de déduire la limite pour laquelle la fraction d'iode gazeux mesurée peut être clairement attribuée à l'influence du molybdène (ou à un autre mécanisme) et non au déficit en césium.

La Figure 2.3-1 présente l'évolution, en fonction du rapport Mo/Cs, de la fraction d'iode volatil ainsi que le pourcentage d'iode gazeux attribué au déficit en césium. Pour les essais présentant un excès de molybdène par rapport au césium ( $Mo/Cs > 0,73$ ), la proportion en iode gazeux est beaucoup plus importante que la valeur attribuable à la simple décomposition en CsI. La formation d'iode gazeux ne s'explique pas par le seul déficit en césium, qui n'excède pas 20 %. En revanche, lorsque le rapport Mo/Cs est inférieur ou égale à 0,3, il n'est plus possible d'apporter une telle conclusion, les valeurs mesurées étant inférieures ou égales à 20 %. Néanmoins, le graphe met clairement en évidence une augmentation significative de la proportion en iode gaz et ce, dès un faible rapport Mo/Cs ( $< 0,3$ ).

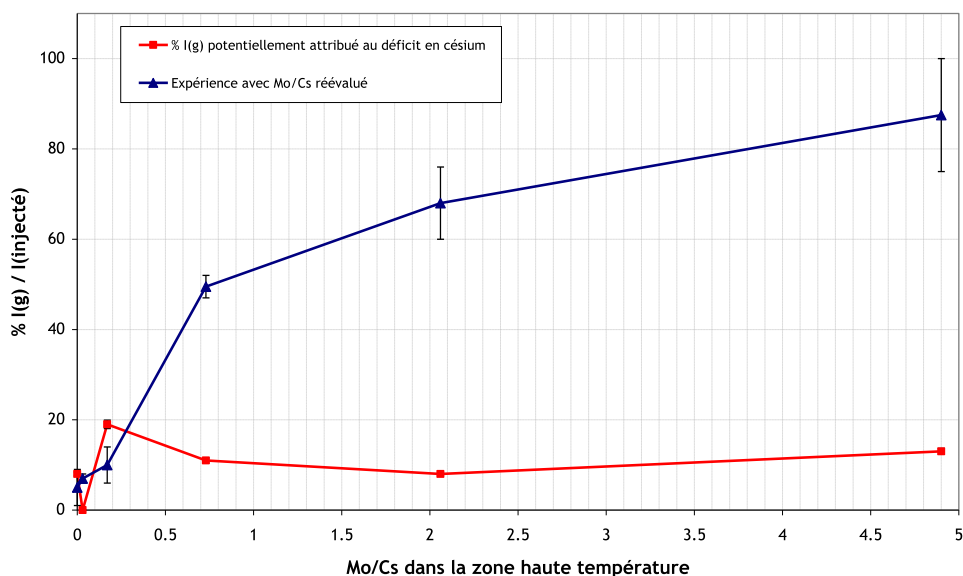


Figure 2.3-1 : Evolution de la fraction d'iode volatil en fonction du rapport Mo/Cs et le pourcentage d'iode gazeux potentiellement attribué au déficit en césium.

Une autre façon de représenter la proportion d'iode gazeux est de calculer la fraction d'iode piégé en solution par rapport à la quantité d'iode déposé sur l'ensemble de la ligne de prélèvement. L'évolution est identique à celle représentée précédemment. La fraction d'iode gazeux augmente très rapidement avec le rapport Mo/Cs dans la gamme [0-1]. Quelle que soit la méthode utilisée pour évaluer la fraction d'iode gazeux, la proportion d'iode relâchée représente

plus de 40 % et ce, dès une faible quantité de molybdène ( $Mo/Cs = 0,73$ ). L'augmentation de la proportion d'iode gazeux en fonction du rapport  $Mo/Cs$  est nette. Plus la quantité en molybdène est importante, plus la fraction d'iode gazeux est importante.

L'iode moléculaire  $I_2$  représente plus de 50 % de l'iode gazeux piégé dans la ligne quel que soit le rapport  $Mo/Cs$  injecté (Figure 2.3-2). Cette valeur de 50 % d'iode moléculaire est minimale puisque l'iode présent sur les tubulures, porte-filtres, et non associée au césium, est sous forme gazeuse sans que l'on puisse en connaître la composition. Le détail des analyses UV-visible pour chaque essai est présenté en annexe n°3 (C.4).

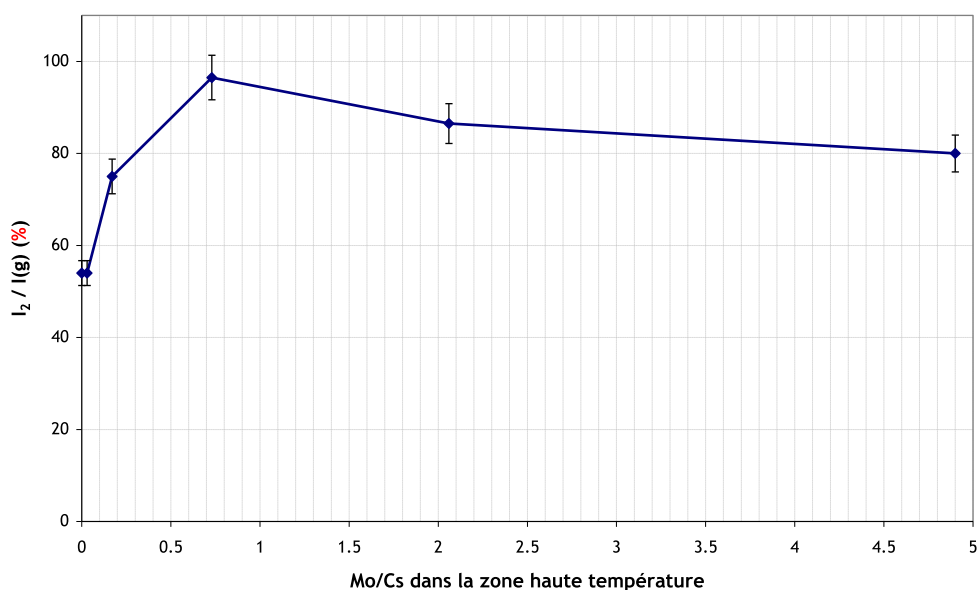


Figure 2.3-2 : Evolution de la fraction d'iode moléculaire total par rapport à l'iode gazeux total en fonction du rapport  $Mo/Cs$  réévalué.

## 2.4 CARACTERISATION DES PHASES CONDENSEES ET AEROSOLS COLLECTES SUR LES LAMES ET LES FILTRES

Les dépôts sur la lame n°1 (prélèvement à environ  $1000^\circ C$ ), lame n°2 (prélèvement entre  $600^\circ C$  et  $800^\circ C$ ) et sur les filtres des lignes L2 et L3 (F2 et F3) ont été caractérisés pour tous les essais (Mo-1 à Mo-5) par MEBE-EDX, microspectrométrie Raman et XPS.

La Figure 2.4-1 montre des images MEBE en électrons rétrodiffusés (BSE) représentatives des condensats observés sur la lame n°1 pour les différents rapports  $Mo/Cs$ .

Très peu de matière est observée pour l'essai avec un rapport  $Mo/Cs = 0,03$ . Les condensats sont de forme circulaire avec un diamètre inférieur à  $100 \mu m$  pour  $Mo/Cs = 4,90$  et des condensats à la fois sous forme circulaire et des regroupements de condensats sous forme lamellaire sont observés pour les essais  $Mo/Cs = 0,73$  et  $2,06$  avec des tailles de particules comprises respectivement entre  $300$  et  $1000 \mu m$ .

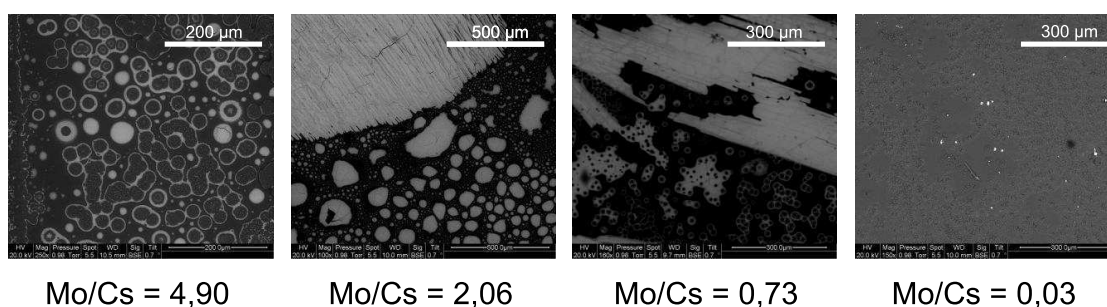


Figure 2.4-1 : Images MEBE en électrons rétrodiffusés (BSE) représentative des premiers condensats observés sur la lame de quartz n°1 pour une température d'environ 1000°C pour différents rapports Mo/Cs

Sur la deuxième lame de quartz (températures de paroi comprises entre 600°C et 800°C), des agrégats solides sont observés pour les essais dont les rapports Mo/Cs sont supérieurs à 0,03 (Figure 2.4-2). Quel que soit l'essai, la taille moyenne des particules décroît lorsque la température diminue le long du tube.

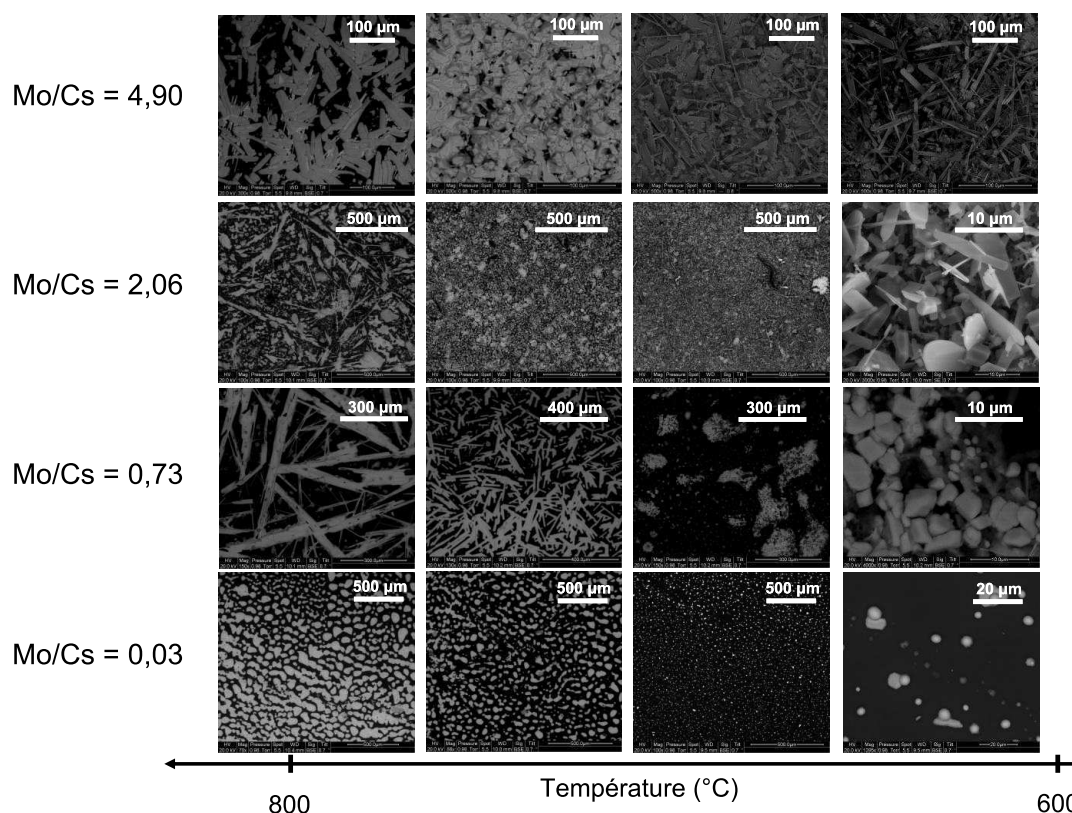


Figure 2.4-2 : Images MEBE représentatives des dépôts observés sur la lame de quartz n°2 pour une température comprise entre 800°C et 600°C pour différents essais

A la température la plus élevée, on remarque majoritairement des formes parallélépipédiques de taille allant de 100 μm à 300 μm à partir de Mo/Cs = 0,73. Lorsque la température décroît, ces agrégats forment progressivement des cristaux lamellaires et cubiques



dont la taille diminue (5  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$ ). Pour l'essai avec un rapport Mo/Cs = 0,03, les agrégats obtenus vers 600°C sont de forme circulaire avec une taille de 100  $\mu\text{m}$ , plus spécifique à la condensation de particules liquides de CsI. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus précédemment lors de la vaporisation de CsI sous vapeur d'eau [1].

Il apparaît nettement une évolution de la morphologie des agrégats collectés sur les lames de quartz avec la température et avec le rapport Mo/Cs. En effet, plus le molybdène est en excès par rapport au césium, plus les dépôts à 600°C ont une forme lamellaire, caractéristique de la cristallisation des oxydes de molybdène [1]. Au contraire, plus la quantité de molybdène est faible, plus les dépôts tendent vers une forme circulaire, ayant l'apparence de gouttelettes riches en CsI.

Les composés identifiés grâce aux spectres purs extraits des images Raman réalisées sur l'ensemble des échantillons sont résumés dans le *Tableau 2.4-1*. Les spectres Raman des composés purs sont donnés en annexe n°3 (C.5). Comme attendu, plus le rapport Mo/Cs dans la zone haute température est important, plus les molybdates de césium sont riches en molybdène.  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$  est identifié dès que le rapport Mo/Cs dans la zone haute température atteint 2,06.

		CsI pur	Mo-1	Mo-2	Mo-3	Mo-4	Mo-5	
Injection	Mo/Cs	–	0,03	1,05	2,09	3,56	6,18	
	Mo/Cs réévalué	–	<b>0,03</b>	<b>0,17</b>	<b>0,73</b>	<b>2,06</b>	<b>4,9</b>	
	Cs/I	1	1,01	1,00	0,99	1,00	0,96	
Dépôts lames de quartz	Lame n° 1 (entre 1050°C et 850°C)	–	–	$\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	
	Lame n° 2 (entre 800°C et 600°C)	–	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ $\alpha\text{-MoO}_3$	
Filtres (F2 et F3)		–	–	$\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ $\alpha\text{-MoO}_3$	
Rapports déterminés sur les filtres par ICP-MS	F2	Mo/Cs	–	0,05	0,15	1	1,94	4,61
		Cs/I	0,89	0,95	1,07	2,47	3,87	31,01
	F3	Mo/Cs	–	0,05	0,15	0,52	1,39	3,11
		Cs/I	0,9	0,94	1,07	1,43	2,24	33,24

*Tableau 2.4-1 : Composés identifiés par microspectrométrie Raman dans les dépôts collectés sur les lames de quartz et les particules collectées sur les filtres F2 et F3 pour les différents essais*

L'évolution du rapport Mo/Cs estimé le long de chaque lame par analyse semi-quantitative en MEBE-EDX est tracée sur les *Figure 2.4-3*, *Figure 2.4-4* et *Figure 2.4-5*. Les valeurs obtenues sont relativement proches des rapports atomiques des composés de molybdates de césium identifiés par spectrométrie Raman. Pour l'essai Mo-4, le rapport Mo/Cs augmente de manière significative lorsque la température du fluide atteint 700°C. Cet excès en molybdène peut être relié à la présence de  $\text{MoO}_3$ , comme nous l'avons observé pour l'essai Mo-5.

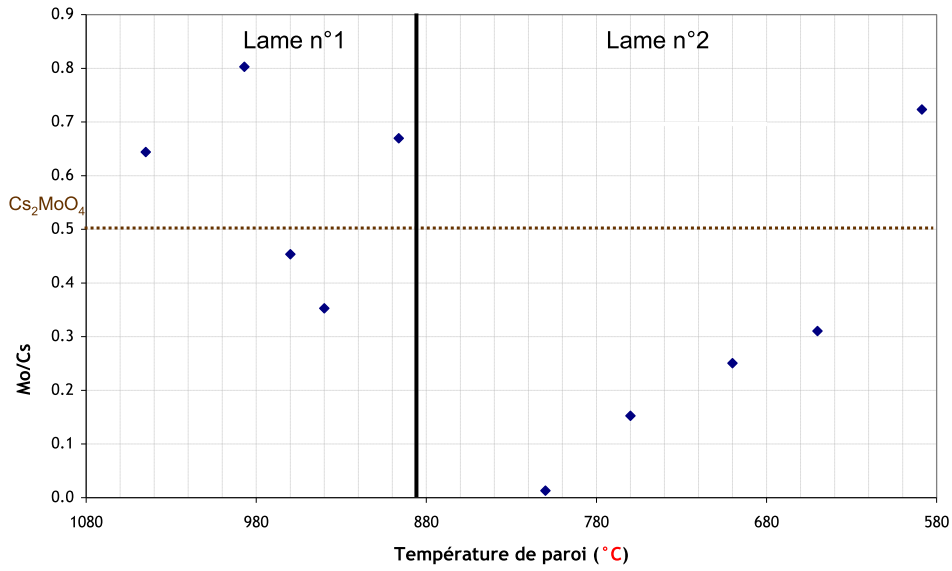


Figure 2.4-3 : Evolution du rapport Mo/Cs des dépôts sur les lames de quartz en fonction de la température pour l'essai Mo/Cs = 0,03 (Mo-1)

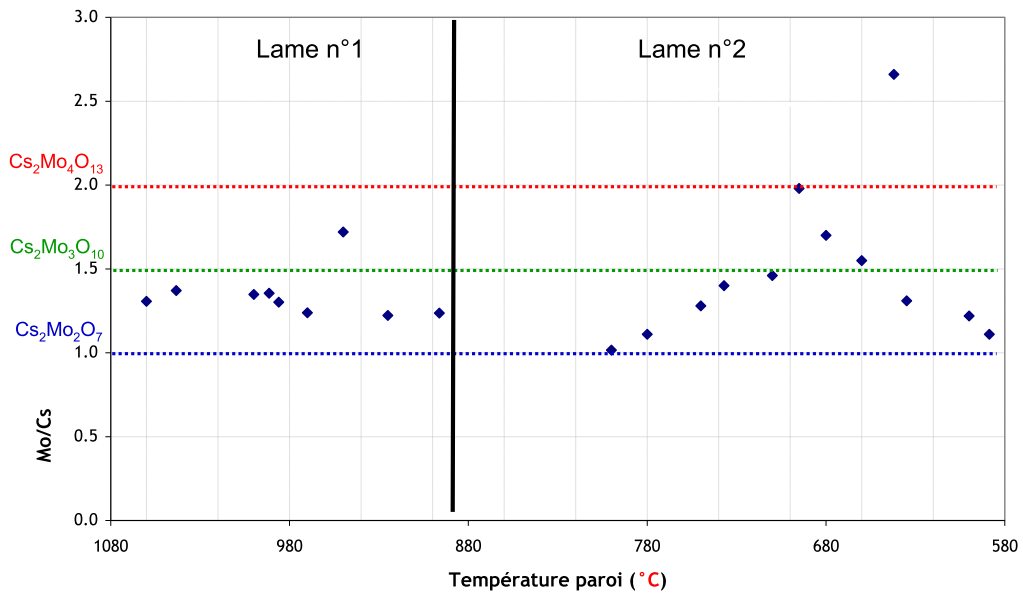


Figure 2.4-4 : Evolution du rapport Mo/Cs des dépôts sur les lames de quartz en fonction de la température pour l'essai Mo/Cs = 0,73 (Mo-3)

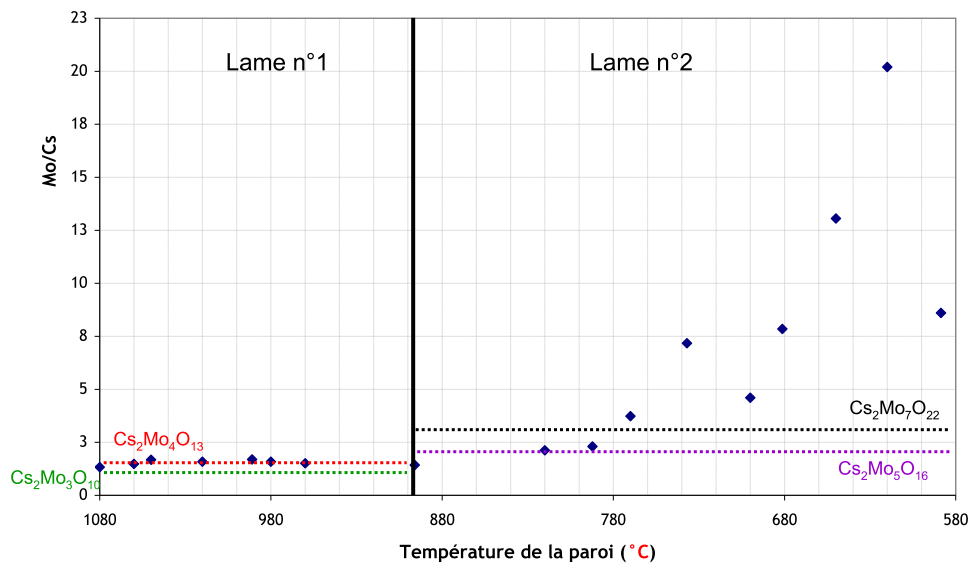


Figure 2.4-5 : Evolution du rapport Mo/Cs des dépôts sur les lames de quartz en fonction de la température pour l'essai Mo/Cs = 2,06 (Mo-4)

Aucune bande Raman n'a été observée dans la zone spectrale étudiée pour l'essai de vaporisation de CsI pur. En effet, CsI ne présente pas de bande Raman de premier ordre dans la zone spectrale étudiée.

Les images MEBE-EDX enregistrées pour les filtres ne permettent pas d'évaluer la morphologie des particules dont la taille est inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ , et qui correspond à la limite de visualisation du MEBE utilisé. Les composés identifiés par microspectrométrie Raman sur les filtres sont donnés dans le *Tableau 2.4-1*. Les spectres Raman des espèces identifiées sur les filtres F2 et F3 sont analogues à ceux obtenus lors de l'analyse des dépôts collectés sur les lames n°2. Ce résultat montre qu'aucune évolution chimique n'a lieu après 600°C.

Les teneurs élémentaires obtenues après l'attaque chimique des filtres ont été déterminées afin de calculer les rapports Mo/Cs et Cs/I caractéristiques pour chaque essai (*Tableau 2.4-1*). La *Figure 2.4-6* montre l'évolution du rapport Mo/Cs déterminé sur les filtres à 150°C en fonction du rapport Mo/Cs injecté à haute température. Les rapports Mo/Cs déterminés à partir de l'analyse des filtres sont inférieurs à ceux calculés à haute température. Ce résultat peut traduire des dépôts préférentiels de molybdène entre la zone haute température et le filtre de collecte.

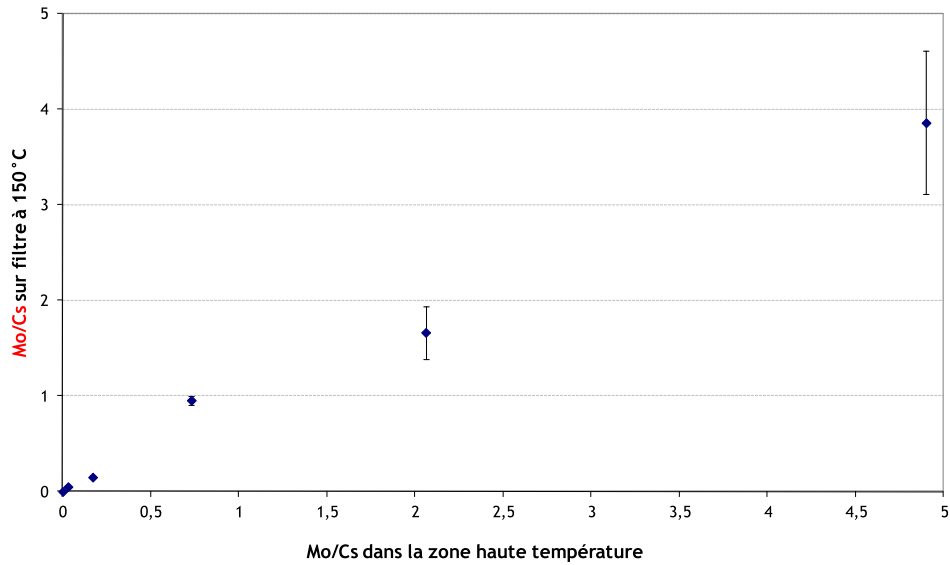


Figure 2.4-6 : Evolution du rapport Mo/Cs déterminé sur les filtres à 150°C en fonction du rapport Mo/Cs injecté à haute température

La Figure 2.4-7 montre l'évolution du rapport Cs/I déterminé sur les filtres à 150°C en fonction du rapport Mo/Cs injecté à haute température. Sur les filtres, le rapport Cs/I est supérieur à 1 pour les essais présentant un rapport Mo/Cs > 0,17. Ce rapport augmente significativement dans la gamme [2,06 - 4,90], ceci quelle que soit la ligne de prélèvement considérée. Cette augmentation significative peut s'expliquer par la quantité d'iode piégé sur le filtre très faible par rapport à celle en césium. Ceci serait cohérent avec le résultat qui montre que la fraction en iode gazeux par rapport à l'iode total de la ligne atteint 80 %.

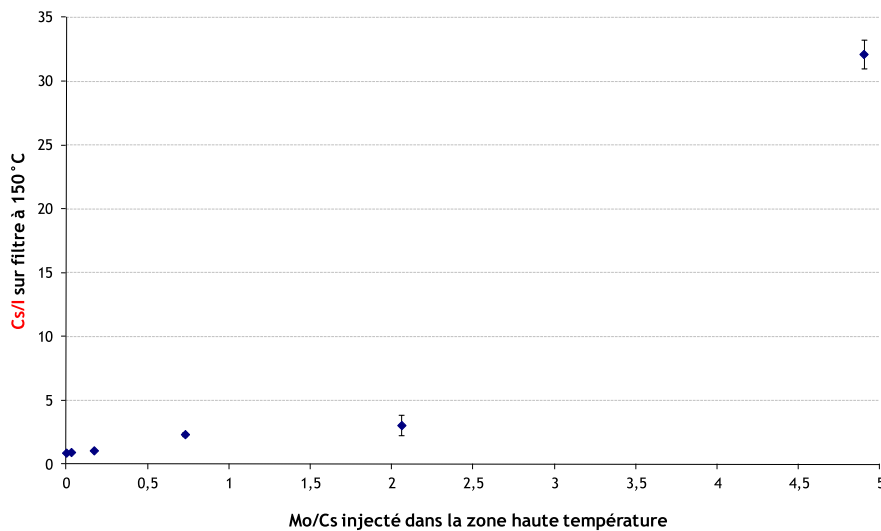


Figure 2.4-7 : Evolution du rapport Cs/I déterminé sur les filtres à 150°C en fonction du rapport Mo/Cs injecté à haute température

Le tableau 2.4-2 regroupe l'ensemble des données issues des analyses XPS des particules piégées sur le filtre F2 ainsi que la comparaison avec la littérature. Les spectres sont présentés en annexe n°3 (C.6).

		Résultats expérimentaux					
	Nom	Energie de liaison extraite de la littérature (eV)	Mo-1	Mo-2	Mo-3	Mo-4	Mo-5
CsI	Cs 3d5/2	723,9 [4]	723,9	723,9	–	–	–
	I 3d5/2	618,3 [4]	618,3	618,3	–	–	–
I <sub>2</sub>	I 3d5/2	619,9 [7]	619,9	619,9	619,9	619,9	619,9
Cs-O	Cs 3d5/3	724,5 [3]	–	–	724,4	724,4	724,4
Cs <sub>2</sub> O	Cs 3d5/4	725,1 [3]	725,4	725,4	–	–	–
Mo-O	Mo(+VI) 3d5/2	232,5 [8]	233,3	233,3	233,3	233,3	233,3
	Mo(+VI) 3d3/2	235,6 [8]	236,48	236,48	236,48	236,48	236,48
	Mo(+V) 3d5/2	231,2 [8]	–	–	231,68	231,68	231,68
	Mo(+V) 3d3/2	234,3 [8]	–	–	234,83	234,83	234,83

Tableau 2.4-2 : Positions des pics (eV) obtenus par analyses XPS des échantillons des différents essais ainsi que la comparaison avec les données de la littérature

Les résultats XPS montrent que le molybdène reste au degré d'oxydation +VI quel que soit l'essai considéré, confirmant ainsi qu'aucune réaction de réduction ne se produit lors de la formation des particules. Deux comportements sont à distinguer selon le rapport Mo/Cs :

- lorsque le molybdène est présent en excès par rapport au césium (Mo-3 à Mo-5), la composition du césium est liée à l'oxygène, cela confirme les résultats Raman qui mettaient en évidence la présence de molybdates de césium. Nous n'avons pas détecté de CsI par XPS dans les échantillons considérés. L'iode identifié sur le filtre est identifié comme étant sous une forme I<sub>2</sub>, laissant supposer qu'une faible quantité d'iode serait adsorbé.
- Lorsque le molybdène est présent en faible quantité (Mo-1 et Mo-2), le pic Cs (3d5/2) présente deux contributions : la première est relative au césium associé à l'iode donc sous la forme de CsI et la seconde correspond à Cs<sub>2</sub>O. Ce pic se distingue bien du pic issu de l'analyse des molybdates de césium. De plus, il a été vérifié, par analyse d'une poudre de CsI pure, qu'il n'était pas lié à l'hydratation de CsI. L'iode est également présent sous forme I<sub>2</sub> dans ces échantillons.

Dans une étude antérieure [1], une corrélation entre les résultats expérimentaux et le diagramme de phase Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-MoO<sub>3</sub> a été établie. Afin de comparer les rapports Mo/Cs obtenus par analyse des filtres à ceux correspondant aux composés définis du diagramme de phase, nous avons considéré que : la teneur en molybdène mesurée sur le filtre correspondait au molybdène dans ses

formes  $\text{MoO}_3$  et/ou  $\text{Cs}_x\text{Mo}_y\text{O}_z^d$ , la teneur en césium mesurée sur le filtre correspondait au césium dans ses formes  $\text{CsI}$  et/ou  $\text{Cs}_x\text{Mo}_y\text{O}_z^e$ . En faisant l'hypothèse que la teneur en iode déterminée sur les filtres correspond uniquement à de l'iode retenu sous la forme d'aérosol (i.e.  $\text{CsI}$  à  $150^\circ\text{C}$ ), la quantité totale de césium sur le filtre peut être retranchée de la quantité de césium associé à l'iode (i.e. la quantité en iode). Le rapport  $\text{Mo}/\text{Cs}$  peut-être corrigé du césium de  $\text{CsI}$  pour chaque filtre (Tableau 2.4-3). Une fois placé dans le diagramme  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ , ce rapport correspond au rapport  $\text{Mo}/\text{Cs}$  lié à l'oxygène et est alors corrélé à la présence de polymolybdates de césium. Ces composés peuvent ensuite être comparés aux composés déterminés expérimentalement sur les filtres par microspectrométrie Raman. Cette comparaison montre un excellent accord entre les données expérimentales et les composés définis du diagramme de phase à l'exception de l'essai avec un rapport  $\text{Mo}-2$ .

Essai	Mo/Cs HT réévalué	Mo/Cs corrigé de CsI sur filtre	Composés présents selon le diagramme	Composés présents expérimentalement déterminés par Raman sur les filtres
Mo-1	0,03	-0,91	–	–
Mo-2	0,17	2,00	$\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ , $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$
Mo-3	0,73	1,68	$\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ , $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ , $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$
Mo-4	2,06	2,62	$\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ , $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ , $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$
Mo-5	4,9	4,77	$\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ , $\text{MoO}_3$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ , $\text{MoO}_3$

Tableau 2.4-3 : Détermination des espèces présentes sur le filtre par calcul du rapport  $\text{Mo}/\text{Cs}$  sur le filtre et utilisation du diagramme d'Hoekstra et proportion de césium sous forme de  $\text{CsI}$  par rapport à la quantité totale de césium sur les filtres [2]. Les composés communs sont indiqués en rouge.

### 3 SYNTHÈSE DU CHAPITRE

Il est important de noter que nous avons été amenés à réévaluer le rapport  $\text{Mo}/\text{Cs}$  dans la zone haute température, probablement dû à une vaporisation non constante de la poudre de  $\text{MoO}_3$  sous vapeur d'eau ou à différents phénomènes se produisant entre la zone haute température et les lignes de prélèvement à  $150^\circ\text{C}$ .

Nous avons montré dans ce chapitre une nette influence du molybdène sur la proportion d'iode gazeux généré. La proportion d'iode gazeux collectée augmente lorsque le rapport  $\text{Mo}/\text{Cs}$  augmente et ce dès l'introduction d'une faible quantité de molybdène. La mise en œuvre de bulleurs sélectifs sur le banc expérimental nous a permis d'identifier la composition de l'iode gazeux émis lors des différents essais. L'iode gazeux est constitué d'au minimum 50 % d'iode moléculaire  $\text{I}_2$ , et ce, quel que soit le rapport  $\text{Mo}/\text{Cs}$  considéré. L'analyse des filtres placés en amont des bulleurs montre un rapport  $\text{Cs}/\text{I}$  nettement supérieur à 1 pour les essais présentant un rapport  $\text{Mo}/\text{Cs} > 0,17$ . Ce rapport

<sup>d</sup> La forme  $\text{MoI}_2$  n'est pas considérée comme espèce stable à  $150^\circ\text{C}$ .

<sup>e</sup> On fait l'hypothèse que  $\text{CsOH}$  n'est pas l'espèce majoritaire à  $150^\circ\text{C}$ .

augmente significativement à partir du rapport Mo/Cs de 4,90. Ceci est cohérent avec l'augmentation de la proportion en iode volatil.

Nous avons également pu mettre en évidence la formation des aérosols composés de polymolybdates de césium lorsque le rapport Mo/Cs dans la zone haute température devient significatif. Le rapport stœchiométrique Mo/Cs des aérosols augmente lorsque le rapport Mo/Cs dans la zone haute température augmente. Ceci est cohérent avec les résultats expérimentaux obtenus précédemment [1] et avec le diagramme de phase  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$  [2]. Il semblerait que ces composés se forment en phase condensée à partir de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4(\text{c})$  et de  $\text{MoO}_3(\text{c})$ .

## Références

- [1] Lacoue-Nègre, M., *Chimie de l'iode dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave - Etude de mélanges CsI/MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau*, in *Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement*. 2010, Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille. p. 251.
- [2] Hoekstra, H.R., *The Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> - MoO<sub>3</sub> system*. Inorganic and Nuclear Chemistry Letters, 1973. **9**(12): p. 1291-1301.
- [3] Hocking, W.H., A.M. Duclos, and L.H. Johnson, *Study of fission-product segregation in used CANDU fuel by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) II*. Journal of Nuclear Materials, 1994. **209**(1): p. 1-26.
- [4] Nitti, M.A., et al., *Influence of bias voltage on the stability of CsI photocathodes exposed to air*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2002. **493**(1-2): p. 16-24.
- [5] Cheynet, B. and E. Fischer, *MEPHISTA: A thermodynamic database for new generation nuclear fuels*. 2007.
- [6] McFarlane, J., J.C. Wren, and R.J. Lemire, *Chemical speciation of iodine source term to containment* Nuclear Technology, 2002. **183**: p. 162-179.
- [7] Dillard, J.G., et al., *The adsorption of methyl iodide on uranium and uranium dioxide: Surface characterization using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES)*. Surface Science, 1984. **145**(1): p. 62-86.
- [8] Choi, J.G. and L.T. Thompson, *XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides*. Applied Surface Science, 1996. **93**(2): p. 143-149.



## Chapitre IV

# Modélisation de la chimie et du transport dans le banc expérimental par SOPHAEROS.

Comparaison avec les résultats  
expérimentaux {Cs, I, Mo, O, H}

<b>1</b>	<b>PRESENTATION DU CODE DE CALCUL SOPHAEROS .....</b>	<b>94</b>
1.1	DESCRIPTION GENERALE .....	94
1.2	MODELISATION DU BANC EXPERIMENTAL A L'AIDE DU CODE SOPHAEROS .....	96
1.3	LES DONNEES UTILISEES PAR SOPHAEROS .....	98
<b>2</b>	<b>DESCRIPTION D'UN CALCUL TYPE .....</b>	<b>99</b>
2.1	MODELISATION SOPHAEROS « STANDARD » .....	99
2.2	MODELISATION SOPHAEROS INCLUANT LA CINETIQUE DU SYSTEME {I, O, H} .....	104
<b>3</b>	<b>ANALYSE DU COMPORTEMENT DES ELEMENTS EN FONCTION DU RAPPORT Mo/Cs ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX .....</b>	<b>110</b>
3.1	DISCUSSION SUR LA PROPORTION ET LA COMPOSITION DE L'IODE VOLATIL .....	110
3.2	COMPARAISON DES PHASES CONDENSEES ET AEROSOLS .....	114
3.3	COMPARAISONS AVEC LE CAS REACTEUR : Cs/I = 10 .....	117
<b>4</b>	<b>SYNTHESE DU CHAPITRE.....</b>	<b>119</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1-1 : Phénomènes physico-chimiques décrits dans SOPHAEROS standard.....	96
Figure 1.2-1 : Profils de température expérimentale du fluide et calculée de la paroi interne du tube alumine et temps de séjour associé. ....	97
Figure 2.1-1: Evolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, Mo, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine- calcul standard - Mo/Cs = 4,9 -Cs/I = 1- I/H <sub>2</sub> O = 2.10 <sup>-4</sup> .....	100
Figure 2.1-2 : Zoom de l'évolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, Mo, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul standard - Mo/Cs = 4,9 -Cs/I = 1- I/H <sub>2</sub> O = 2.10 <sup>-4</sup> ..	100
Figure 2.1-3 : Evolution du ratio molaire Cs/I en phase gazeuse en fonction de la température.....	102
Figure 2.1-4 : Evolution de la fraction d'iode volatil (HI, I et I <sub>2</sub> ) par rapport à l'iode total en phase gazeuse (HI, I, I <sub>2</sub> et CsI) en fonction de la température.....	103
Figure 2.1-5 : Evolution du diamètre géométrique moyen (GMD) le long du tube.....	104
Figure 2.1-6 : Mécanismes impliqués dans le transport des aérosols .....	104
Figure 2.2-1 : Evolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, Mo, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul introduisant la cinétique du système {I, O, H}.....	105
Figure 2.2-2 : Evolution de la concentration en HI, I, I <sub>2</sub> et CsI en fonction du temps de calcul dans un volume fermé à 1545°C.....	106
Figure 2.2-3 : Evolution de la concentration en HI, I, I <sub>2</sub> et CsI en fonction du temps de calcul dans un volume fermé à 1195°C.....	106
Figure 2.2-4 : Evolution de la concentration en HI, I, I <sub>2</sub> et CsI en fonction du temps de calcul dans un volume fermé à 755°C .....	107
Figure 2.2-5 : Evolution de la concentration en HI, I, I <sub>2</sub> et CsI en fonction du temps de calcul dans un volume fermé à 510°C Mo/Cs = 6,18 - Cs/I = 1- I/H <sub>2</sub> O = 2.10 <sup>-4</sup> .....	108
Figure 2.2-6 : Evolution de la constante cinétique des réactions (1), (3), (12) et (19) en fonction de la température .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figure 3.1-1 : Evolution du pourcentage en iode volatil par rapport à l'iode injecté en fonction du rapport Mo/Cs.....	111
Figure 3.1-2 : Evolution du pourcentage en iode volatil à 150°C par rapport à la somme de l'iode volatil et sous forme aérosol en fonction du rapport Mo/Cs.....	112
Figure 3.1-3 : Evolution de la pression d'iodure de césium par rapport aux pressions d'iode élémentaire et d'iodure d'hydrogène dans des conditions d'équilibre thermodynamique pour différents rapports Mo/Cs - calcul SOPHAEROS standard. CsI = 1,12.10 <sup>-7</sup> mol/s et I/H <sub>2</sub> O = 10 <sup>-4</sup> .....	113
Figure 3.1-4: Evolution du pourcentage en iode moléculaire I <sub>2</sub> par rapport à l'iode injecté en fonction du rapport Mo/Cs.....	114
Figure 3.2-1 : Evolution des quantités en iode, césium et molybdène mesurées dans le tube en alumine de façon expérimentale et par simulation en fonction du rapport Mo/Cs injecté à haute température .....	115
Figure 3.2-2 : Evolution du rapport Cs/I déterminé sur les filtres (filtre F2 et filtre F3) à 150°C de façon expérimentale et dans le dernier volume du tube par simulation en fonction du rapport Mo/Cs .....	116
Figure 3.2-3 : Evolution du rapport Mo/Cs déterminé sur les filtres (filtre F2 et filtre F3) à 150°C de façon expérimentale et dans le dernier volume du tube par simulation en fonction du rapport Mo/Cs .....	116
Figure 3.3-1 : Evolution de la fraction d'iode volatil par rapport à l'iode injecté en fonction du rapport Mo/Cs injecté calculée pour deux rapports Cs/I - SOPHAEROS version standard .....	117
Figure 3.3-2 : Evolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, Mo, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul standard - Mo/Cs = 0,73 - Cs/I = 10 - I/H <sub>2</sub> O = 2.10 <sup>-4</sup> .....	118
Figure 3.3-3 : Evolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, Mo, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul standard - Mo/Cs = 0,73 - Cs/I = 1 - I/H <sub>2</sub> O = 2.10 <sup>-4</sup> .....	118

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1-1 : Liste des principaux phénomènes modélisés par SOPHAEROS.....	95
Tableau 1.3-1 : Réactions prédominantes du système {I-O-H}.....	99
Tableau 2.2-1 : Schémas réactionnels concernant l'iode volatil impliqués à différentes températures. La valeur encadrée correspond au débit total de l'espèce ou l'élément en mol/s. ....	109

De nombreux logiciels ont été développés dans le monde pour la simulation d'un accident d'un REP et l'évaluation du terme source. Le logiciel ASTEC utilisé dans cette étude est un logiciel développé par les deux organismes de sûreté IRSN et GRS. Le code ASTEC capitalise sous forme de modèles mathématiques, les connaissances acquises jusqu'à présent sur la phénoménologie d'un accident grave et permet de simuler numériquement l'ensemble des phénomènes intervenant au cours d'un accident de fusion du cœur depuis l'évènement initiateur jusqu'à l'éventuel rejet de produits radioactifs à l'extérieur de l'enceinte de confinement. Il permet également, au travers de plusieurs modules distincts, de traiter spécifiquement les mécanismes qui se produisent dans les différentes parties d'un REP. Un de ces modules, nommé SOPHAEROS permet ainsi de calculer le transport et la physicochimie des produits de fission dans le circuit primaire d'un REP.

Ce chapitre présente les principales caractéristiques du module SOPHAEROS du logiciel ASTEC. Le logiciel peut être utilisé dans sa version, dite standard, qui permet de calculer les espèces gazeuses à l'équilibre thermodynamique, ou dans sa version implémentée des cinétiques de réaction du système {I, O, H}.

Les résultats expérimentaux de l'étude du système {Cs, I, Mo, O, H}, présentés dans le chapitre III, ont montré l'influence du molybdène sur la fraction d'iode volatil et sur la composition des aérosols formés. Des calculs, à partir des mêmes conditions initiales, ont été réalisés dans l'objectif de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques impliqués dans le banc mais également de comparer ces résultats à ceux obtenus expérimentalement à 150 °C.

## **1 PRESENTATION DU CODE DE CALCUL SOPHAEROS**

### **1.1 DESCRIPTION GÉNÉRALE**

Le code SOPHAEROS [1-2] est un module du code ASTEC. Il modélise le transport des radionucléides sous forme volatile (gaz, vapeurs)<sup>a</sup> et aérosols dans les circuits d'un réacteur à eau sous pression en situation d'accident grave. Le code repose sur un jeu d'équations basées sur le bilan massique. Il sert notamment à :

- évaluer la rétention des radionucléides dans les circuits ;
- déterminer les caractéristiques physico-chimiques des aérosols et des vapeurs en sortie de circuit primaire et relâchés dans l'enceinte de confinement (composition des vapeurs, granulométrie des aérosols...).

La modélisation d'un circuit par SOPHAEROS est monodimensionnelle. La géométrie du système est construite comme une succession de volumes élémentaires. Chaque volume est défini par :

- la pression et la température du fluide (gaz et aérosols),
- le débit du gaz porteur,
- les dimensions du volume (forme, diamètre et longueur).

Chaque volume comporte une paroi interne décrite par sa température, sa forme et sa matière. Les volumes sont assemblés les uns aux autres par des jonctions. Chaque jonction est caractérisée par

---

<sup>a</sup> Lorsque la phase gaz d'une substance est présente dans les conditions pour lesquelles la substance devrait être en phase solide ou liquide, la phase est appelée « vapeur ». Ceci est en contraste avec un « gaz » qui est un gaz pour lequel aucune phase liquide ou solide ne peut exister à la température d'intérêt (gaz tel que N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> à température ambiante).

le débit massique de gaz porteur qui la traverse. Dans chaque volume élémentaire, les différents phénomènes physico-chimiques modélisés sont listés dans le *Tableau 1.1-1*.

Phénomènes relatifs à la phase vapeur (gaz)	Phénomènes relatifs à la phase aérosol	Phénomènes relatifs aux phases vapeur et aérosol
Chimie en phase gaz	Sédimentation gravitationnelle	Nucléation homogène
Sorption sur les surfaces	Dépôt par impaction	Nucléation hétérogène
Condensation sur les surfaces	Diffusion turbulente ou laminaire	
	Thermophorèse	
	Diffusiophorèse	
	Agglomération	
	Resuspension mécanique	

*Tableau 1.1-1 : Liste des principaux phénomènes modélisés par SOPHAEROS*

Dans chaque volume, cinq états physiques sont considérés (*Figure 1.1-1*) :

- *Phase gazeuse* : cette phase comprend toutes les espèces à l'état gazeux. La condensation peut s'effectuer sur les parois ou sur les particules présentes dans le volume, se sorber sur les parois ou former des aérosols par nucléation homogène ou hétérogène. On notera que dans la version standard de SOPHAEROS, la composition chimique de la phase gazeuse est calculée dans chaque volume de contrôle en supposant que les espèces et éléments sont à l'équilibre thermodynamique. L'enthalpie libre du mélange gazeux est minimisée en considérant l'ensemble des phases susceptibles de se former. Les données thermodynamiques (à savoir : pressions de vapeur saturante, enthalpies libres des différentes phases...) des produits concernés sont issues de la base de données MDB [3]. Outre l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique, il est admis que la composition du gaz porteur ne change pas, même s'il participe aux réactions chimiques, et que l'énergie impliquée dans les réactions chimiques est négligeable. Ceci suppose que le gaz porteur est largement en excès par rapport aux autres espèces chimiques transportées.
- *Phase condensée* : il s'agit des vapeurs qui se sont condensées sur les parois.
- *Phase sorbée* : cette phase correspond aux espèces gazeuses sorbées sur les parois.
- *Phase aérosols en suspension* : il s'agit des aérosols transportés dans le gaz vecteur.
- *Phase aérosols déposés* : cette phase regroupe tous les aérosols qui se sont déposés sur les parois.

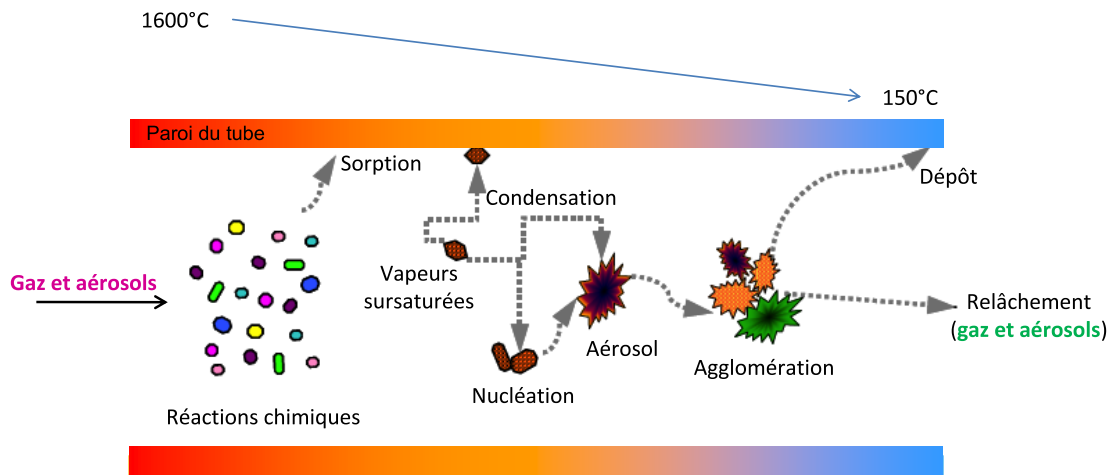


Figure 1.1-1 : Phénomènes physico-chimiques décrits dans SOPHAEROS standard

La modélisation des phénomènes physico-chimiques par le code SOPHAEROS est décrite en détail dans l'annexe n°4 (D.1). Notons que dans les simulations SOPHAEROS, ni les réactions hétérogènes ni les réactions homogènes en phase condensée n'ont été prises en compte.

## 1.2 MODELISATION DU BANC EXPERIMENTAL A L'AIDE DU CODE SOPHAEROS

Seule une partie du banc a été modélisée. Elle correspond à la seconde moitié du tube en alumine et s'étend du centre de la zone haute température (cote 0,555 m<sup>b</sup>) jusqu'à la sortie du tube (cote = 1 m). Cette partie du tube a été représentée comme la succession de 36 volumes de contrôle. Le profil de température du fluide issu de la qualification thermo-hydraulique (chapitre II) a été utilisé pour la création du maillage du tube (Figure 1.2-1). La température de la paroi interne du tube a été déterminée à partir du profil de température de paroi externe déterminé expérimentalement. L'établissement du profil de température de paroi interne du tube est basé sur l'hypothèse que le transfert de chaleur est uniquement radial. Le transfert de chaleur axial n'est pas pris en compte ni dans le fluide, ni dans le tube. Les températures ainsi évaluées correspondent à des valeurs minimales car la perte de chaleur entre le fluide et la paroi est considérée comme maximale. Le profil a été établi à partir des équations (1) à (3).

$$P = Q_{m,gaz} \times \overline{C_{p,g}} \times (T_{fi} - T_{fi+1}) \quad (1)$$

$$P = h_{conv} \times \pi \times D_{int} \times \Delta x \times (\overline{T_f} - T_{paroi\_interne}) \quad (2)$$

$$h_{conv} = \frac{\lambda \times Nu}{D_{int}} \quad (3)$$

Avec :

$P$  : la puissance évacuée radialement (W);

$Q_{m,gaz}$  : le débit massique du gaz porteur (kg/s);

<sup>b</sup> L'origine est prise à l'extrémité amont du tube.

$\overline{C_{p,g}}$  : la capacité thermique massique du mélange (J/kg.K)<sup>c</sup> ;

$T_{fi}$  : la température du fluide à l'abscisse  $i$  (K) ;

$h_{conv}$  : le coefficient d'échange convectif (W/m<sup>2</sup>.K) ;

$D_{int}$  : le diamètre interne du tube (m) ;

$\Delta x$  : élément de longueur axial (m) ;

$\overline{T_f}$  : la température du fluide moyenne (K) ;

$T_{paroi\_interne}$  : la température de paroi interne (K) ;

$\lambda$  : la conductivité thermique (W/m.K)<sup>d</sup> ;

$Nu$  : le nombre de Nusselt (valant 3,66 constant et justifié par un nombre de Reynolds inférieur à 2200<sup>e</sup>);

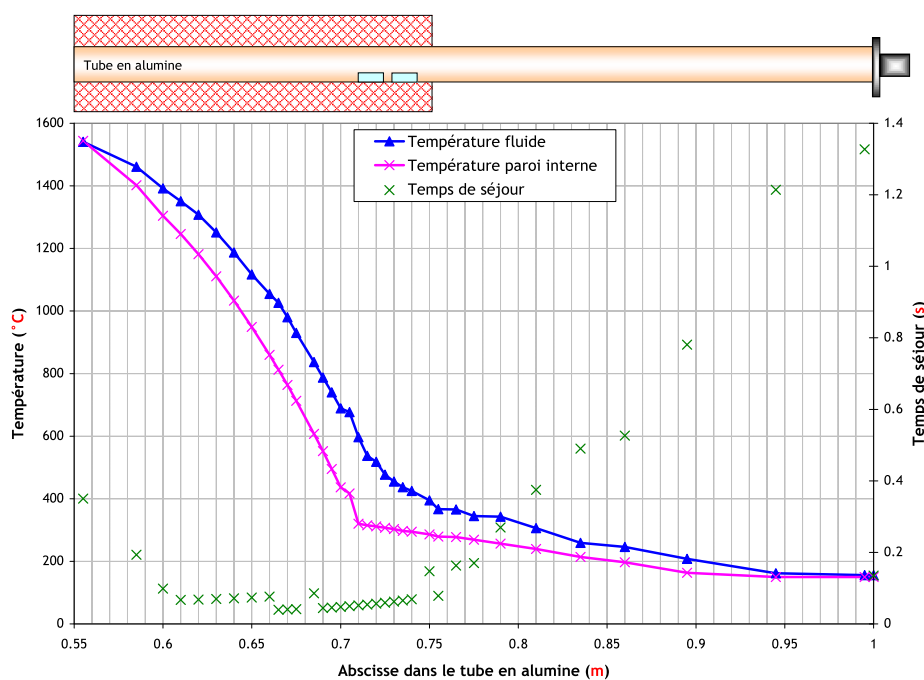


Figure 1.2-1 : Profils de température expérimentale du fluide et calculée de la paroi interne du tube alumine et temps de séjour associé.

La construction du jeu de données a été réalisée de telle sorte que les températures du fluide et des parois internes aux deux points les plus chauds et les plus froids soient égales. La modélisation est construite avec l'objectif de limiter les différences de température du fluide entre deux volumes successifs à 100°C. L'abscisse indiquée dans le tableau pour chaque volume est l'abscisse au centre du volume considéré.

Les températures, fluide et paroi, n'évoluent plus (maintien à 150°C) entre la sortie du tube en alumine et la ligne de prélèvement, ce qui limite les réactions chimiques. Cette zone n'a pas été

<sup>c</sup>  $C_{p(H_2O)}=0,599T+1678,96$  et  $C_{p(Ar)}=520,32$

<sup>d</sup> Pour un mélange H<sub>2</sub>O/Ar (50/50),  $\lambda=7,81T-6,25 \cdot 10^{-3}$

<sup>e</sup> Le nombre de Reynolds calculé dans le tube en alumine est inférieur à 200. Le régime d'écoulement est donc laminaire au sein du tube.

modélisée. Ce choix a pour conséquence de maximiser les quantités d'aérosols en suspension obtenues dans le dernier volume du calcul. Les dépôts possibles d'aérosols entre la sortie du tube et la ligne de prélèvement ne sont donc pas pris en compte.

Des particules d'alumine<sup>f</sup> de taille nanométrique ont été intégrées dans le calcul car la présence de particules initiales d'alumine dans le banc expérimental est inévitable, dû à l'utilisation d'une colle céramique à base d'alumine. L'introduction pour la simulation, d'une concentration en particules d'alumine dans le tube favorise le phénomène de nucléation hétérogène sur ces particules préexistantes au détriment de la nucléation homogène. En effet, pour qu'il y ait nucléation homogène, il faut qu'il y ait une sursaturation importante des vapeurs. La nucléation sur un support (particules d'alumine notamment) permet d'abaisser la barrière énergétique nécessaire à la formation d'une interface liquide-vapeur ou solide-vapeur.

### 1.3 LES DONNEES UTILISEES PAR SOPHAEROS

Il existe plus de 800 espèces dans la base de données SOPHAEROS, appelée MDB pour *Material Data Bank* [3]. Cette base a été développée pour le code ASTEC et incorpore différentes grandeurs physicochimiques (dont la pression de vapeur saturante et le logarithme de la constante d'équilibre entre l'espèce  $i$  et les éléments gazeux à une température considérée  $T_f$  ( $\log [K_i(T_f)]$ )), relatives aux espèces chimiques susceptibles d'être présentes dans le réacteur lors d'un accident grave.

Les espèces des systèmes chimiques étudiés (y compris l'argon, gaz porteur), leurs enthalpies libres associées déduites des constantes d'équilibre sont présentées en annexe n°4 (D.2). La version notée b-2009-02-16 de la base a systématiquement été utilisée pour tous les calculs réalisés avec le code SOPHAEROS.

La version v2 du code de calcul ASTEC intègre un modèle calculant la concentration de certaines espèces à partir de réactions cinétiques tout en considérant que les autres espèces sont à l'équilibre thermodynamique. Les constantes de réactions ne sont pas toutes disponibles ou présentent de grandes incertitudes pour les systèmes mettant l'iode en jeu. Seule la modélisation cinétique du système {I, O, H}, plus avancée, est prise en compte [4]. Le système chimique {I, O, H} comprend 12 espèces (I, I<sub>2</sub>, HI, HOI, IO, H<sub>2</sub>, H, H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub>, OH, O, O<sub>2</sub>) et 41 réactions chimiques dont 21 impliquant l'iode. Pour chaque réaction élémentaire, la constante de vitesse directe  $k_d$  est définie par une loi de type Arrhenius tandis que la réaction retour  $k_r$  est calculée à partir de la constante d'équilibre  $K_{eq,p}$  selon le type de réaction. Les modalités de calcul de la constante de vitesse de retour en fonction du type de réaction sont présentées en annexe n°4 (D.3). Cette version sera appelée « cinétique » par comparaison à la version nommée « standard » qui correspond à un calcul dans lequel les réactions en phase gazeuse sont à l'équilibre thermodynamique.

La liste des réactions pour lesquelles la cinétique est prise en compte est donnée en annexe n°4 (D.4). Des études de sensibilités sur les constantes cinétiques ont permis de déterminer quelles réactions jouaient un rôle essentiel sur la composition de l'iode [4]. Ces dernières sont données dans le *Tableau 1.3-1*.

<sup>f</sup> Débit d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.10<sup>-10</sup> kg/s ; rayon d'une particule = 10<sup>-9</sup> m)

Numéro	Réactions
1	$I + H_2 \rightarrow HI + H$
3	$I + HI \rightarrow H + I_2$
12	$I_2 + H_2 \rightarrow HI + HI$
19	$I + I \rightarrow I_2$

Tableau 1.3-1 : Réactions prédominantes du système {I-O-H}

En version standard, la composition en phase gazeuse est calculée en supposant toutes les espèces à l'équilibre, le calcul est réalisé par la minimisation de l'enthalpie libre du système. La composition dépend donc de l'enthalpie libre de chaque espèce participant au système et de l'inventaire élémentaire des espèces chimiques.

En version cinétique, deux types de calculs (équilibre thermodynamique et cinétique chimique) sont associés à une température donnée, la composition est calculée de manière itérative. Il faut distinguer les espèces participant uniquement à l'équilibre thermodynamique (liste 1 : toutes les espèces exceptées celles de la liste 2), les espèces participant uniquement aux réactions cinétiques (liste 2 : I, I<sub>2</sub>, HI, HOI, IO, H<sub>2</sub>, H, H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub>, OH, O, O<sub>2</sub>) et les espèces impliquées dans les deux phénomènes (liste 3 : I, H<sub>2</sub>O, O, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>). Dans un premier temps, la composition est calculée à l'équilibre thermodynamique (liste 1 et liste 3) à partir des propriétés thermodynamiques et des bilans élémentaires issus de ces espèces. Puis les flux réactifs sont calculés à partir des constantes cinétiques des réactions et de la concentration des espèces (liste 2 et liste 3). Les espèces formées résultent de la convergence des calculs thermodynamiques et des calculs cinétiques. Pour toute espèce formée uniquement par la cinétique, sa masse est retranchée de l'inventaire élémentaire nécessaire au calcul thermodynamique puisqu'elle ne fait pas partie de la liste des espèces impliquées dans l'équilibre thermodynamique. Il s'agit d'une modélisation combinée incluant la thermodynamique et la cinétique chimique du système {I, O, H}.

## 2 DESCRIPTION D'UN CALCUL TYPE

Dans le jeu de données, tous les modèles utilisés pour décrire les phénomènes physiques et chimiques exceptés les phénomènes de diffusiophorèse, d'adsorption sur les parois, de *fall-back* et de frottements, ont été activés. Les paramètres impliqués dans les modèles activés sont les valeurs par défaut. A l'injection, le rapport I/H<sub>2</sub>O est toujours de 10<sup>-4</sup> et le rapport Cs/I de 1. Les quantités injectées sont introduites sous forme d'iodure de césium CsI et d'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>.

Un calcul type, défini à partir de l'expérience de vaporisation avec un rapport Mo/Cs = 4,9, est présenté et discuté en détail. Les résultats des calculs en version « standard » puis en version « cinétique » sont décrits.

### 2.1 MODELISATION SOPHAEROS « STANDARD »

Les Figure 2.1-1 et Figure 2.1-2 présentent l'évolution des pressions partielles des espèces gazeuses du système {I, Cs, Mo, O, H} en fonction de la température du fluide.



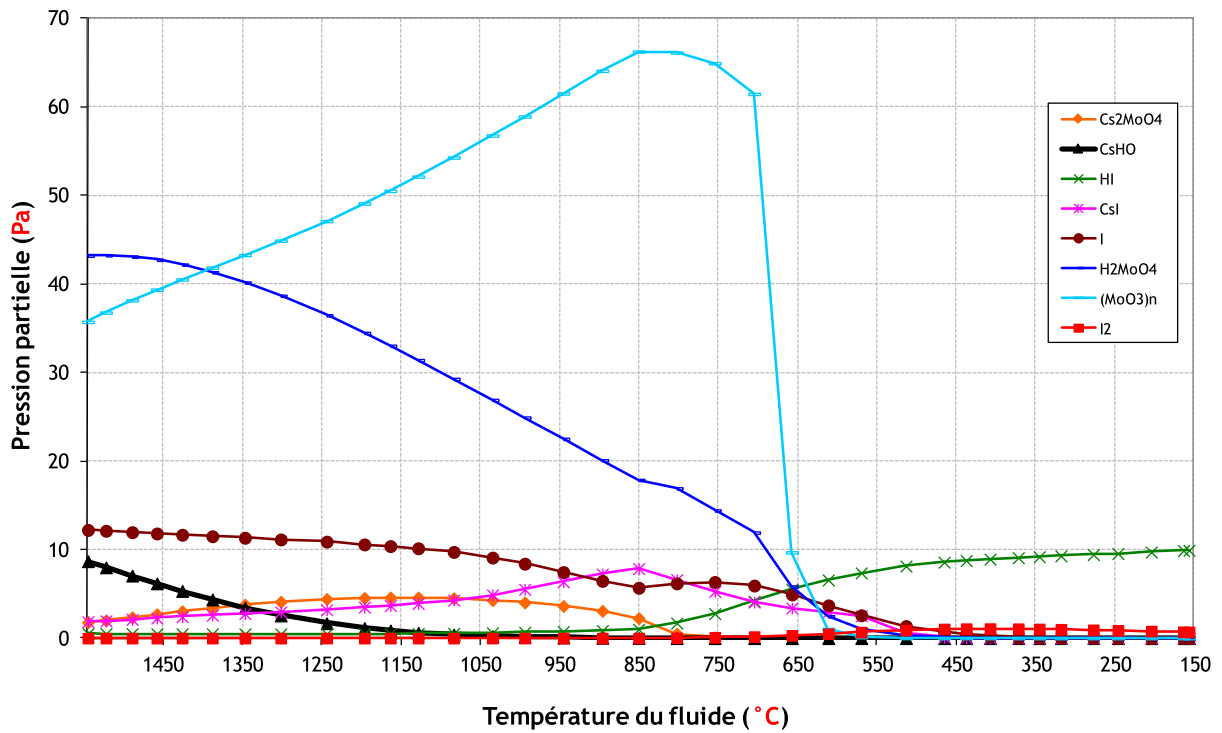


Figure 2.1-1: Evolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, Mo, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul standard -  $Mo/Cs = 4,9$  -  $Cs/I = 1$  -  $I/H_2O = 2 \cdot 10^{-4}$

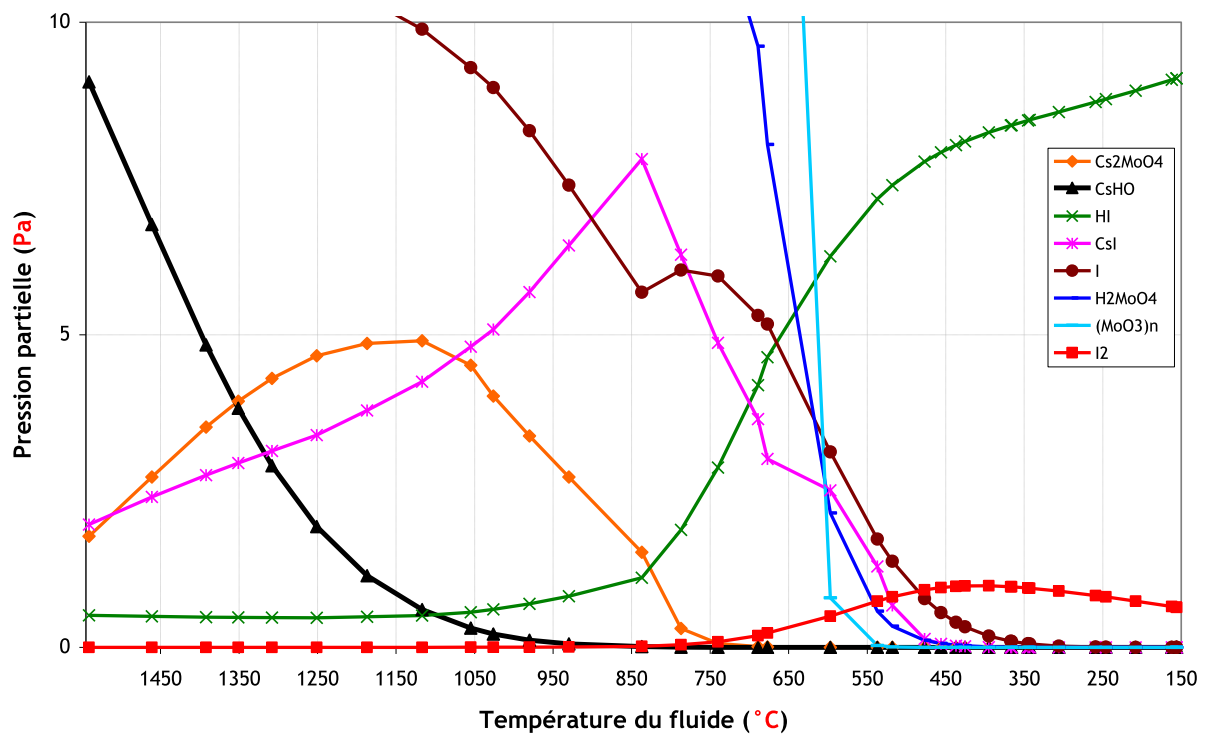
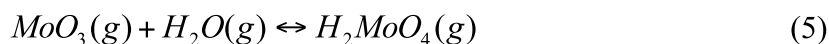
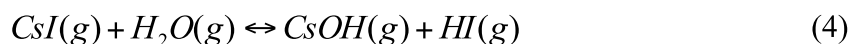


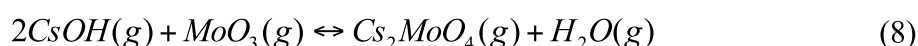
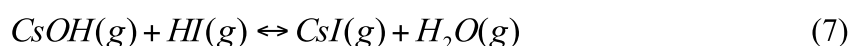
Figure 2.1-2 : Zoom de l'évolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, Mo, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul standard -  $Mo/Cs = 4,9$  -  $Cs/I = 1$  -  $I/H_2O = 2 \cdot 10^{-4}$

Au point d'entrée, les espèces gazeuses majoritaires à l'équilibre thermodynamique sont  $H_2MoO_4$ , I, CsOH et  $(MoO_3)_n$ <sup>g</sup>. L'hydroxyde de césium CsOH et l'acide molybdique  $H_2MoO_4$  proviennent des équilibres (4) et (5).



L'évolution des pressions partielles des espèces peut être découpée en trois zones :

- de 1550°C à 950°C : zone pour laquelle toutes les espèces sont sous forme gazeuse. L'hydroxyde de césium CsOH réagit avec HI et  $MoO_3$  pour former CsI et  $Cs_2MoO_4$ . L'évolution de ces pressions partielles peut-être écrite d'après les trois équilibres :



Vers 1050°C, la pression partielle en CsOH est presque nulle, seules les espèces  $Cs_2MoO_4$  et CsI sont les espèces contenant du césium. On remarque que l'augmentation de la pression de CsI peut être corrélée à la diminution de la pression de  $Cs_2MoO_4$  suivant les réactions (6) à (8).

- De 950°C à 500°C : zone pour laquelle les condensations des espèces gazeuses ont lieu, les espèces gazeuses condensent en premier lieu sur les parois du tube puis sur les aérosols. Marion Lacoue-Nègre [5] a montré que les débits de condensation des vapeurs sur les aérosols sont plus importants que sur les parois. Ce phénomène est expliqué par la plus grande surface spécifique des particules. La surface offerte par les aérosols pour la condensation des vapeurs est nettement plus grande que celle des parois<sup>h</sup>. La première espèce à se condenser est  $Cs_2MoO_4$  (vers 950°C) et la dernière espèce est CsI (vers 550°C). La *Figure 2.1-3* indique les condensations de ces deux espèces.

<sup>g</sup>  $(MoO_3)_n$  comprend tous les polymères de l'oxyde de molybdène  $MoO_3$  (n = 1, 2, 3, 4, 5).

<sup>h</sup> 0,15 m<sup>2</sup> pour les aérosols et environ 10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup> pour les parois

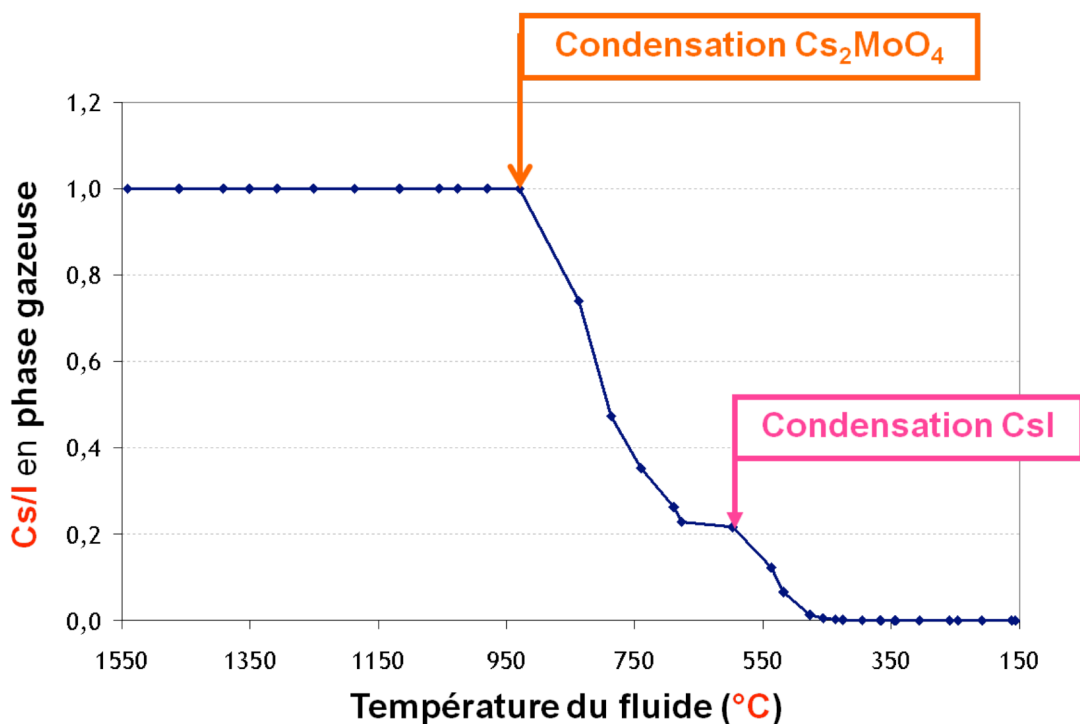


Figure 2.1-3 : Evolution du ratio molaire Cs/I en phase gazeuse en fonction de la température.

L'iodure de césium CsI devient l'espèce à base de césium la plus stable en phase gazeuse. Vers 850 °C, la pression partielle de CsI diminue brutalement. Cela correspond au point où la condensation de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> est maximale. La condensation de CsI dès 850 °C explique, en partie, ce phénomène. A cette même température, on observe une augmentation légère de la pression partielle de I et une plus importante de la pression partielle de HI. Il semblerait que CsI soit impliqué dans la formation de ces deux espèces iodées gazeuses. On suppose que la condensation de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> entraîne la consommation de CsOH à partir de la réaction (8), et donc la dissociation de CsI en faveur de la formation de HI à partir de la réaction (7). Le césium libéré réagirait avec MoO<sub>3</sub> en excès pour former Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, qui se condenserait instantanément. Vers 750 °C, la pression de I diminue à nouveau, suggérant que la réaction (6) a lieu.

- En dessous de 500 °C : tout le molybdène et le césium sont condensés et donc transportés uniquement sous forme de particules. La phase gazeuse est alors composée des espèces du système {I, O, H}. L'espèce gazeuse prédominante jusqu'à la sortie du dispositif à 150 °C est HI. L'iode moléculaire I<sub>2</sub> n'est prédit qu'en faible quantité par ces calculs (environ 12 % de l'iode volatil total à 150 °C). La répartition entre HI et I<sub>2</sub> est fixée par l'équilibre (9)<sup>i</sup> (K ≈ 240 à 150 °C).



La fraction d'iode volatil (HI, I et I<sub>2</sub>) par rapport à l'iode total en phase gazeuse (HI, I, I<sub>2</sub> et CsI), a été tracée en fonction de la température sur la Figure 2.1-4. Comme cela l'a été énoncé

<sup>i</sup> Dans cet équilibre et aux températures inférieures à 450 °C, l'hydrogène n'est pas le résultat de la dissociation du gaz porteur mais le produit de la décomposition de HI.

précédemment, de 1550°C à 850°C, la fraction d'iode volatil diminue avec la température ; l'iode atomique I est consommé pour former l'iodure de césium Csl. Dès 850°C, la fraction d'iode volatil augmente. Ceci signifie que la fraction d'iode volatil calculée à 750°C ne correspond pas à celle déterminée à 150°C, contrairement aux calculs thermodynamiques réalisés par McFarlane [6]. Les phénomènes de transports modélisés par SOPHAEROS ont donc comme conséquence l'augmentation de la fraction d'iode volatil en-dessous de 750°C.

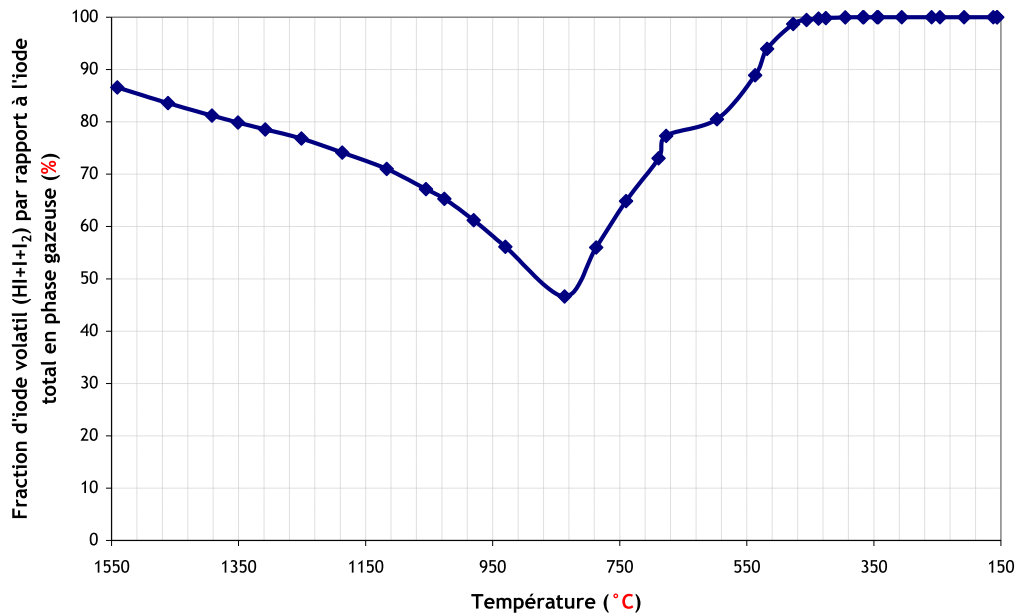


Figure 2.1-4 : Evolution de la fraction d'iode volatil (HI, I et I<sub>2</sub>) par rapport à l'iode total en phase gazeuse (HI, I, I<sub>2</sub> et Csl) en fonction de la température

Les Figure 2.1-5 et Figure 2.1-6 rassemblent les résultats concernant les aérosols. La Figure 2.1-5 représente l'évolution du diamètre géométrique moyen des aérosols le long du tube en alumine. Quatre phases sont visibles :

- la première a lieu entre 1560°C et 950°C, le diamètre des particules est relativement constant (< 25 nm). Le diamètre des particules est supérieur à celui défini initialement pour les particules en alumine (2 nm) probablement du fait de la coagulation et de l'agglomération des particules d'alumine entre elles et n'est pas lié à la condensation d'autres espèces sur les particules en alumine.
- La deuxième phase a lieu entre 950°C et 550°C. Vers 950°C a lieu la condensation de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> et la taille des aérosols augmente de façon importante, corrélée à la condensation des espèces H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, (MoO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>.
- La dernière phase, à partir de 550°C, zone pour laquelle l'augmentation de la taille des particules est moindre, peut être attribuée aux phénomènes de coagulation et d'agglomération des particules mais également à la condensation de Csl. Le diamètre géométrique moyen (GMD) est de l'ordre de 300 nm en sortie du tube.

Le mécanisme de transport qui domine est la thermophorèse.

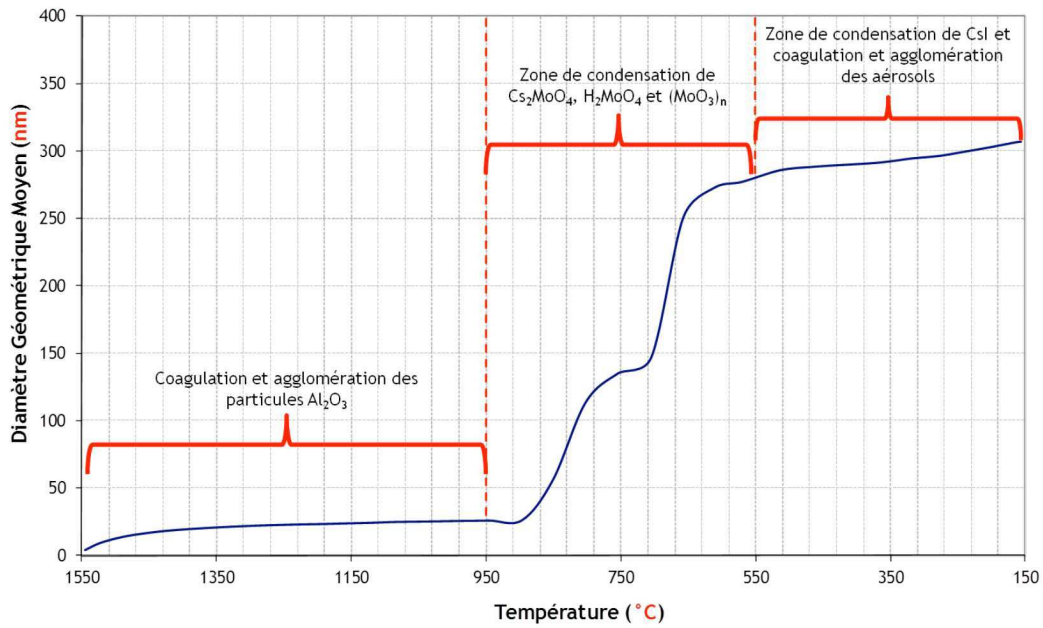


Figure 2.1-5 : Evolution du diamètre géométrique moyen (GMD) le long du tube

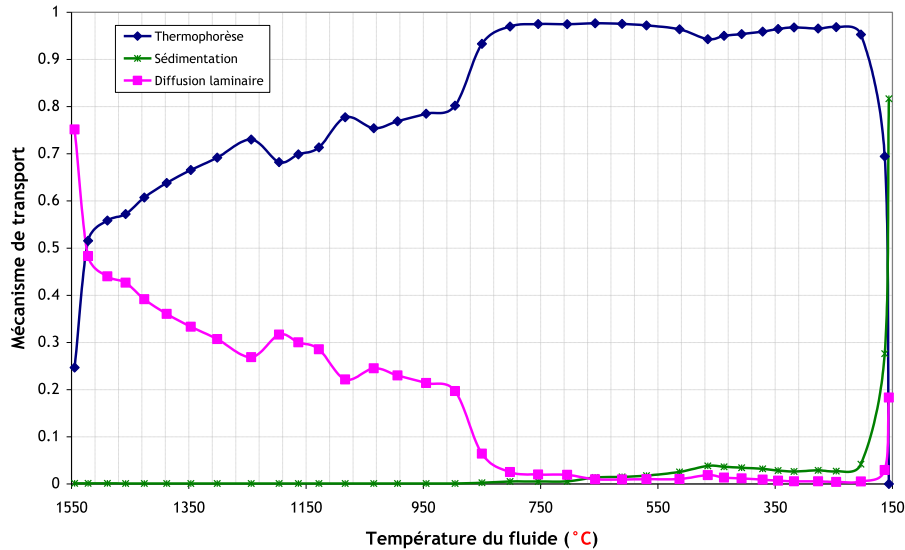


Figure 2.1-6 : Mécanismes impliqués dans le transport des aérosols

## 2.2 MODELISATION SOPHAEROS INCLUANT LA CINETIQUE DU SYSTEME {I, O, H}

Un calcul version « cinétique » a été réalisé pour l'essai de rapport Mo/Cs = 4,9. La Figure 2.2-1 présente l'évolution des pressions partielles pour ce calcul. De 1550°C à 850°C, les espèces majoritaires sont les mêmes que celles mises en évidence avec le calcul standard. A 850°C, contrairement à ce qui a été noté lors du calcul dans sa version standard, la pression en iodure d'hydrogène HI n'augmente pas. Seul l'iode élémentaire I est formé par décomposition de l'iodure de césium CsI. A partir de 650°C, la pression partielle de l'iode moléculaire  $\text{I}_2$  augmente, jusqu'à représenter 90 % de l'iode volatil total à 150°C.

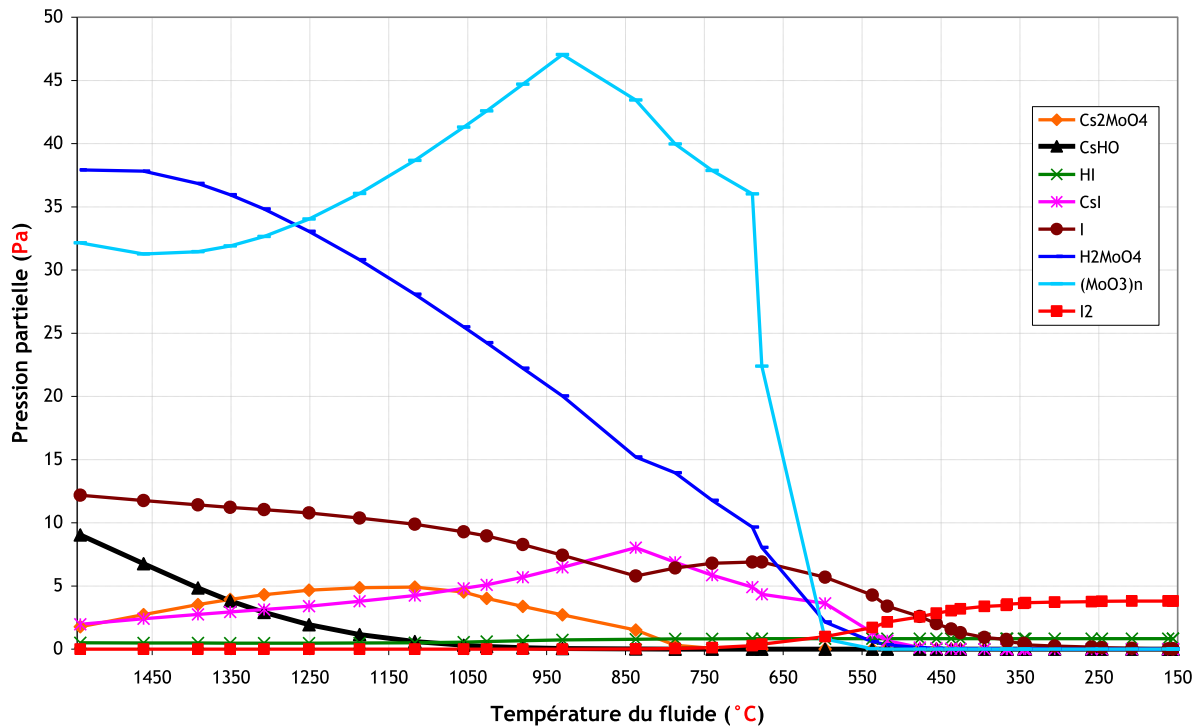


Figure 2.2-1 : Evolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, Mo, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul introduisant la cinétique du système {I, O, H}

La composition de la phase gazeuse à 150°C est différente de celle calculée en ne prenant en compte que des équilibres thermodynamiques entre les espèces gazeuses. Pour identifier à partir de quelle température intervient l'effet cinétique dans la formation de l'iode moléculaire, cinq calculs ont été réalisés en faisant évoluer une composition (comprenant I, Cs, Mo, O et H) à la même température (comme s'il s'agissait d'un volume fermé) sur une longue durée (minimum 10000 secondes). Les températures de parois interne et externe ont été imposées comme égales et tous les phénomènes de transport ont été désactivés. On ne regarde donc que l'évolution des espèces iodées gazeuses CsI, I, HI et I<sub>2</sub>, bien que toutes les espèces recensées sur la Figure 2.2-1 soient également présentes. Cinq températures spécifiques ont été sélectionnées :

- la haute température (1425°C) est représentative de la zone de mélange des espèces dans le tube ;
- 1195°C est une température intermédiaire entre la zone haute température et les premières condensations ;
- 755°C ; après la condensation de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> sur les parois et les aérosols ;
- 510°C ; après la condensation de CsI sur les parois et les aérosols ;
- 155°C correspond à la température du dernier point en sortie du tube (150°C).

Chaque température correspond à un volume dans le maillage du banc et donc sont associés à ces températures des temps de séjours spécifiques. Ces temps de séjours sont précisés sur la Figure 1.2-1 du paragraphe 1.2. La composition initiale pour chaque température (i.e. volume) correspond à

la composition calculée à cette température avec les constantes cinétiques. Les quantités calculées à l'équilibre thermodynamique sont indiquées par des flèches.

A haute température (1425°C) (Figure 2.2-2), l'iode atomique domine. Toutes les espèces atteignent instantanément ( $t < 10^{-4}$  seconde) une concentration constante, qui correspond à la concentration calculée à l'équilibre thermodynamique.

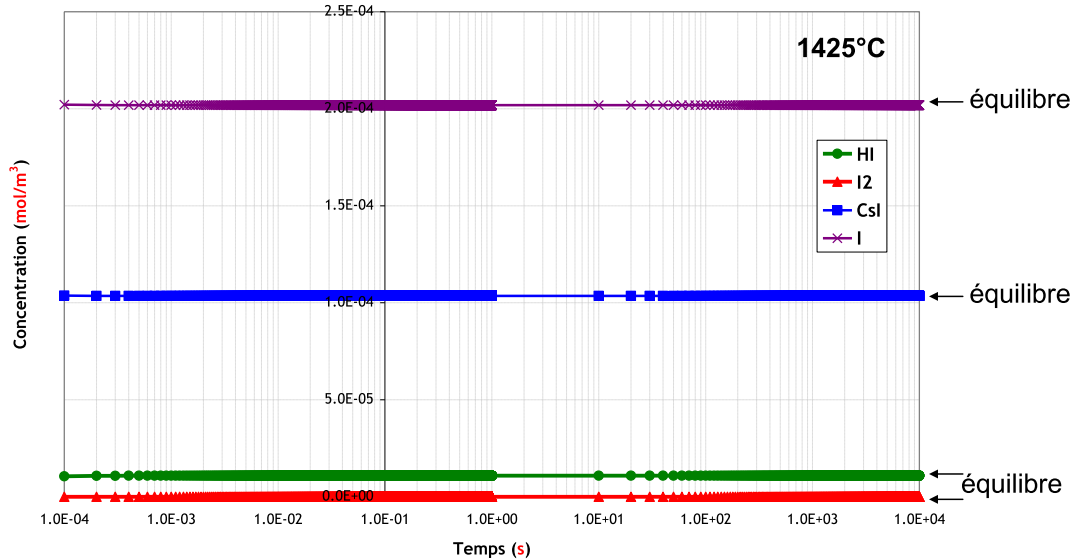


Figure 2.2-2 : Evolution de la concentration en HI, I, I<sub>2</sub> et CsI en fonction du temps de calcul dans un volume fermé à 1425°C

La même observation est faite pour un calcul réalisé à 1195°C (Figure 2.2-3), l'iode monoatomique domine. Toutes les espèces atteignent la concentration calculée à l'équilibre thermodynamique en moins de  $10^{-4}$  seconde.

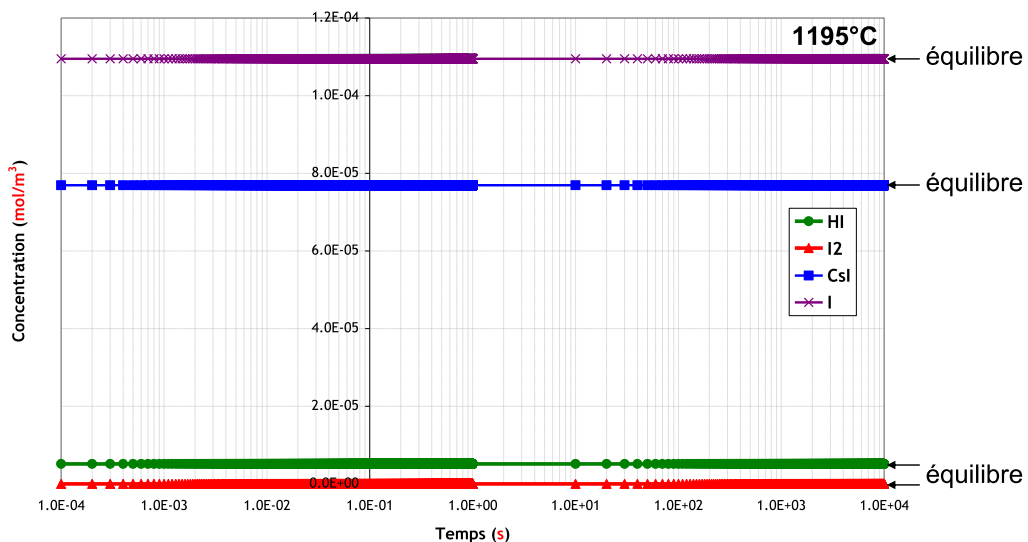


Figure 2.2-3 : Evolution de la concentration en HI, I, I<sub>2</sub> et CsI en fonction du temps de calcul dans un volume fermé à 1195°C

A 755°C, l'iodure de césium est l'espèce prédominante (*Figure 2.2-4*). Les concentrations calculées à l'équilibre thermodynamique ne sont atteintes qu'après 100 secondes pour l'ensemble des espèces gazeuses présentes. Lorsque l'on compare le comportement de HI et I<sub>2</sub>, on note qu'I<sub>2</sub> n'est majoritaire par rapport à l'espèce HI uniquement pour des courts temps de séjour (< ≈ 0,05 seconde). En revanche, l'iodure d'hydrogène HI devient prédominant à long terme. Cette observation montre que l'iode moléculaire I<sub>2</sub> n'est présent de façon majoritaire que hors équilibre, ce qui est le cas dans le banc expérimental où le temps de séjour des espèces est évalué à environ 0,06 seconde (*Figure 1.2-1*). Le temps de formation de HI étant très long par rapport au temps de séjour dans le banc, la concentration de cette espèce dans le banc est moindre que celle d'I<sub>2</sub>.

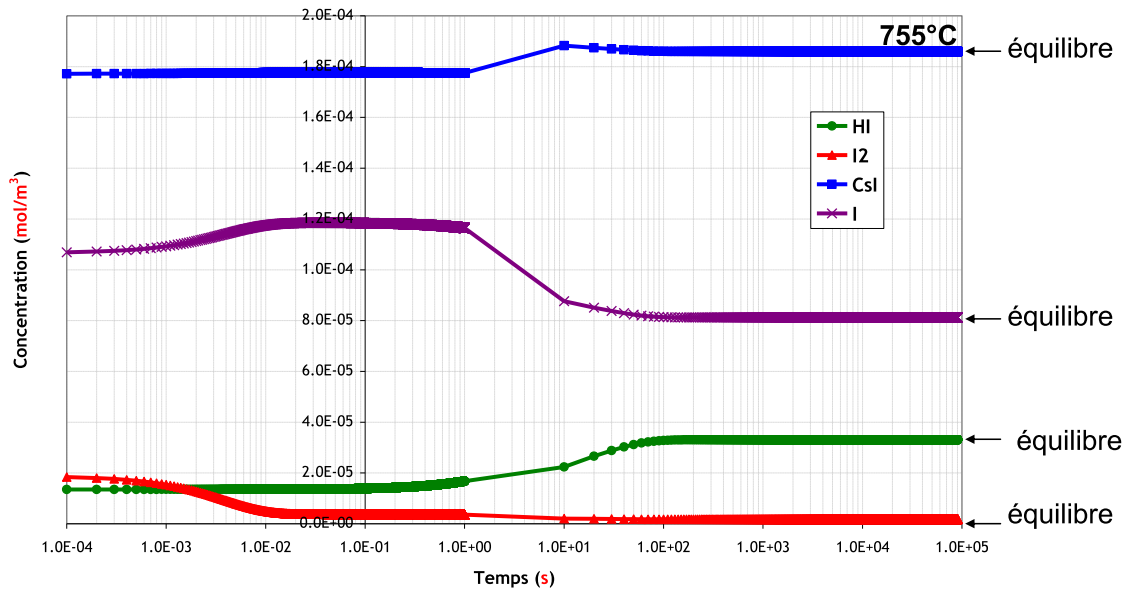


Figure 2.2-4 : Evolution de la concentration en HI, I, I<sub>2</sub> et CsI en fonction du temps de calcul dans un volume fermé à 755°C

A 510°C, l'iodure de césium est principalement sous forme condensée. Le graphique de la *Figure 2.2-5* montre que l'iode moléculaire est majoritaire pour des temps de séjour dans ce volume relativement longs (environ 10000 secondes) et que l'équilibre thermodynamique n'est atteint que pour des temps de séjour très longs (> 10 000 secondes).



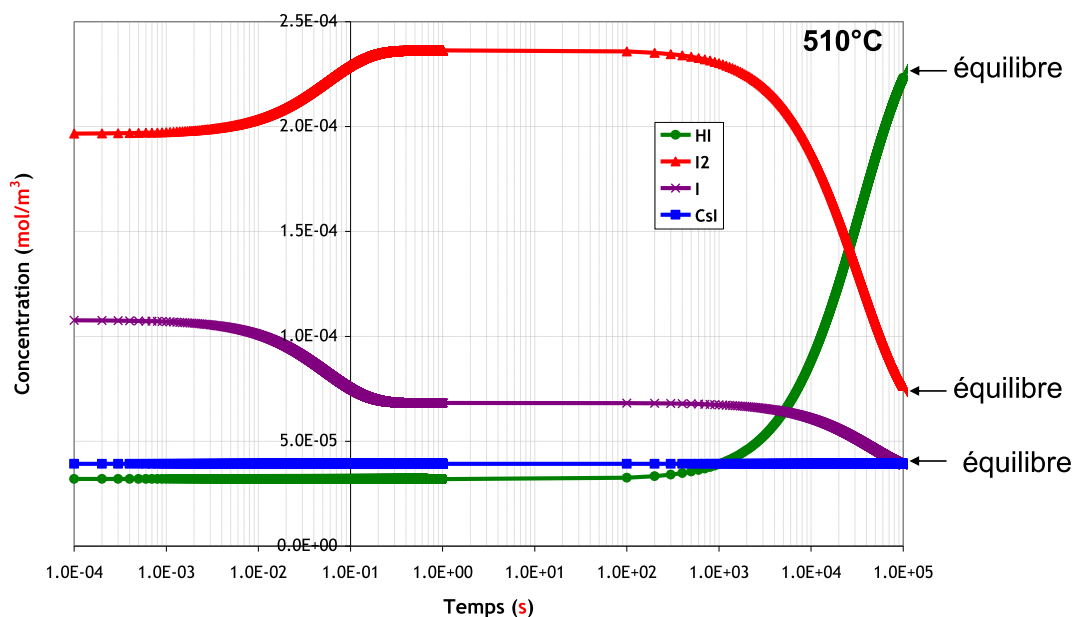


Figure 2.2-5 : Evolution de la concentration en HI, I, I<sub>2</sub> et CsI en fonction du temps de calcul dans un volume fermé à 510°C Mo/Cs = 6,18 - Cs/I = 1- I/H<sub>2</sub>O = 2.10<sup>-4</sup>.

A la température de sortie du tube (150°C). L'iode moléculaire est l'espèce prédominante même pour de longs temps de séjour. L'équilibre, en faveur de HI n'est atteint que pour des temps de séjours supérieurs à 10<sup>7</sup> secondes.

En conclusion, la formation d'iodure d'hydrogène HI de façon majoritaire par rapport à l'iode moléculaire nécessite que les temps de séjour, à 755°C, soient supérieurs à 0,01 seconde et à 510°C, à 10000 secondes. Dans le banc expérimental, les temps de séjour sont beaucoup plus courts, ce qui explique la formation majoritaire d'iode moléculaire.

Au vu des temps de séjours des différentes espèces dans les volumes du banc expérimental, les calculs précédents montrent que la cinétique du système {I, O, H} peut modifier la composition de l'iode volatil à 150°C. Une analyse des chemins réactionnels a été réalisée afin de déterminer les réactions prépondérantes impliquées dans la cinétique de formation et de consommation de chacune des trois espèces iodées gazeuses I, I<sub>2</sub> et HI. Les réactions principales qui influencent l'évolution d'une espèce *i* le long de la zone réactionnelle, sont identifiées à partir de la valeur locale de vitesse élémentaire des réactions du mécanisme dans lesquelles l'espèce *i* est impliquée. Les réactions élémentaires pour lesquelles la contribution à la vitesse globale d'évolution d'une espèce est la plus importante, constituent donc le chemin réactionnel principal de formation et/ou de disparition de l'espèce considérée.

L'identification des voies réactionnelles principales conduisant à la formation et à la consommation des différentes espèces I, I<sub>2</sub> et HI est présentée dans le *Tableau 2.2-1*, pour les températures précédemment sélectionnées et le temps de séjour correspondant indiqués sur la *Figure 1.2-1*. Les débits de production ou de consommation de l'espèce (mol/s) sont indiqués le long des flèches. Les flèches en traits pleins représentent les débits les plus importants. Les valeurs encadrées

au-dessus de chaque espèce correspondent au flux réactionnel entre les espèces (débits de production (> 0) et de consommation (< 0) des espèces).

Toutes les réactions présentées en annexe n°4 (D.4) sont considérées pour la production et la consommation des espèces. Cependant, seules les réactions prédominantes (*Tableau 1.3-1*) ont un effet sensible sur les débits de consommation ou de production de l'espèce.

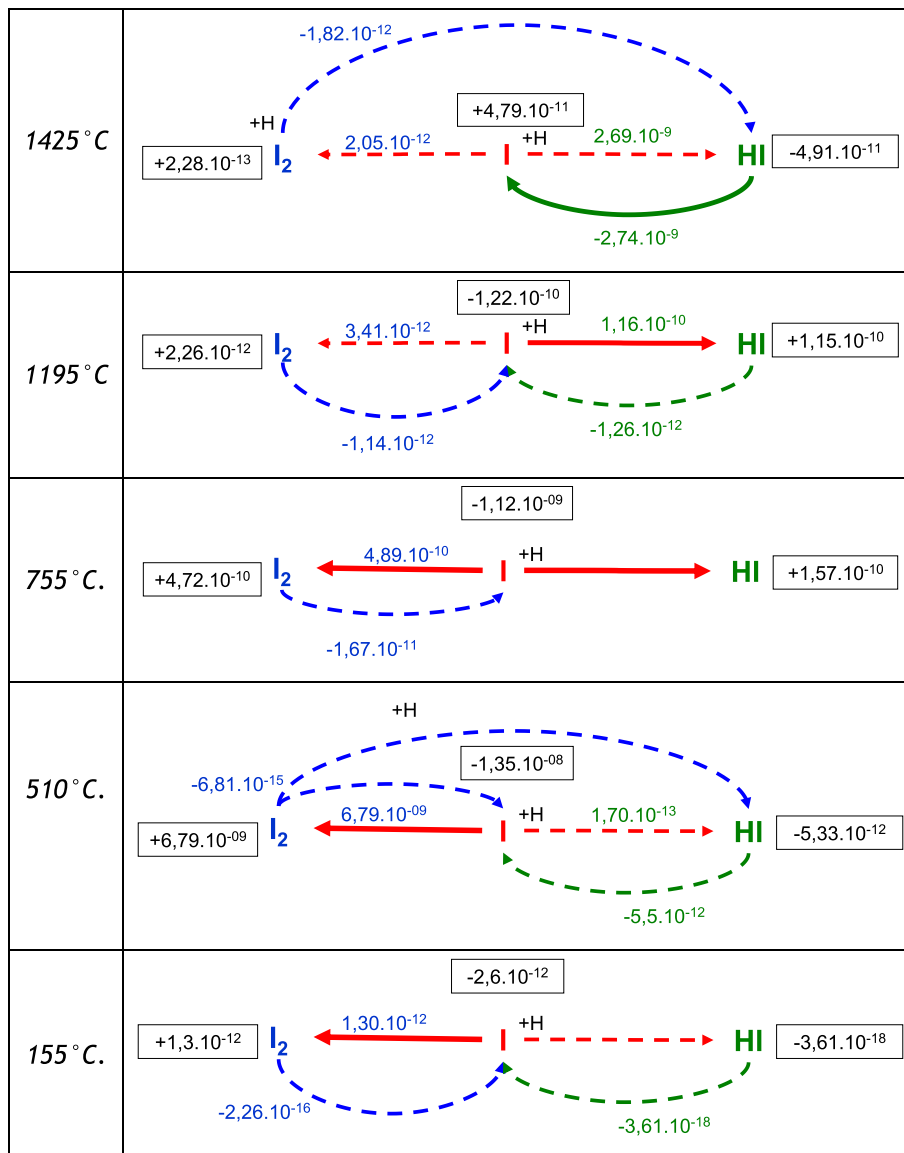


Tableau 2.2-1 : Schémas réactionnels concernant l'iode volatil impliqués à différentes températures. La valeur encadrée correspond au débit total de l'espèce ou l'élément en mol/s.

Suite à l'analyse du tableau, trois gammes de température peuvent être distinguées :

- De 1425 °C à 1195 °C, les réactions entre les espèces I et HI présentent les flux réactionnels les plus importants. A la température la plus importante (1425 °C), la réaction va dans le sens de formation de I, alors qu'à 1195 °C, la production d'HI est la plus importante.
- A 755 °C, on voit un changement dans le flux de formation des espèces. Les trois espèces HI, I et I<sub>2</sub> sont impliquées. L'iode élémentaire I conduit à la formation de HI et d'I<sub>2</sub>.
- En-dessous de 755 °C, les réactions entre I et I<sub>2</sub> sont prédominantes. HI n'intervient qu'en tant qu'intermédiaire réactionnel. La production d'iode moléculaire I<sub>2</sub> devient majoritaire.

L'évolution des constantes cinétiques en fonction de la température des réactions prédominantes (*Tableau 1.3-1*, p.98) permet de comprendre pourquoi les réactions (1) et (19) sont les plus impliquées dans la gamme de température considérée. La réaction (1) est la réaction qui possède la constante cinétique la plus élevée entre 1550°C et 950°C. En revanche, à partir de 950°C, c'est la constante cinétique de la réaction (19) qui reste supérieure aux constantes cinétiques des autres réactions considérées.

La réaction (19)  $I + I = I_2$  est la réaction du système {I, O, H} prédominante, notamment de 500°C à 150°C, domaine de température où le césium et le molybdène sont uniquement sous forme aérosol ou condensée. C'est cette réaction qui conditionne la composition de l'iode gazeux à 150°C dans le cas du calcul SOPHAEROS cinétique. Xerri *et al.* [4] ont déterminé une valeur d'incertitude de 5 sur la constante cinétique de la réaction (19). Nous avons mené deux calculs en faisant varier la constante d'un facteur 5 et observé que la variation de la constante  $k$  de la réaction prédominante (19) a peu d'influence sur la fraction et la composition de l'iode gazeux à 150°C.

### **3 ANALYSE DU COMPORTEMENT DES ELEMENTS EN FONCTION DU RAPPORT Mo/Cs ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX**

Dans ce paragraphe, nous décrivons les résultats de calculs où le rapport initial Mo/Cs varie (de 0 à 4,9) et nous les comparons aux résultats expérimentaux.

#### **3.1 DISCUSSION SUR LA PROPORTION ET LA COMPOSITION DE L'IODE VOLATIL**

Quel que soit le mode de calcul, la fraction d'iode volatil déterminée en sortie du banc lors de la vaporisation de CsI seul (Mo/Cs = 0) est égale à 0.

Les fractions gazeuses d'iode calculées par rapport à la quantité injectée obtenue en version « standard » et « cinétique » et déterminées expérimentalement sont tracées sur la *Figure 3.1-1* en fonction du rapport Mo/Cs. On note que le code reproduit relativement bien la tendance générale marquée par une rapide augmentation de la fraction d'iode dans l'intervalle  $0 < Mo/Cs < 1$ . La fraction calculée en version « cinétique » est, pour la majorité des essais, inférieure de 20 % à 30 % par rapport aux résultats expérimentaux.

La courbe tracée en pointillés représente l'évolution avec le rapport Mo/Cs non réévalué suite aux observations du chapitre III. Les résultats du calcul SOPHAEROS se rapprochent davantage de la tendance des résultats expérimentaux avec les rapports Mo/Cs réévalués qu'avec ceux calculés par  $N_{pesée}$  et  $N_{lixiviation}$  (Mo/Cs « brut »).

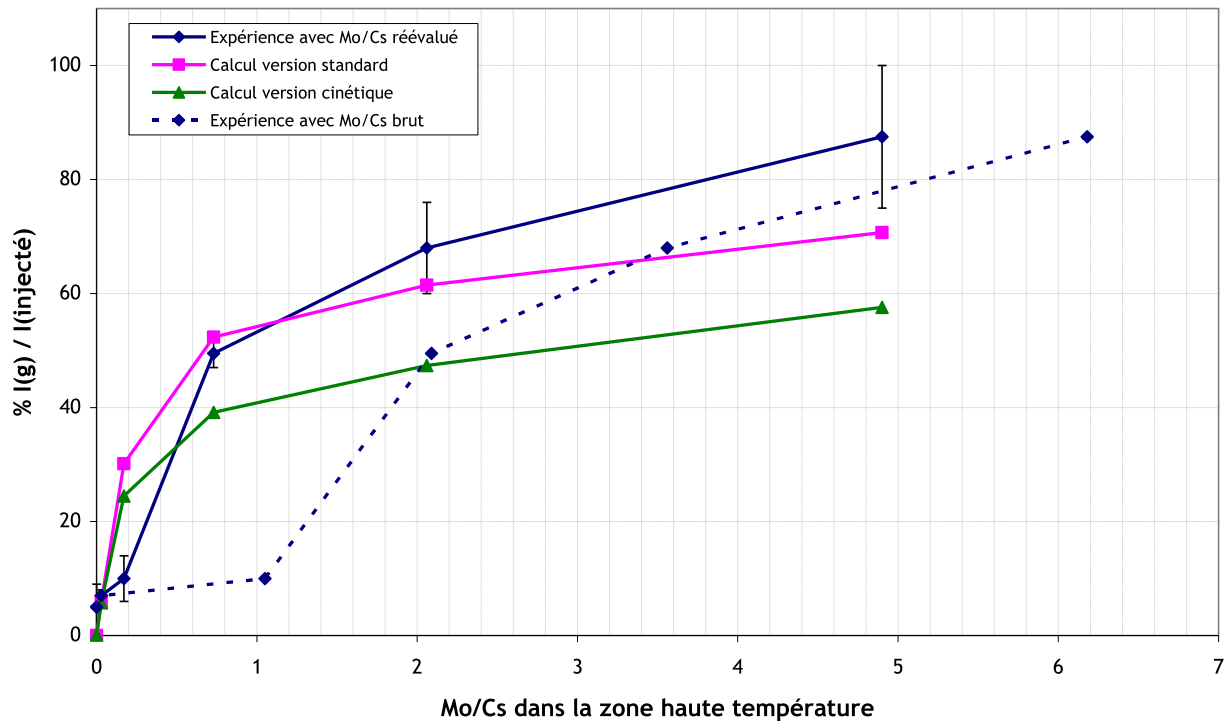


Figure 3.1-1 : Evolution du pourcentage en iode volatil par rapport à l'iode injecté en fonction du rapport Mo/Cs

L'évolution de la fraction gazeuse d'iode en sortie de ligne calculée par les calculs SOPHAEROS suit la même tendance que celle déterminée expérimentalement (Figure 3.1-2). Bien que plus proche de la valeur expérimentale, la fraction calculée via le code SOPHAEROS impliquant la cinétique du système {I, O, H} est supérieure de 30 % à 150 %, pour les essais Mo/Cs = 0,17 et 0,73. L'augmentation nette de la fraction d'iode volatil par rapport à l'iode de la ligne a lieu dans l'intervalle  $0 < \text{Mo/Cs} < 1$ .

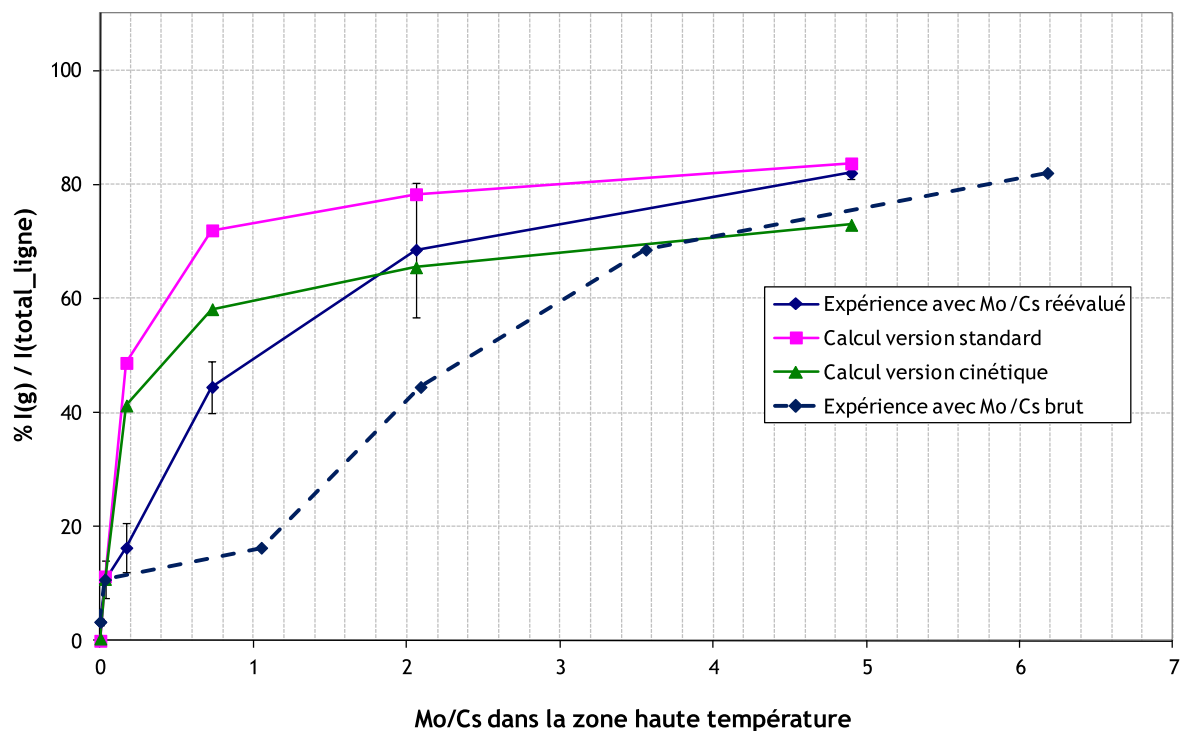


Figure 3.1-2 : Evolution du pourcentage en iode volatil à 150°C par rapport à la somme de l'iode volatil et sous forme aérosol en fonction du rapport Mo/Cs

La fraction d'iode gazeuse déterminée en version « standard » est comparable à celle mesurée expérimentalement. Ce résultat diffère des conclusions des travaux de Marion Lacoue-Nègre [5] dans lesquels la fraction d'iode gazeux calculée avec SOPHAEROS était bien inférieure à celle expérimentale. Cette différence s'explique par la modification de grandeurs thermodynamiques (enthalpies libres de  $\text{Mo}_4\text{O}_{12}$  et  $\text{Mo}_5\text{O}_{15}$  (annexe n° 4 (D.5)) dans la base de données.

Les résultats expérimentaux ont montré que la fraction d'iode volatil augmente lorsque le rapport Mo/Cs augmente jusqu'au rapport Mo/Cs = 4,90. Une rapide augmentation de cette fraction est notée dans l'intervalle  $0 < \text{Mo/Cs} < 1$ . Ce résultat est en accord avec les calculs thermodynamiques réalisés par McFarlane [6] qui indique une augmentation importante entre Mo/Cs = 0,4 (% I(volatil) = 0,1 %) et Mo/Cs = 0,45 (% I(volatil) = 15 %). N'ayant aucun point expérimental dans cette gamme, il a été choisi de réaliser différents calculs SOPHAEROS pour identifier, de manière plus précise, pour quel rapport Mo/Cs, la fraction d'iode gazeux devient significative.

Pour ce faire, nous avons choisi de représenter l'évolution de la pression d'iodure de césium par rapport aux pressions d'iode élémentaire et d'iodure d'hydrogène dans des conditions d'équilibre thermodynamique pour différents rapports Mo/Cs (Figure 3.1-3), à la manière des calculs effectués par Götzmann [7]. Pour chaque rapport Mo/Cs, des calculs ont été effectués avec la version « standard » pour 9 températures différentes dans la gamme [700°C - 1550°C]. A une température correspond un calcul mettant en jeu uniquement des réactions en phase gazeuse, tout mécanisme de transport n'étant pas pris en compte.

On observe que la quantité en iode volatil (I + HI) devient non négligeable (> 40 %) pour un rapport Mo/Cs = 0,2. La quantité en iode moléculaire étant nulle dans cette gamme de température.

Expérimentalement, il est observé que la proportion en iode volatil devient majoritaire (c'est-à-dire supérieure à 50 %) entre les rapports Mo/Cs = 0 et 1. De 1600°C à 1050°C, l'influence du molybdène n'est pas notable quel que soit la quantité de molybdène injectée. En effet, comme l'indique Götzmann [7], l'influence du molybdène ne peut être certifiée que lorsque le rapport CsI/(HI + I) est supérieur à 1 lors du calcul CsI seul et inférieur à 1 lors de l'introduction de molybdène. La proportion de l'iode dit volatil (HI + I) devient plus importante que celle de l'iode CsI à partir d'un rapport Mo/Cs = 2 à 740°C.

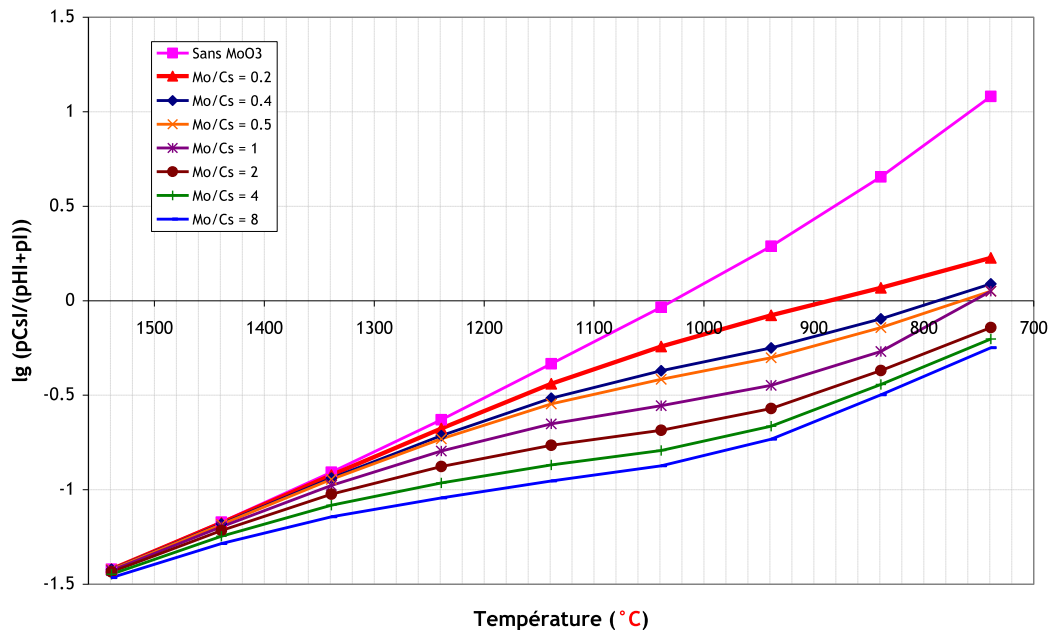
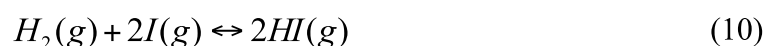


Figure 3.1-3 : Evolution de la pression d'iodure de césium par rapport aux pressions d'iode élémentaire et d'iode d'hydrogène dans des conditions d'équilibre thermodynamique pour différents rapports Mo/Cs - calcul SOPHAEROS standard. CsI =  $1,12 \cdot 10^{-7}$  mol/s et I/H<sub>2</sub>O =  $10^{-4}$

La diminution importante de la pression de CsI par rapport à la somme des pressions de HI et I, intervient dans la gamme  $0 < \text{Mo/Cs} < 0,2$  à 750°C. Ces calculs sont relativement proches des calculs effectués par McFarlane [6] qui définit l'augmentation importante de la fraction d'iode volatil (HI + I) dans la gamme  $0,4 < \text{Mo/Cs} < 0,45$ , sachant que la concentration en iodure de césium injectée est différente.

D'un point de vue de la composition en phase gazeuse, l'iode volatil est calculé comme étant principalement sous forme d'iodure d'hydrogène HI avec le calcul version « standard », contrairement au résultat expérimental qui indique de l'iode moléculaire I<sub>2</sub>. La fraction en iodure d'hydrogène calculée est, d'ailleurs, toujours la même (environ 87 % de l'iode volatil total) (Figure 3.1-4). Dans le calcul, la concentration en HI à 150°C dépend uniquement de l'équilibre (10) dont la constante d'équilibre K<sub>7</sub> est 240.



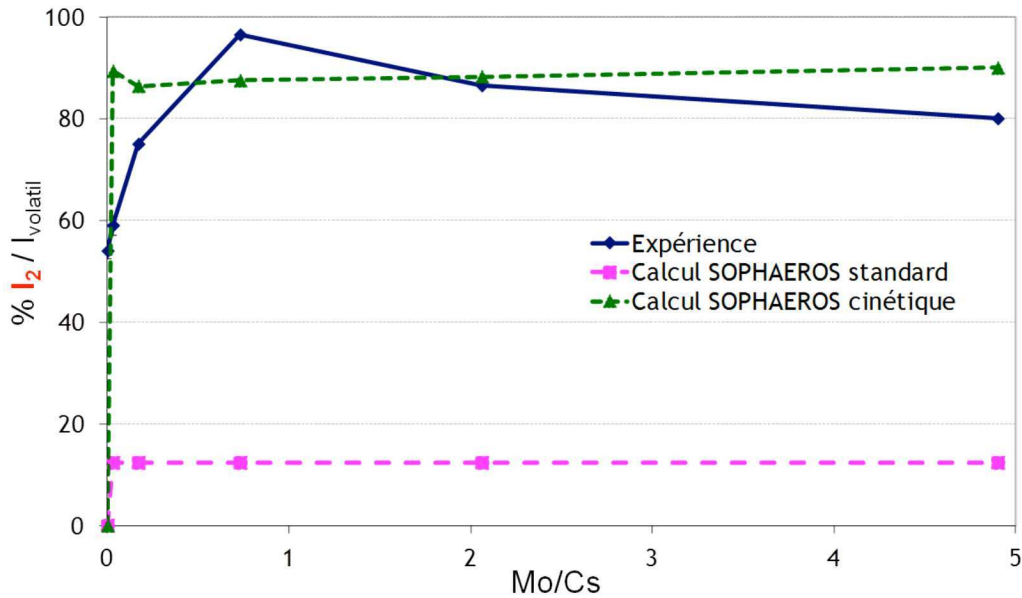


Figure 3.1-4: Evolution du pourcentage en iode moléculaire  $I_2$  par rapport à l'iode injecté en fonction du rapport Mo/Cs

La modélisation à l'aide de la cinétique du système {I, O, H} permet d'obtenir une majorité de l'iode volatil sous forme d'iode moléculaire, ce qui se rapproche du résultat expérimental. A ce niveau, seule la composition de l'iode gazeux à 150°C permet de privilégier un modèle (thermodynamique ou cinétique) plutôt que l'autre. Des calculs complémentaires ont permis de montrer que les conditions de pression hydrogène dans le tube, durant l'essai, étaient favorables à la formation d'iodure d'hydrogène plutôt qu'à la formation d'iode moléculaire. Ce résultat permet d'exclure l'hypothèse de la réaction d'oxydation de l'iodure de césium en iode moléculaire.

L'iodure d'hydrogène est prédit pour des temps de séjour très longs pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Ceci est en contradiction avec les temps de séjour expérimentaux. De plus,  $I_2$  a été identifié comme l'espèce majoritaire à 150°C. Enfin, la formation d'iode moléculaire observée expérimentalement ne peut pas être expliquée par une réaction d'oxydation de I(-1) venant de l'iodure de césium ou de HI à cause des conditions oxydoréductrices régnant dans le banc. Il semblerait donc que la formation d'iode moléculaire soit due à des limitations cinétiques.

### 3.2 COMPARAISON DES PHASES CONDENSEES ET AEROSOLS

- Les éléments en phase condensée

Les quantités en éléments déposés (condensation + aérosols déposés) déterminées par SOPHAEROS sont comparées aux quantités mesurées expérimentalement dans le tube en alumine sur la Figure 3.2-1. Seule la simulation version « standard » a été représentée sur ce graphique car la simulation version « cinétique » est similaire (< 10 % d'écart). La quantité de dépôts mesurée expérimentalement est toujours inférieure aux quantités obtenues par simulation. Pour les dépôts en césium et molybdène, les pourcentages calculés représentent jusqu'à 70 % (essai Mo/Cs = 0,17) de plus que la valeur expérimentale. En ce qui concerne l'iode, les valeurs calculées sont très différentes des valeurs expérimentales. Il est possible qu'une mauvaise représentation du profil de températures de

paroi interne dans le tube soit à l'origine de la différence entre expérimentation et simulation. Le profil choisi pour l'ensemble des modélisations correspond à la condition limite représentant un écart maximum qui peut exister entre la température fluide et la température de paroi interne.

Si l'on considère une température de paroi interne plus importante, la différence entre température de paroi interne et température du fluide diminue. La thermophorèse ayant été présentée comme mécanisme de transport majoritaire (cf. 2.1), on peut imaginer que les dépôts dans le tube seraient moins importants dans ce cas. La condition pour laquelle les dépôts sont les moins importants correspond au cas limite où la température de paroi interne est imposée comme étant égale à celle du fluide. Les dépôts par thermophorèse sont alors limités. Dans cette condition, la quantité en éléments déposés est inférieure à 1,5 % du total d'élément injecté, quel que soit l'élément et quel que soit l'essai. La proportion en iode volatil par rapport à l'iode injecté à haute température est alors peu affectée. Au maximum, elle est augmentée de 10 %. Seule la répartition entre phases aérosol et condensée change.

Ce résultat montre que le profil de températures modélisé dans le banc a une conséquence directe sur la fraction d'iode volatil calculée par rapport à la somme de l'iode volatil et l'iode sous forme aérosol. La différence imposée entre la température de paroi interne et la température du fluide conditionne la répartition entre la quantité déposée dans le tube et la quantité sous forme aérosol. Plus l'effet de thermophorèse sera accentué, plus il y aura de dépôts dans le tube, moins il y aura d'élément sous forme aérosol, plus la proportion d'iode gazeux par rapport à l'iode aérosol sera grande. Par conséquent, les simulations SOPHAEROS présentées sur la *Figure 3.1-2* donnent une fraction en iode volatil maximisée.

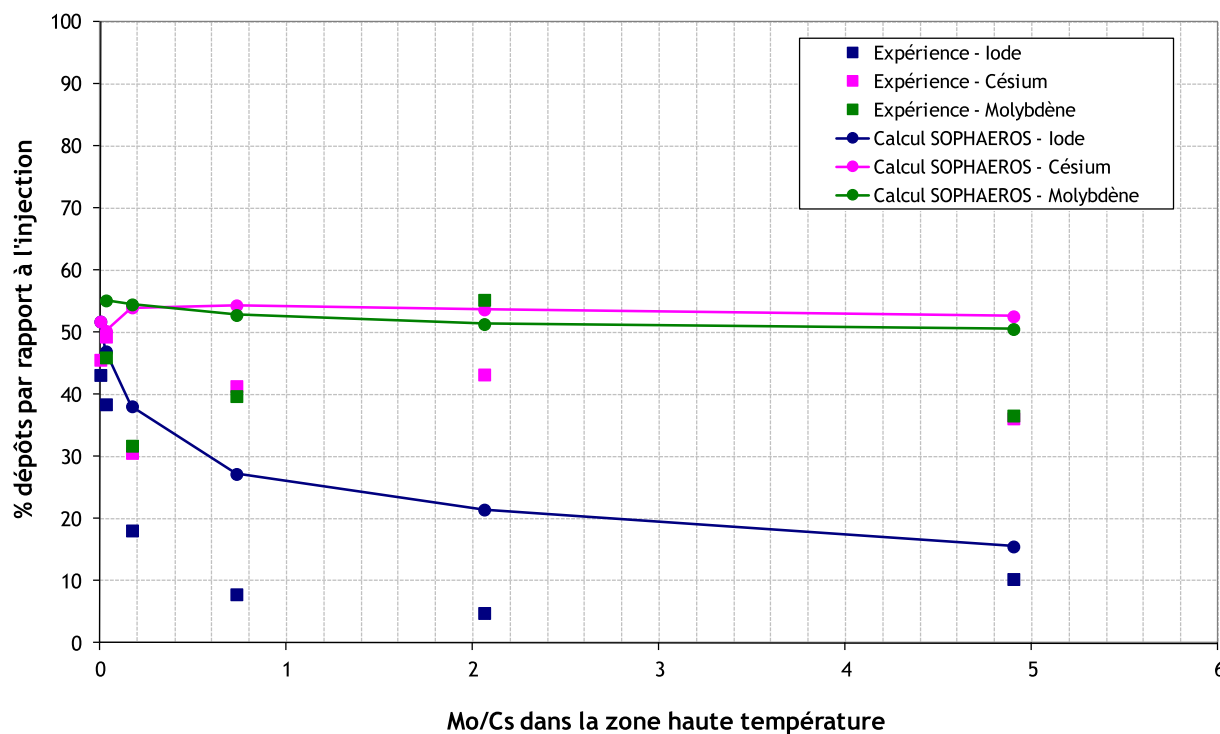


Figure 3.2-1 : Evolution des quantités en iode, césium et molybdène mesurées dans le tube en alumine de façon expérimentale et par simulation en fonction du rapport Mo/Cs injecté à haute température



- Les rapports Cs/I et Mo/Cs en phase aérosols

Il existe un bon accord expérimentation / modélisation pour l'évaluation du rapport Cs/I des aérosols à 150°C. Seul le point de l'essai Mo/Cs = 4,90 est très différent (Figure 3.2-2). Le rapport Cs/I expérimental déterminé sur le filtre (Cs/I ≈ 32) est bien supérieur à celui calculé par modélisation (Cs/I ≈ 3,2). On peut expliquer cette différence par la très faible quantité en iode piégé sur le filtre déterminée expérimentalement. Il est possible que le code surestime la quantité d'aérosols de CsI formés à 150°C, ce qui est confirmé par la quantité en iode gazeux sous-estimée (Figure 3.1-1).

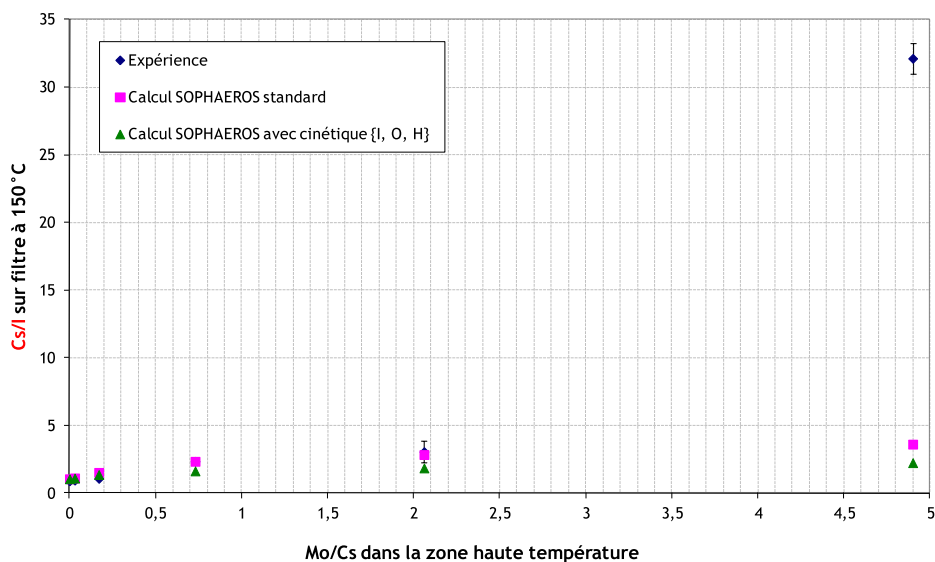


Figure 3.2-2 : Evolution du rapport Cs/I déterminé sur les filtres (filtre F2 et filtre F3) à 150°C de façon expérimentale et dans le dernier volume du tube par simulation en fonction du rapport Mo/Cs

Les rapports Mo/Cs calculés par SOPHAEROS pour les aérosols en sortie du tube alumine sont proches des résultats expérimentaux (Figure 3.2-3).

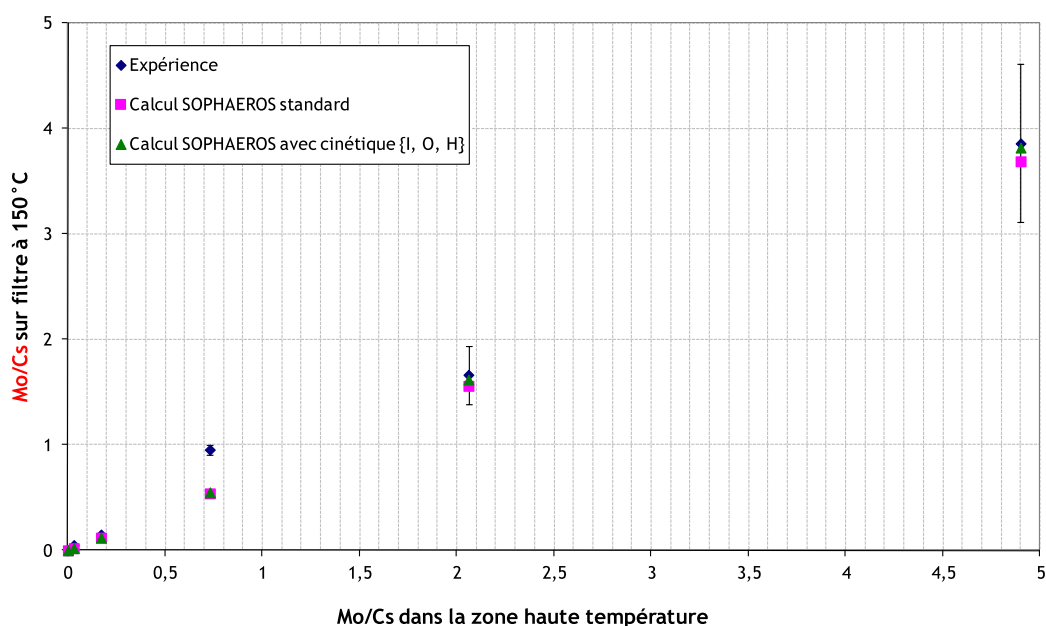


Figure 3.2-3 : Evolution du rapport Mo/Cs déterminé sur les filtres (filtre F2 et filtre F3) à 150°C de façon expérimentale et dans le dernier volume du tube par simulation en fonction du rapport Mo/Cs

### 3.3 COMPARAISONS AVEC LE CAS REACTEUR : Cs/I = 10

Comme cela l'a été précisé dans le chapitre II, le rapport Cs/I étudié expérimentalement (Cs/I = 1) n'est pas vraiment représentatif des conditions dans le cas d'un accident de fusion de cœur (Cs/I = 10). Etant donné que la simulation représente raisonnablement les fractions d'iode gazeux observées expérimentalement, nous avons réalisé des calculs pour un rapport Cs/I = 10 dans la zone haute température pour différentes valeurs de Mo/Cs. Les résultats sont présentés sur la *Figure 3.3-1*. Le graphe montre clairement que dans ces conditions, la fraction d'iode volatil est nulle pour le rapport Mo/Cs = 0,73. L'augmentation de la fraction d'iode volatil a lieu pour la gamme  $0,7 < \text{Mo/Cs} < 2$  et est inférieure à celle calculée lorsque le rapport Cs/I vaut 1, pour un même rapport Mo/Cs.

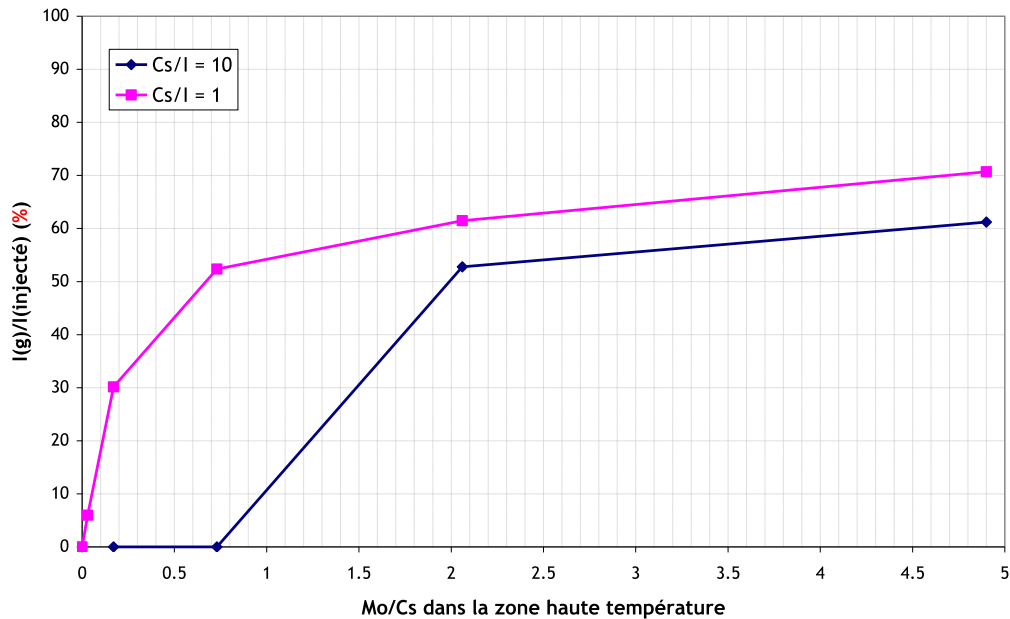


Figure 3.3-1 : Evolution de la fraction d'iode volatil par rapport à l'iode injecté en fonction du rapport Mo/Cs injecté calculée pour deux rapports Cs/I - SOPHAEROS version standard

L'évolution des pressions partielles pour ce cas de calcul a été tracée dans le cas où Cs/I = 10 (*Figure 3.3-2*) et Cs/I = 1 (*Figure 3.3-3*), afin de comprendre cette différence de proportion d'iode volatil calculée pour Mo/Cs = 0,73.

Comme précédemment, trois zones peuvent être différenciées sur les deux calculs.

- De 1550°C à 950°C, toutes les espèces sont en phase gazeuse. Une première différence est que l'espèce à base de césium la plus importante est Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> lorsque le rapport Cs/I est de 10 alors qu'il s'agit de CsI lorsque le rapport est de 1. Bien que les espèces prédominantes soient différentes entre les deux calculs, les mêmes réactions peuvent expliquer l'évolution des pressions partielles. La consommation de l'hydroxyde de césium CsOH entre 1550°C et 1200°C est répartie entre la formation d'iodure de césium CsI et du molybdate de césium Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.
- De 950°C à 400°C, les condensations des espèces ont lieu. Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> se condense. Alors qu'à 850°C, la fraction d'iode gazeux (I, HI, I<sub>2</sub>, HIO) est déjà quasi-nulle car déjà

consommée en faveur de la formation de CsI pour  $Cs/I = 10$ , elle reste substantielle lorsque  $Cs/I = 1$ . Le césium excédentaire lorsque  $Cs/I = 10$  est sous la forme de CsOH.

- En dessous de  $400^{\circ}\text{C}$ , le césium, le molybdène et l'iode sont transportés uniquement sous forme de particules lorsque  $Cs/I = 10$ .

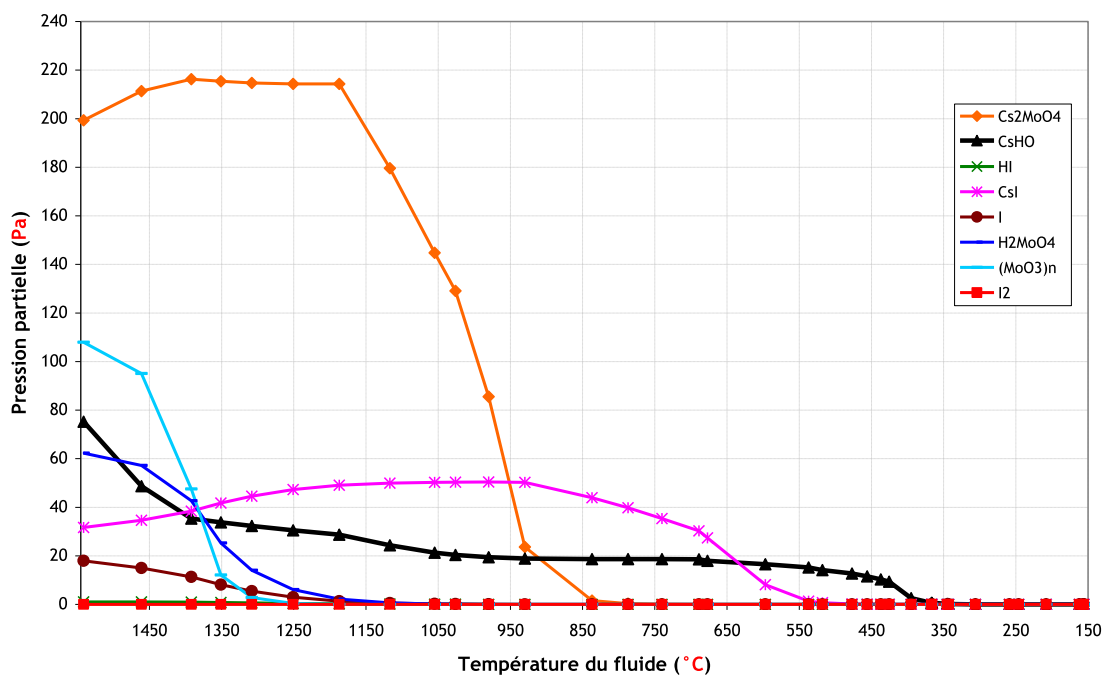


Figure 3.3-2 : Evolution des pressions partielles des espèces du système  $\{Cs, I, Mo, O, H\}$  en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul standard -  $Mo/Cs = 0,73$  -  $Cs/I = 10$  -  $I/H_2O = 2.10^{-4}$

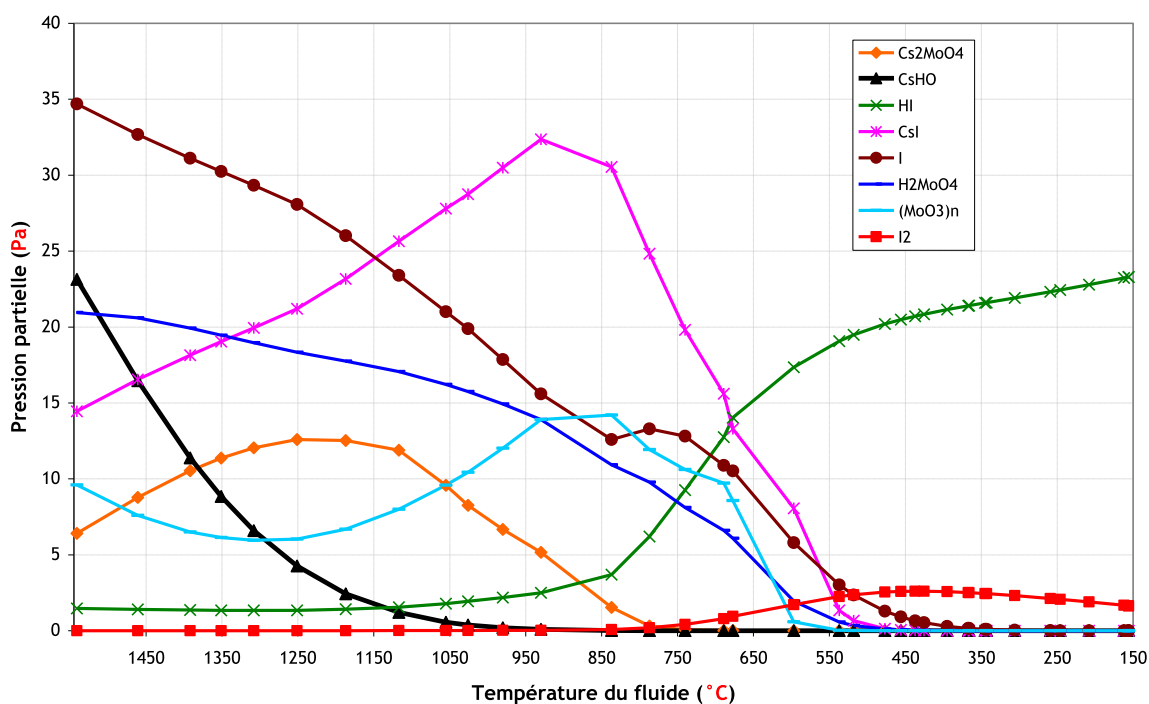


Figure 3.3-3 : Evolution des pressions partielles des espèces du système  $\{Cs, I, Mo, O, H\}$  en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul standard -  $Mo/Cs = 0,73$  -  $Cs/I = 1$  -  $I/H_2O = 2.10^{-4}$

Pour résumer, pour des rapports Mo/Cs = 0,73 et Cs/I = 10, les différences observées avec le calcul Cs/I = 1 sont :

- la formation majoritaire de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>;
- l'absence d'iode en phase gazeuse à 150 °C;
- l'absence d'espèce gazeuse à 150 °C.

Ces calculs confirment le choix de travailler, dans un premier temps, dans des conditions favorables à la formation d'iode gazeux (Cs/I = 1) afin d'étudier les phénomènes.

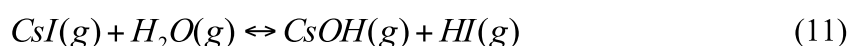
Les résultats de simulation montrent que la variation du rapport Cs/I engendre un effet de seuil à la formation d'iode gazeux. Lorsque le rapport Cs/I augmente, la production d'iode gazeux ne peut se produire que pour des rapports Mo/Cs plus élevés.

## 4 SYNTHÈSE DU CHAPITRE

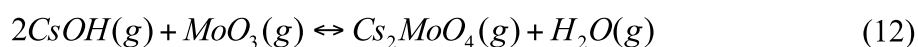
La comparaison des observations expérimentales et des simulations a montré que les calculs avec SOPHAEROS représentaient raisonnablement la proportion d'iode gazeux générée dans les conditions expérimentales. En revanche, seule la version « cinétique » permet de reproduire la composition de l'iode gazeux à 150 °C, identifiée expérimentalement, c'est-à-dire l'iode moléculaire. Les différents polymolybdates de césium observés expérimentalement ne sont pas calculés par le code.

A partir des informations expérimentales et des calculs SOPHAEROS, le scénario suivant est proposé, lorsque le rapport Cs/I = 1 en se basant sur les réactions principales.

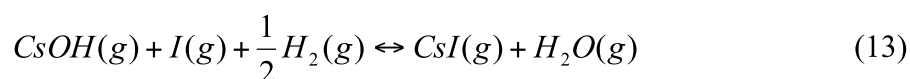
Initialement, à haute température, les espèces formées sont à l'équilibre thermodynamique dans le banc expérimental. L'iodure de césium CsI injecté est en équilibre avec l'hydroxyde de césium CsOH selon la réaction (11).



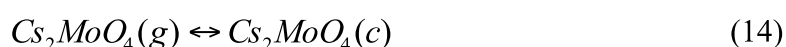
Le molybdate de césium Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> peut se former en phase gazeuse à partir de la réaction (12) ( $\Delta G_r$  (1430 °C) = -296 kJ/mol).



Simultanément, la réaction (13) peut être envisagée et conduirait à la formation d'iodure de césium ( $\Delta G_r$  (1430 °C) = -154 kJ/mol).

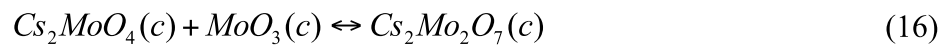
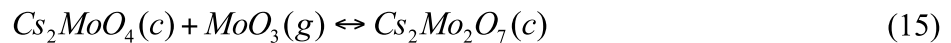


A 950 °C, Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(g) commence à se condenser sur les parois et sur les particules d'alumine préexistantes (réaction (14)).



Une réaction hétérogène entre le trioxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> en phase gazeuse et le molybdate de césium Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> condensé se produit entre 950 °C et 900 °C (réaction (15) ;  $\Delta G_r$  (900 °C) = -167 kJ/mol). Il n'est pas exclu qu'une réaction homogène se produise dès la condensation de MoO<sub>3</sub> à partir de 900 °C

et jusqu'à la fin de condensation de  $Cs_2MoO_4$  à  $700^\circ C$  (réaction (16) ;  $\Delta G_r (850^\circ C) = -39 \text{ kJ/mol}$ ), car à ces températures, les phénomènes de diffusion sont encore rapides.



Différents polymolybdates de césium se forment à partir de  $Cs_2MoO_4$  et par augmentation de la proportion de  $MoO_3$  dans la phase liquide.

Les réactions (12) et (13) existent jusqu'à l'épuisement de  $CsOH$ , à  $850^\circ C$ . Puis,  $CsI$  commence à se condenser sur les parois, la réaction (13) n'ayant plus lieu, la pression partielle en  $CsI$  diminue. A cette même température, l'iode libéré par la consommation du césium condensé sous forme de molybdate de césium est présent sous forme d'iodure d'hydrogène et d'iode élémentaire  $I$ . A partir de  $700^\circ C$ , une fois le césium entièrement sous forme condensée, les conditions thermohydrauliques (temps de séjour, gradient de température) induisent, entre autre, la réaction (17) prédominante qui permet la formation d'iode moléculaire. L'iode moléculaire  $I_2$  va donc être l'espèce gazeuse iodée majoritaire à  $150^\circ C$ .



Tous les calculs ont été réalisés avec un rapport  $Cs/I$  de 1 dans l'objectif de les comparer aux résultats expérimentaux. Dans une dernière partie, nous avons proposé des calculs avec un rapport  $Cs/I = 10$ , davantage représentatif des conditions accidentelles. Dans ce cas, le molybdate de césium  $Cs_2MoO_4$  est formé majoritairement au-dessus de  $1150^\circ C$  selon (12). Les calculs réalisés montrent que lorsque le rapport  $Cs/I$  augmente, la production d'iode gazeux débute pour des rapports  $Mo/Cs$  plus élevés mais sera produite dans des proportions similaires.

## Références

- [1] Cousin, F., *ASTEC V1.3 SOPHAEROS module: Theoretical manual rev.1*. 2006, Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire.
- [2] Cousin, F., K. Dieschbourg, and F. Jacq, *New capabilities of simulating fission product transport in circuits with ASTEC/SOPHAEROS v.1.3*. Nuclear Engineering and Design, 2008. **238**(9): p. 2430-2438.
- [3] Barrachin, M. and F. Cousin, *MDB : a databank of material properties for water cooled reactors*. 2007, Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire: St Paul-lez-Durance. p. 1-594.
- [4] Xerri, B., et al., *Ab initio calculations and iodine kinetic modeling in the reactor coolant system of a pressurized water reactor in case of severe nuclear accident*. Computational and Theoretical Chemistry, 2012(0).
- [5] Lacoue-Nègre, M., *Chimie de l'iode dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave - Etude de mélanges CsI/MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau*, in *Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement*. 2010, Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille. p. 251.
- [6] McFarlane, J., J.C. Wren, and R.J. Lemire, *Chemical speciation of iodine source term to containment* Nuclear Technology, 2002. **183**: p. 162-179.
- [7] Götzmann, O., *Thermochemical considerations in source term evaluation*. Journal of Nuclear Materials, 1993. **201**(0): p. 267-277.

## Chapitre V

# Etude expérimentale du système {Cs, I, B, O, H} et comparaison avec SOPHAEROS

<b>1</b>	<b>ETUDE EXPERIMENTALE DE LA VAPORISATION DE H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ET Csl SOUS VAPEUR D'EAU.....</b>	<b>125</b>
1.1	Evaluation des rapports de concentration dans la zone haute température .....	125
1.2	Bilan de matière - répartition des éléments dans le banc.....	126
1.3	Evolution de la fraction d'iode sous forme gazeuse à 150°C.....	128
1.4	Caractérisation des phases condensées et des aérosols.....	128
1.5	Conclusions.....	133
<b>2</b>	<b>MODELISATION DE LA CHIMIE ET DU TRANSPORT DANS LE BANC EXPERIMENTAL PAR SOPHAEROS.....</b>	<b>133</b>
2.1	Etude de la vaporisation d'acide orthoborique sous vapeur d'eau.....	133
2.2	Etude de la co-vaporisation de H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> et Csl sous vapeur d'eau - Evolution du comportement des éléments dans le système {Cs, I, B, O, H} en fonction du rapport B/Cs.....	135
<b>3</b>	<b>COMPARAISONS ENTRE LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET LES SIMULATIONS SOPHAEROS - DISCUSSION .....</b>	<b>141</b>
3.1	Discussion sur la proportion et la composition de l'iode gazeux .....	141
3.2	Comparaison des phases condensée et aerosol.....	143
3.3	Comparaison avec l'étude de {Cs, I, Mo, O, H}.....	144
3.4	Comparaison avec le cas réacteur (Cs/I = 10) .....	145
<b>4</b>	<b>SYNTHESE DU CHAPITRE.....</b>	<b>147</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.4-1: Images de microscopie optique représentatives des dépôts observés sur les lames de quartz (a) L1, (b) L2 et (c) L3 pour des températures comprises respectivement entre 1050°C et 850°C, 800°C et 600°C et 300°C et 200°C- (grossissement x10).....	129
Figure 1.4-2: Spectre Raman des condensats observés sur les lames de quartz.....	129
Figure 1.4-3 : Spectre Raman des particules observées sur le filtre - essai H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> pur.....	130
Figure 1.4-4 : Images de microscopie optique représentatives des condensats observés sur les lames de quartz pour une température comprise entre 1050°C et 200°C des essais B-1 (au-dessus) et B-2 (au-dessous) - grossissement x10.....	130
Figure 1.4-5 : Images de microscopie électronique à balayage environnementale (BSE) représentatives des dépôts observés sur la lame de quartz n°2 de l'essai B-2 pour une température comprise entre 800°C et 600°C.(a) grossissement X500 et (b) grossissement x8000.....	131
Figure 1.4-6 : Spectre Raman des condensats de la lame n°2 pour l'essai B-1.....	131
Figure 1.4-7 : Images de microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) représentatives des filtres de collecte des particules pour l'essai H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> pur et pour l'essai B-2..	132
Figure 2.1-1: Evolution des pressions partielles des espèces du système {B, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine- calcul standard.....	134
Figure 2.1-2 : Zoom de l'évolution des pressions partielles des espèces du système {B, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine- calcul standard.....	134
Figure 2.1-3 : Evolution des concentrations des espèces condensées sur les parois- calcul standard.....	135
Figure 2.2-1: Evolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, B, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul standard - B/Cs = 15 - Cs/I = 1- I/H <sub>2</sub> O = 1.10 <sup>-4</sup> .....	136
Figure 2.2-2 : Zoom de l'évolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, B, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine pour l'essai- calcul standard - B/Cs = 15 - Cs/I = 1- I/H <sub>2</sub> O = 1.10 <sup>-4</sup> .....	136
Figure 2.2-3 : Evolution des concentrations des espèces condensées sur les parois et les aérosols- calcul standard- B/Cs = 15 - Cs/I = 1- I/H <sub>2</sub> O = 1.10 <sup>-4</sup> .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figure 2.2-4 : Evolution des concentrations en aérosols en suspension le long du tube en alumine - calcul standard - B/Cs = 15 -Cs/I = 1- I/H <sub>2</sub> O = 1.10 <sup>-4</sup> .....	137
Figure 2.2-5 : Evolution de l'enthalpie libre de formation de la réaction (4) avec la température	138
Figure 2.2-6 : Evolution de rapport Cs/I en phase gazeuse en fonction de la température - calcul standard - B/Cs = 15 -Cs/I = 1- I/H <sub>2</sub> O = 1.10 <sup>-4</sup> .....	139
Figure 2.2-7: Evolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, B, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul SOPHAEROS incluant la cinétique de {I, O, H} - B/Cs = 15 - Cs/I = 1- I/H <sub>2</sub> O = 1.10 <sup>-4</sup> .....	139
Figure 2.2-8 : Zoom de l'évolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, B, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul SOPHAEROS incluant la cinétique de {I, O, H} - B/Cs = 15 - Cs/I = 1- I/H <sub>2</sub> O = 1.10 <sup>-4</sup> .....	140
Figure 3.1-1 : Evolution du pourcentage en iode gazeux par rapport à l'iode total piégé sur la ligne de prélèvement en fonction du rapport B/Cs - Cs/I = 1 - I/H <sub>2</sub> O = 1.10 <sup>-4</sup> .....	142
Figure 3.2-1 : Evolution des quantités en iode, césium et bore mesurées dans le tube en alumine de façon expérimentale et par simulation en fonction du rapport B/Cs injecté à haute température.....	143
Figure 3.3-1 : Evolution de la pression de vapeur saturante des différents composés par ASTEC v2 MDB version b-2009-02-16.....	145
Figure 3.4-1 : Evolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, Mo, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul standard -B/Cs = 15 - Cs/I = 10 - I/H <sub>2</sub> O = 1.10 <sup>-4</sup> .....	146
Figure 3.4-2 : Zoom de l'évolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, Mo, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul standard -B/Cs = 15 - Cs/I = 10 - I/H <sub>2</sub> O = 1.10 <sup>-4</sup> .....	146



## LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1.1-1 : Rapports molaires élémentaires Cs/I et B/Cs, débit molaire et concentration molaire élémentaire déterminés dans la région haute température .....</i>	<i>126</i>
<i>Tableau 1.2-1 : Bilan de matière en iode, césium et bore suivant les différents essais .....</i>	<i>127</i>
<i>Tableau 1.2-2 : Répartition en % de l'iode, du césium et du bore dans les différentes parties composant les lignes de prélèvement - exemple de la ligne 3 .....</i>	<i>127</i>
<i>Tableau 1.3-1: Evolution de la quantité d'iode sous forme gazeuse en fonction du rapport B/Cs - moyenne sur les deux lignes de prélèvement - et de la fraction d'iode moléculaire par rapport à l'iode gazeux .....</i>	<i>128</i>
<i>Tableau 1.4-1 : Rapport Cs/I et B/Cs obtenus suite à la lixiviation des filtres et analyse ICP-MS. 132</i>	
<i>Tableau 2.2-1 : Composition de l'iode gazeux calculé à 150°C avec SOPHAEROS dans sa version standard ou incluant la cinétique du système {I, O, H} .....</i>	<i>140</i>
<i>Tableau 3.2-1: Rapports Cs/I et B/Cs déterminés sur les filtres à 150°C de façon expérimentale et dans le dernier volume du tube par simulation en fonction du rapport B/Cs injecté à haute température -Cs/I = 1- I/H<sub>2</sub>O = 1.10<sup>-4</sup> .....</i>	<i>144</i>

Ce chapitre est consacré à l'étude du système {Cs, I, B, O, H}. Le bore est également un élément pouvant avoir une influence sur le relâchement d'iode gazeux se produisant dans le circuit primaire lors d'un accident grave.

L'introduction de  $H_3BO_3$  sous forme gazeuse dans le mélange vapeur d'eau/argon est déclenchée par la mise en route du générateur de vapeur d'acide borique installé en amont du banc expérimental (voir chapitre II). La configuration de ce générateur permet de travailler avec une concentration maximale en acide borique de 8 g/l pour éviter l'encrassement de la buse d'injection. En conditions accidentelles, la quantité de bore étant très supérieure à celle du césium ( $1 < B/Cs < 40$ ), la concentration en bore a été fixée et c'est la concentration en iodure de césium Csl qui a évolué pour faire varier les rapports B/Cs. Pour atteindre de tels rapports, la concentration imposée en Csl doit être comprise entre  $10^{-7}$  mol/l et  $10^{-8}$  mol/l. Cette concentration est 10 à 100 fois moindre que celle étudiée pour le système {Cs, I, Mo, O, H} et nécessite que l'on place le creuset de Csl à plus basse température.

Un nouvel essai de vaporisation de Csl sous vapeur d'eau a donc été réalisé à ces températures pour pouvoir être comparé aux essais de vaporisation simultanée.

Deux essais de vaporisation simultanée de Csl et  $H_3BO_3$  sous vapeur d'eau sont présentés avec des rapports B/Cs différents ( $B/Cs = 15$  et  $90$ ). Ces essais constituent une première approche pour conclure sur l'influence du bore sur la fraction d'iode gazeux. Les résultats expérimentaux sont comparés aux résultats issus de la modélisation avec le code de calcul SOPHAEROS.

## **1 ETUDE EXPERIMENTALE DE LA VAPORISATION DE $H_3BO_3$ ET Csl SOUS VAPEUR D'EAU**

### **1.1 EVALUATION DES RAPPORTS DE CONCENTRATION DANS LA ZONE HAUTE TEMPERATURE**

Deux essais de co-vaporisation de  $H_3BO_3$  et Csl sous vapeur d'eau ont été réalisés, ils sont notés B-1 avec  $B/Cs \sim 15$  et B-2 avec  $B/Cs \sim 90$ . L'ensemble des quantités et rapports élémentaires calculés dans la zone haute température pour chaque essai est présenté dans le *Tableau 1.1-1*. Le débit d'acide borique est déterminé suite à quatre prélèvements réguliers effectués dans la ligne by-pass du générateur d'acide borique durant 45 min (cf. Chapitre II). La stabilité du débit est vérifiée au début de chaque essai. Pour le bore, la concentration dans la zone haute température est relativement identique d'un essai à l'autre (de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l). La concentration en iode et césium varie de  $4,9 \cdot 10^{-8}$  mol/l à  $4,9 \cdot 10^{-7}$  mol/l. Il sera donc possible de comparer les résultats obtenus entre l'essai de vaporisation Csl pur et l'essai B-1 car ces deux essais présentent des concentrations en iodure de césium identiques. En revanche, l'essai B-2 ne sera comparé à Csl pur qu'en prenant en compte ce changement de paramètre. La comparaison suivant le rapport B/Cs ne peut-être réalisée comme cela a été fait avec l'étude du système {Cs, I, Mo, O, H} car la quantité injectée en Csl n'a varié que d'un facteur 10 entre les deux essais.

La différence notable observée entre le rapport B/Cs déterminé dans la zone haute température par les calculs  $N_{\text{pesée}}$  et  $N_{\text{lixiviation}}$  s'explique par le bilan de matière en Cs et I non bouclé pour les deux essais réalisés par injection conjointe de bore et de césium.

	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> pur		Csl pur		B-1		B-2	
Température du creuset Csl (°C)	-		700		670		615	
Calcul	Calcul via $N_{\text{pesée}}$	Calcul via $N_{\text{lixiviation}}$	Calcul via $N_{\text{pesée}}$	Calcul via $N_{\text{lixiviation}}$	Calcul via $N_{\text{pesée}}$	Calcul via $N_{\text{lixiviation}}$	Calcul via $N_{\text{pesée}}$	Calcul via $N_{\text{lixiviation}}$
B/Cs	-	-	-	-	15	30,86	90	271,21
Cs/I	-	-	1,01	0,88	1,01	0,67	0,93	0,59
Débit molaire I (mol/s)	-	-	5,65E-08	5,72E-08	3,42E-08	2,19E-08	5,67E-09	2,64E-09
Débit molaire Cs (mol/s)	-	-	5,72E-08	5,02E-08	3,46E-08	1,46E-08	5,26E-09	1,57E-09
Débit molaire B (mol/s)	7,88E-07	6,50E-07	-	-	5,45E-07	5,59E-07	4,70E-07	4,25E-07
Temps de vaporisation (min)	110		115		110		110	
[I] à 1560°C (mol/l)	-	-	4,88E-07	4,94E-07	2,96E-07	1,89E-07	4,90E-08	2,28E-08
[Cs] à 1560°C (mol/l)	-	-	4,94E-07	4,33E-07	2,99E-07	1,26E-07	4,54E-08	1,35E-08
[B] à 1560°C (mol/l)	6,22E-06	4,62E-06	-	-	4,71E-06	4,83E-06	4,06E-06	3,67E-06

Tableau 1.1-1 : Rapports molaires élémentaires Cs/I et B/Cs, débit molaire et concentration molaire élémentaire déterminés dans la région haute température

## 1.2 BILAN DE MATIERE - REPARTITION DES ELEMENTS DANS LE BANC

Le bilan de matière en bore correspond au rapport du nombre total de moles récupérées lors de la lixiviation du banc sur le nombre total de moles calculé à partir du débit molaire déterminé dans la ligne by-pass du générateur d'acide borique et la durée de l'essai. La quantité de bore injectée est toujours identique à celle mesurée après lixiviation du banc (Tableau 1.2-1). En revanche, le bilan de matière pour l'iode et le césium, lors des essais de co-vaporisation avec le bore, varie de 48 % à 78 % suivant les essais. Pour l'essai B-2, on note que les pertes en iode et césium sont identiques, ce qui laisse supposer, à l'instar des essais avec le molybdène, une rétention d'iodure de césium dans le banc, non récupérable par lixiviation. Pour l'essai B-1, une perte plus importante en césium est notée. Malgré cette perte, le rapport Cs/I dans la zone haute température est proche de 1, ce qui correspond aux conditions choisies pour l'étude.

		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> pur	Csl pur	B-1	B-2
Bilan de matière	Iode	–	100%	68%	78%
	Césium	–	93%	48%	74%
	Bore	95%	–	95%	94%

Tableau 1.2-1 : Bilan de matière en iode, césium et bore suivant les différents essais

Le Tableau 1.2-2 montre la répartition en iode, césium et bore dans les différentes lignes de prélèvement (filtre, bulleurs, porte-filtre et tube PFA reliant le filtre aux bulleurs). La quantité piégée dans le porte-filtre et le tube PFA reliant le filtre aux bulleurs peut concerner l'élément mesuré en phase gazeuse et dans les aérosols. Les résultats obtenus sont les suivants :

- le césium est entièrement sous forme particulaire ;
- la proportion d'iode piégé dans les bulleurs augmente lorsque le rapport B/Cs augmente ;
- le bore est majoritairement sous forme gazeuse ;
- les répartitions en césium et en bore ne semblent pas suivre de tendance en fonction du rapport B/Cs.

		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> pur	Csl pur	B-1	B-2
B/Cs		–	–	15	90
Iode	Bulleurs	–	4,80%	60%	76%
	Filtres	–	94,60%	36%	2%
	Porte-filtre et tube PFA reliant le filtre aux bulleurs	–	0,60%	4%	22%
Césium	Bulleurs	–	0%	0%	0%
	Filtres	–	99,80%	94%	75%
	Porte-filtre et tube PFA reliant le filtre aux bulleurs	–	0,20%	6%	25%
Bore	Bulleurs	54,08%	–	68,5%	84%
	Filtres	39,46%	–	0,5%	1%
	Porte-filtre et tube PFA reliant le filtre aux bulleurs	6,46%	–	31%	15%

Tableau 1.2-2 : Répartition en % de l'iode, du césium et du bore dans les différentes parties composant les lignes de prélèvement - exemple de la ligne 3

Les quatre lignes de prélèvement (L1 à L4) présentent des rapports Cs/I relativement constants mais nettement inférieurs à ceux évalués dans la zone haute température. En revanche, le rapport B/Cs est toujours très largement supérieur à celui déterminé dans la zone haute température. Une grande partie du césium est fixée dans le tube en alumine et les parties du banc situées entre le tube et les lignes de prélèvement et donc n'atteint pas les lignes de prélèvement (cf. annexe n° 5 - E.1).

### 1.3 EVOLUTION DE LA FRACTION D'IODE SOUS FORME GAZEUSE A 150 °C

La fraction d'iode sous forme gazeuse est présentée, par rapport à l'iode total injecté dans la zone haute température (I(HT)) et par rapport à l'iode piégé dans la ligne de prélèvement (I(ligne)), dans le *Tableau 1.3-1*. Les résultats obtenus sont les suivants:

- en présence de bore, l'iode gazeux augmente. L'augmentation de la fraction d'iode gazeux entre l'essai Csl et B-1 peut être attribuée à l'influence du bore car ces deux essais présentent une concentration en iode initiale identique ;
- lorsque la concentration en Csl injecté est diminuée d'un facteur 10 (B-2), la fraction d'iode gazeux augmente par comparaison avec l'essai Csl pur. Cependant, cette augmentation peut être attribuée au changement de concentration en iodure de césium. Une faible concentration en iodure de césium peut être favorable à la formation d'iode gazeux par limitation cinétique ;
- quel que soit l'essai, l'iode moléculaire représente plus de 50 % de la quantité d'iode gazeux piégé dans la ligne.

	B/Cs	I(g)/I(HT)		I(g)/I(ligne)		I <sub>2</sub> /I(gaz)
		L2	L3	L2	L3	
Csl pur	—	6,3 %	6,4 %	10%	13%	60%
B-1	15	30%	38%	13%	28%	50%
B-2	90	31%	35%	32%	50%	60%

*Tableau 1.3-1: Evolution de la quantité d'iode sous forme gazeuse en fonction du rapport B/Cs - moyenne sur les deux lignes de prélèvement - et de la fraction d'iode moléculaire par rapport à l'iode gazeux*

### 1.4 CARACTERISATION DES PHASES CONDENSEES ET DES AEROSOLS

Pour la vaporisation de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> seul sous vapeur d'eau, nous observons sur les images optiques des lames de quartz n°1 à n°3 (*Figure 1.4-1*) des condensats importants à haute température formant une croûte sur la lame, ces condensats se déposent ensuite sous forme de gouttelettes et deviennent de plus en plus rares quand la température diminue. A partir de 300 °C nous observons de rares dépôts sur la lame n°3. Il en est de même à 150 °C, peu de particules sont observées sur les filtres de collecte. L'observation de ces mêmes lames et du filtre de collecte F2 en électrons rétrodiffusés n'a montré aucune particule ou espèce condensée. Le bore est un élément de faible numéro atomique (Z = 5) qu'il est difficile d'observer avec le MEBE-EDX utilisé.

L'analyse par microspectrométrie Raman a permis d'identifier un unique composé, HBO<sub>2</sub> cubique ou le trimère (HBO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (*Figure 1.4-2*). L'acide métaborique HBO<sub>2</sub> cubique est la forme la plus stable de l'acide métaborique qui se forme par déshydratation de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> [1]. L'analyse moléculaire du filtre F2 montre en revanche la présence de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (*Figure 1.4-3*), composé de ré-hydratation de HBO<sub>2</sub> à température ambiante.

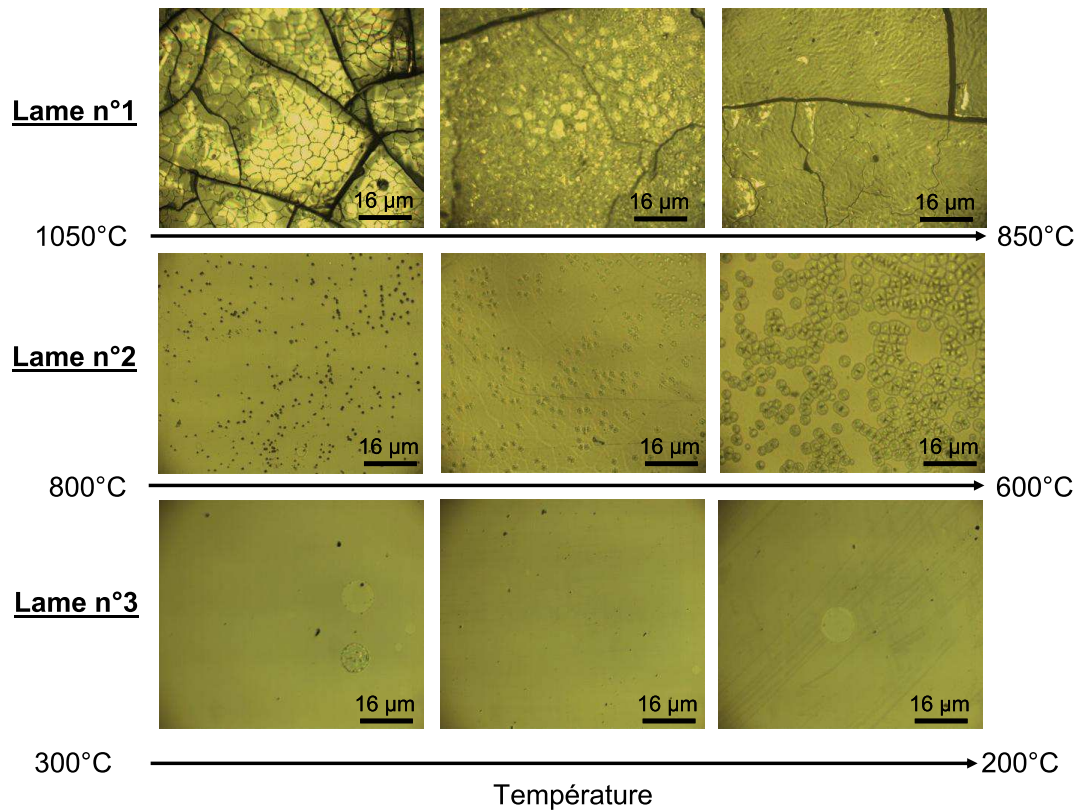


Figure 1.4-1: Images de microscopie optique représentatives des dépôts observés sur les lames de quartz (a) L1, (b) L2 et (c) L3 pour des températures comprises respectivement entre 1050°C et 850°C, 800°C et 600°C et 300°C et 200°C- (grossissement x10)

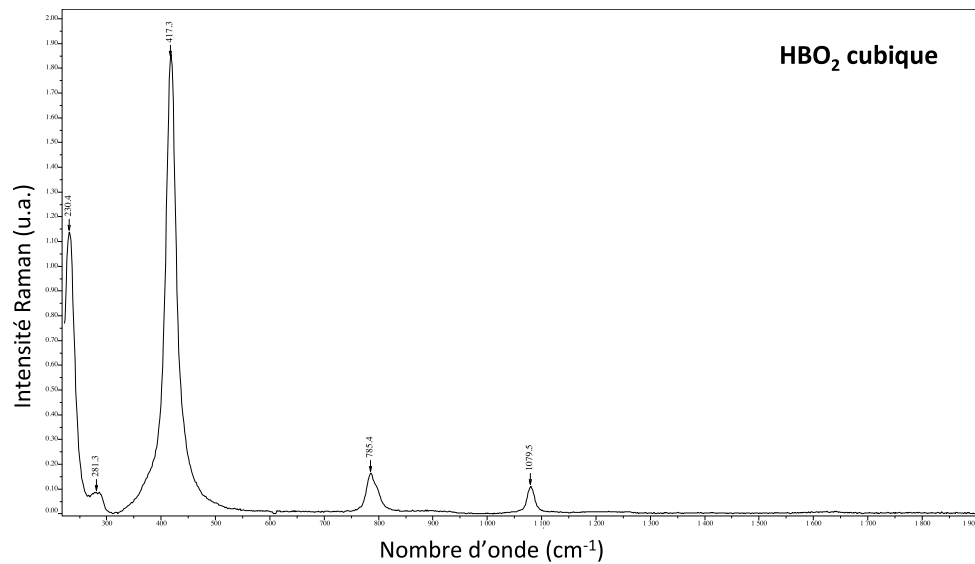


Figure 1.4-2: Spectre Raman des condensats observés sur les lames de quartz



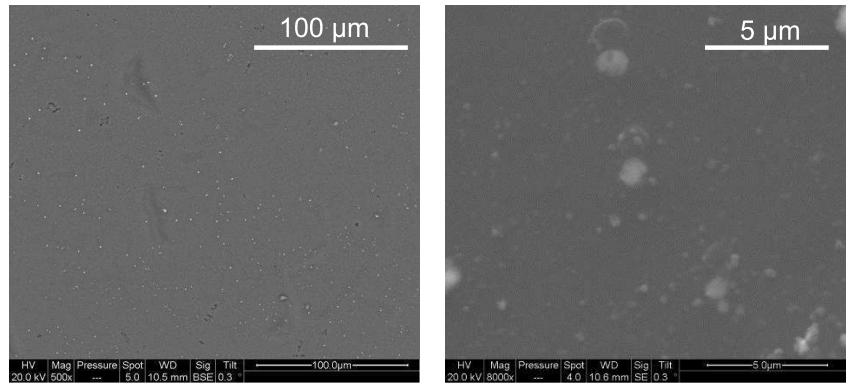


Figure 1.4-5 : Images de microscopie électronique à balayage environnementale (BSE) représentatives des dépôts observés sur la lame de quartz n°2 de l'essai B-2 pour une température comprise entre 800°C et 600°C. (a) grossissement X500 et (b) grossissement x8000

La caractérisation des composés dans les dépôts sur lames des essais B-1 et B-2 montrent pour les deux essais la formation à haute température (1050°C - 800°C) de  $\text{HBO}_2$ . Entre 900°C et 300°C, le spectre présenté sur la Figure 1.4-6 a été observé sur l'ensemble de la lame. Les spectres obtenus sont caractéristiques de spectres de matériaux vitreux d'un borate de césium de type  $\text{Cs}_x\text{B}_y\text{O}_z$  [2]. Nous noterons que le borate de césium  $\text{CsBO}_2$  n'a pas été identifié. A 300°C, la comparaison avec la littérature a permis d'attribuer ce spectre au borate de césium hydraté  $\text{Cs}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  et cristallisé [2] (Figure 1.4-7).

Les analyses MEBE-EDX et Raman des filtres montrent pour les deux essais la formation de particules submicroniques contenant du césium (Figure 1.4-8). Les spectres Raman de ces fines particules présentent des bandes larges attribuables aux fibres du filtre.

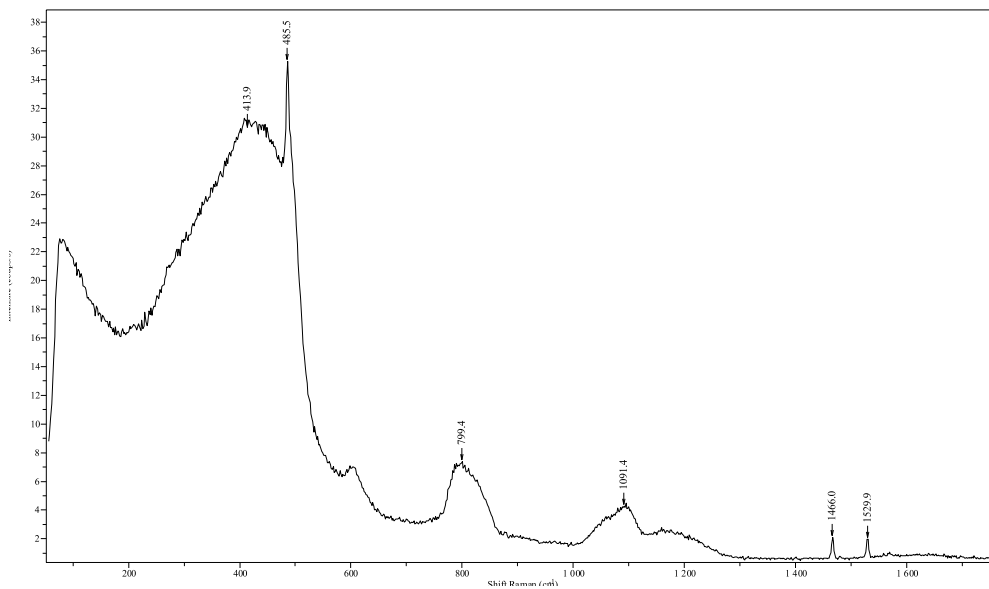


Figure 1.4-6 : Spectre Raman des condensats de la lame n°2 pour l'essai B-1



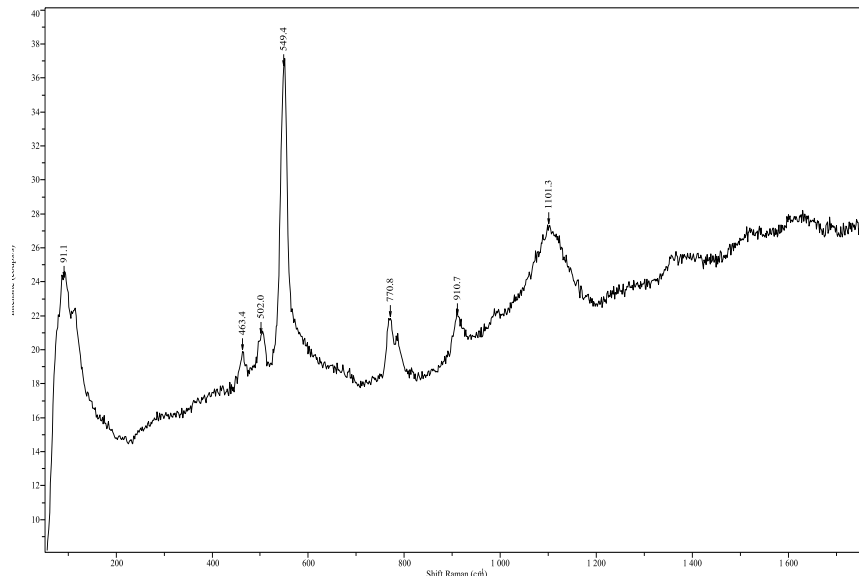


Figure 1.4-7 : Spectre Raman des condensats de la lame n°3 pour l'essai B-1

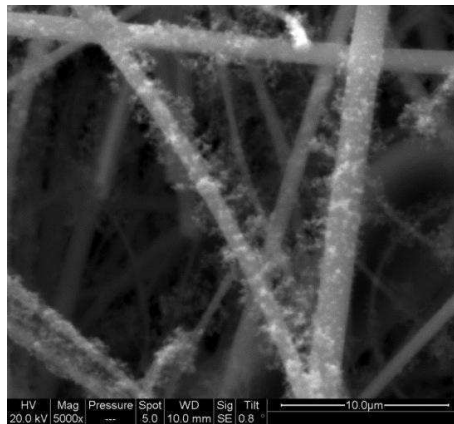


Figure 1.4-8 : Images de microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) représentatives des filtres de collecte des particules pour l'essai B-1

Les résultats suite à l'attaque chimique des filtres par la soude présentés dans le *Tableau 1.4-1*, montrent que :

- les rapports B/Cs sur les filtres sont très inférieurs à ceux déterminés à haute température;
- sur les filtres, le rapport Cs/I est supérieur à 1 dès l'introduction de bore (B-1). Ce rapport augmente significativement entre les essais B-1 et B-2, ceci quelle que soit la ligne de prélèvement considérée. Cette augmentation peut être liée à une très faible quantité d'iode piégé sur le filtre.

		CsI pur	B-1	B-2
B/Cs	F2	—	1,15	—
	F3	—	—	5,42
Cs/I	F2	0,95	1,16	—
	F3	0,95	1,24	26,31

Tableau 1.4-1 : Rapport Cs/I et B/Cs obtenus suite à la lixiviation des filtres et analyse ICP-MS

## 1.5 CONCLUSIONS

Les principales conclusions tirées de l'ensemble de ces essais expérimentaux sont les suivantes :

- la vaporisation d'acide borique seul sous vapeur d'eau sans iodure de césium conduit majoritairement à la formation d'espèces gazeuses. L'acide métaborique  $\text{HBO}_2$  est le seul composé condensé en dessous de  $1050^\circ\text{C}$ . L'acide orthoborique  $\text{H}_3\text{BO}_3$  est également présent en très faible quantité sur les filtres de collecte à  $150^\circ\text{C}$  ;
- Pour les essais sur le système {Cs, I, B, O, H}, l'introduction d'acide borique semble accroître la proportion d'iode gazeux généré en sortie du dispositif;
- l'iode gazeux détecté est constitué à plus de 50 % d'iode moléculaire ( $\text{I}_2$ ) pour les deux rapports B/Cs considérés ;
- le rapport Cs/I déterminé sur les filtres est supérieur à 1 lors des essais de co-vaporisation de CsI et  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Ce rapport augmente significativement entre les essais B-1 et B-2, ceci quelle que soit la ligne de prélèvement considérée;
- la formation d'aérosols composés d'oxyde de bore et de césium est suspectée lors des essais de vaporisation de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et CsI sous vapeur d'eau mais cette hypothèse nécessite d'être confirmée.

## 2 MODELISATION DE LA CHIMIE ET DU TRANSPORT DANS LE BANC EXPERIMENTAL PAR SOPHAEROS

Les paramètres nécessaires au calcul SOPHAEROS sont les mêmes que ceux définis dans le chapitre IV, seuls les débits du gaz porteur et des principaux éléments sont différents. L'étude de la vaporisation de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  sous vapeur d'eau est présentée dans un premier temps afin de comparer le comportement de l'acide orthoborique avec et sans iodure de césium.

### 2.1 ETUDE DE LA VAPORISATION D'ACIDE ORTHOBORIQUE SOUS VAPEUR D'EAU

Les *Figure 2.1-1* et *Figure 2.1-2* (zoom de la *Figure 2.1-1*) présentent l'évolution des pressions partielles des espèces du système {B, O, H} en fonction de la température du fluide. La *Figure 2.1-3* montre l'évolution des concentrations des espèces condensées sur les parois. Deux espèces gazeuses prédominent : l'acide métaborique  $\text{HBO}_2$  de  $1560^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$  et l'acide orthoborique  $\text{H}_3\text{BO}_3$  entre  $1000^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ . Seul le trimère de l'acide métaborique  $(\text{HBO}_2)_3$  apparaît comme espèce condensée dès  $220^\circ\text{C}$ .

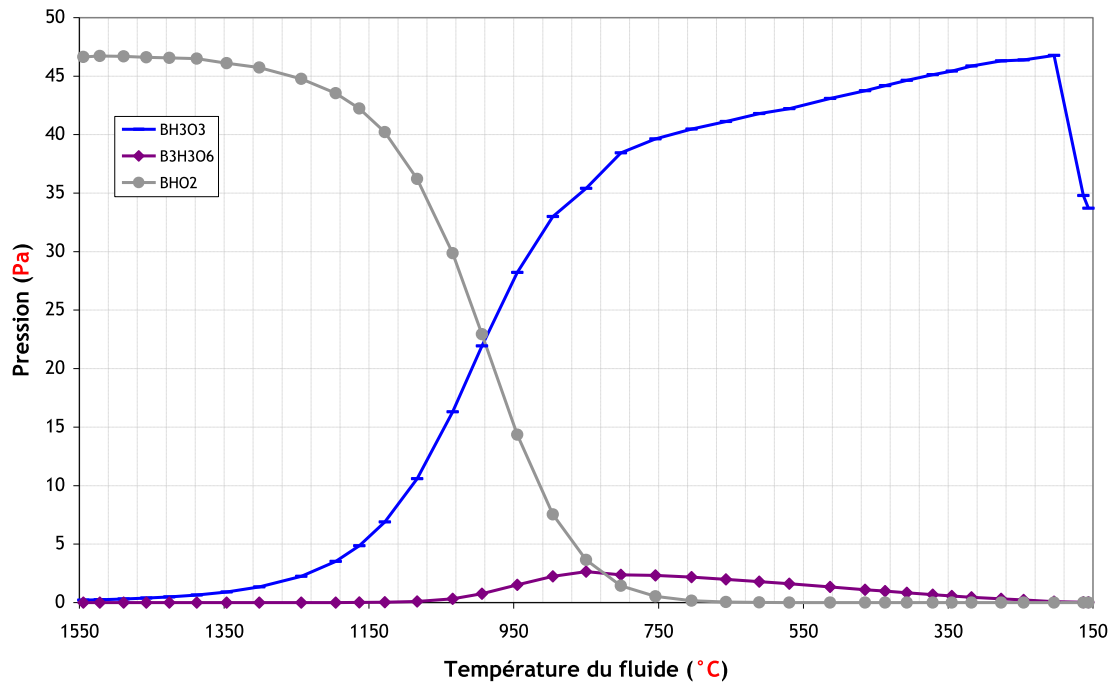


Figure 2.1-1: Evolution des pressions partielles des espèces du système {B, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine- calcul standard

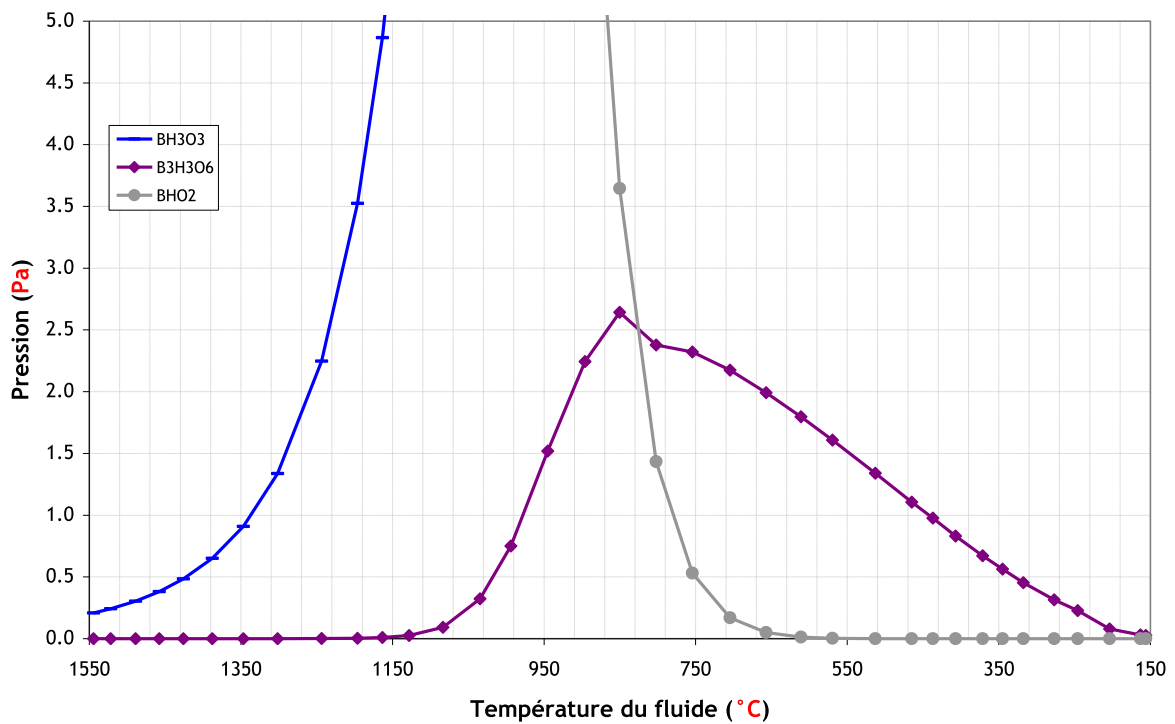


Figure 2.1-2 : Zoom de l'évolution des pressions partielles des espèces du système {B, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine- calcul standard

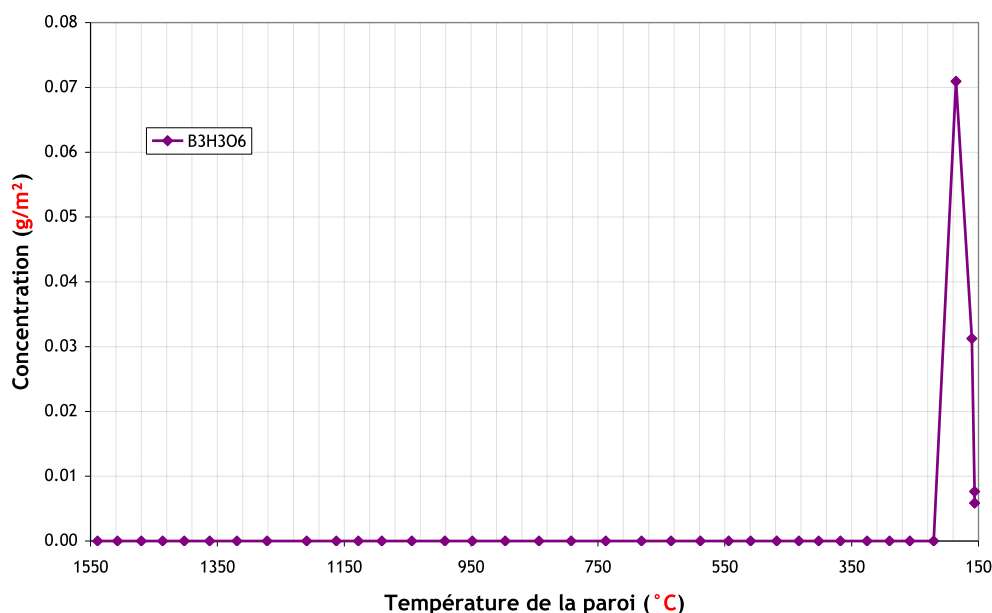


Figure 2.1-3 : Evolution des concentrations des espèces condensées sur les parois- calcul standard

D'après les calculs version « standard », les aérosols apparaissent seulement à 156°C, dans les derniers volumes du tube, avec une concentration faible (inférieure à 0,02 g/m<sup>2</sup> pour les aérosols déposés et inférieure à 0,1 g/m<sup>3</sup> pour les aérosols en suspension). Il s'agit d'aérosols du trimère de l'acide métaborique (HBO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

Dans le dernier volume du tube, deux phases sont présentes à 150°C :

- une phase gazeuse (~90 %), majoritairement composée d'acide orthoborique H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> gazeux ;
- une phase aérosol (~10 %), composée du trimère de l'acide métaborique (HBO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

## 2.2 ETUDE DE LA CO-VAPORISATION DE H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ET CsI SOUS VAPEUR D'EAU - EVOLUTION DU COMPORTEMENT DES ELEMENTS DANS LE SYSTEME {Cs, I, B, O, H} EN FONCTION DU RAPPORT B/Cs

Le premier calcul présenté est le calcul version « standard » pour l'expérience B-1, B-2 présente les mêmes tendances.

Pour les essais B-1 et B-2, les espèces majoritaires prédites en phase gazeuse sont les mêmes que celles observées lors de l'essai H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> pur (Figure 2.2-1). L'espèce gazeuse majoritaire à 150°C est le trimère de l'acide métaborique (HBO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Un zoom a été tracé sur la Figure 2.2-2 afin de mieux visualiser l'évolution des autres espèces. Les évolutions des concentrations en aérosols en suspension dans le tube sont présentées sur la Figure 2.2-3.

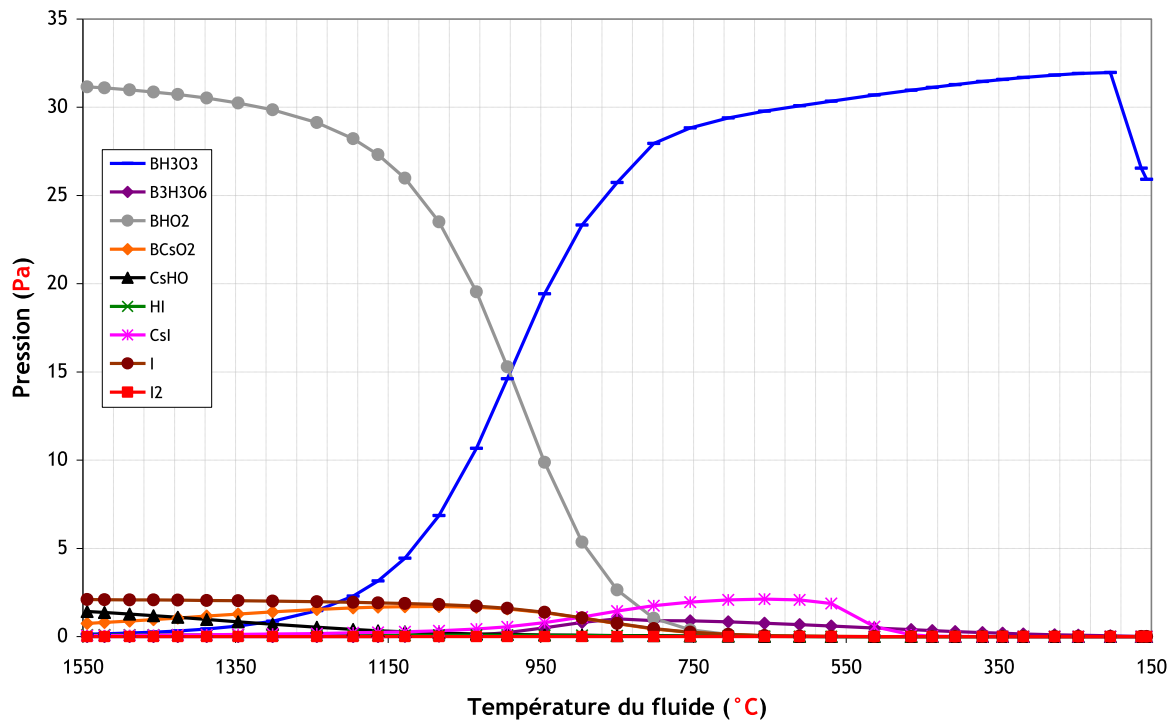


Figure 2.2-1: Evolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, B, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul standard -  $B/Cs = 15$  -  $Cs/I = 1$  -  $I/H_2O = 1.10^{-4}$

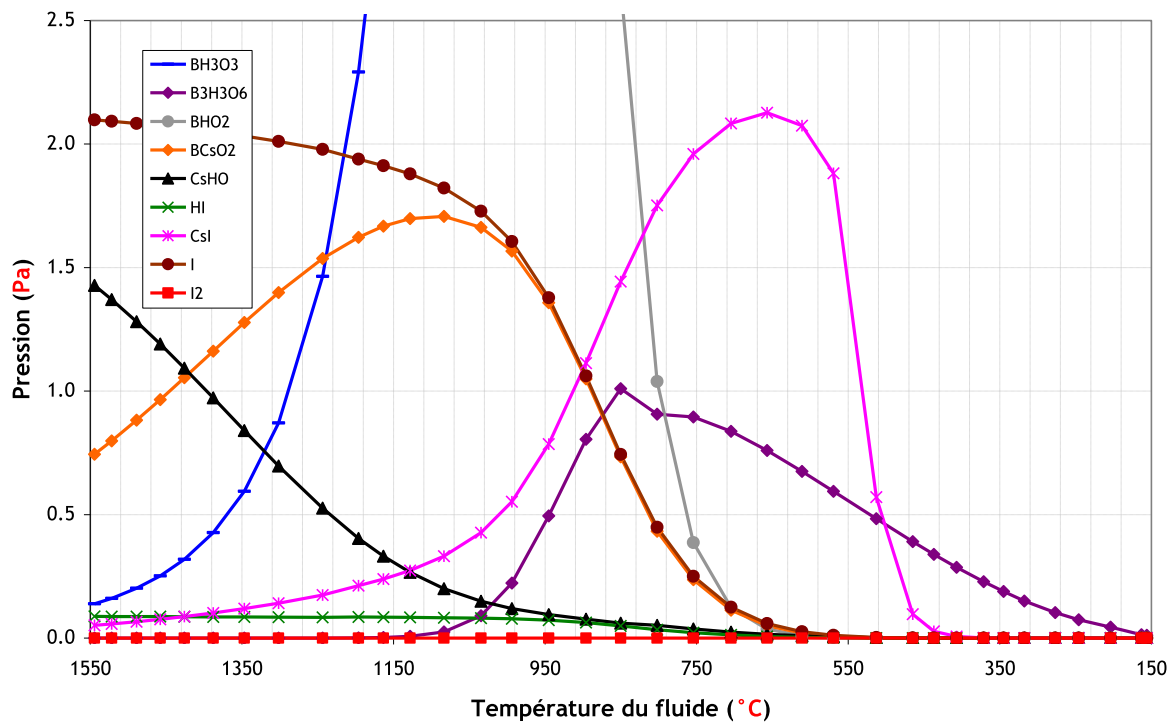


Figure 2.2-2 : Zoom de l'évolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, B, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine pour l'essai- calcul standard -  $B/Cs = 15$  -  $Cs/I = 1$  -  $I/H_2O = 1.10^{-4}$

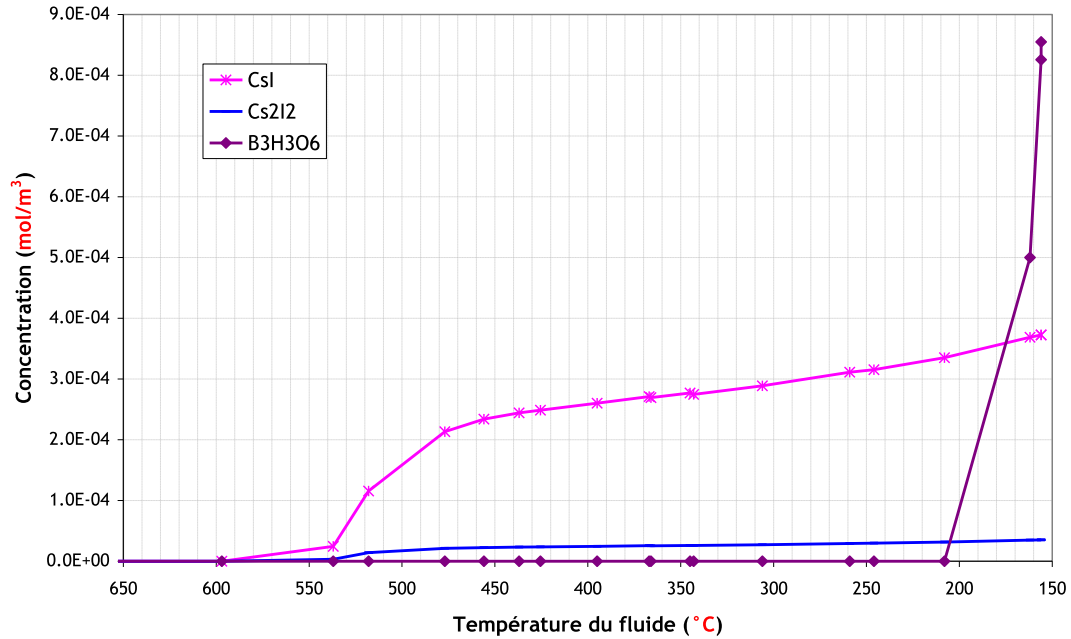
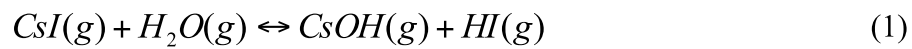
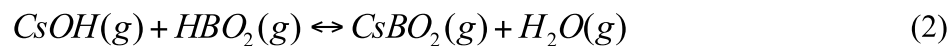


Figure 2.2-3 : Evolution des concentrations molaires dans les aérosols en suspension le long du tube en alumine - calcul standard -  $B/Cs = 15$  -  $Cs/I = 1$  -  $I/H_2O = 1 \cdot 10^{-4}$

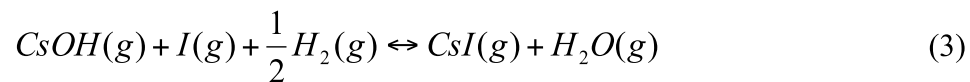
A hautes températures, l'hydroxyde de césium CsOH résulte de l'équilibre (1).



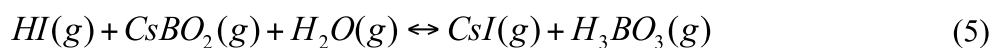
Le métaborate de césium CsBO<sub>2</sub> est produit au détriment de CsOH qui diminue et peut être formé à partir de l'hydroxyde de césium CsOH et de l'acide métaborique aux plus hautes températures selon la réaction (2) ( $\Delta G_r(1430^\circ C) = -139$  kJ/mol).



Egalement, l'iodure de césium peut se former suivant la réaction (3) ( $\Delta G_r(1430^\circ C) = -154$  kJ/mol).



Vers 1000°C, l'augmentation de la pression partielle d'iodure de césium CsI semble liée à l'augmentation de celle du trimère de l'acide métaborique et à la disparition progressive du métaborate de césium CsBO<sub>2</sub> et de l'iode élémentaire I. On note que de l'iodure d'hydrogène est présent dès les hautes températures et disparaît vers 750°C au profit de la formation de CsI. L'hydroxyde de césium est également entièrement consommé vers 750°C. Les équations proposées par Bowsheer [3], permettent de rendre compte de cette évolution.



La réaction (5) évolue dans le sens de formation de  $\text{CsI(g)}$  lorsque la température diminue (Figure 2.2-4). Après la condensation de  $\text{CsI}$ , la proportion d'iode en phase gazeuse, composée à 87 % d'iodure d'hydrogène, est presque nulle.

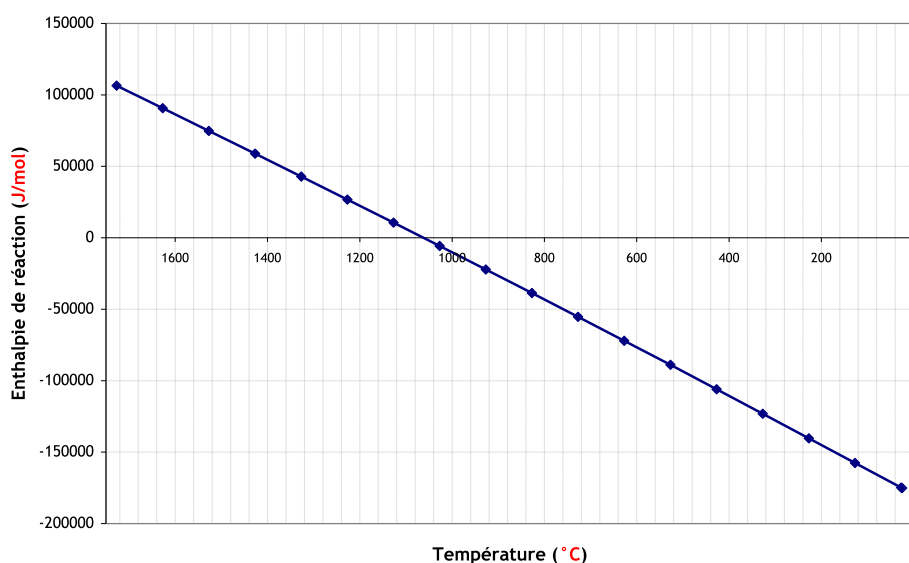


Figure 2.2-4 : Evolution de l'enthalpie libre de formation de la réaction (4) avec la température

Le métaborate de césium  $\text{CsBO}_2$  est le premier composé à se condenser vers  $950^\circ\text{C}$ . L'iodure de césium  $\text{CsI}$  se condense dès  $550^\circ\text{C}$ . Le trimère de l'acide métaborique  $(\text{HBO}_2)_3$  se condense vers  $200^\circ\text{C}$ .

La concentration molaire dans les aérosols en suspension ne cesse de croître, due aux phénomènes d'agglomération. D'après les calculs, aucun aérosol composé de césium et de bore n'est présent à  $150^\circ\text{C}$ . Seuls des aérosols d'iodure de césium et du trimère de l'acide métaborique sont obtenus.

L'évolution du rapport  $\text{Cs/I}$  en phase gazeuse en fonction de la température a été tracée sur la Figure 2.2-5. On note une diminution peu marquée de ce rapport lors de la condensation de  $\text{CsBO}_2$  vers  $950^\circ\text{C}$ . La chute a lieu vers  $510^\circ\text{C}$ , à la température de condensation de  $\text{CsI}$  sur les parois. La formation, puis la condensation de  $\text{CsBO}_2$ , n'entraîne pas une diminution du rapport  $\text{Cs/I}$  en phase gazeuse de manière significative. La formation du borate de césium ne semble donc pas jouer un rôle significatif sur la fraction d'iode gazeux. L'iode monoatomique, qui reste à l'état gazeux jusqu'à environ  $550^\circ\text{C}$  (soit dans ce cas, 3 % de l'iode total injecté) va réagir avec la vapeur d'eau et former de l'iodure d'hydrogène  $\text{HI}$ .

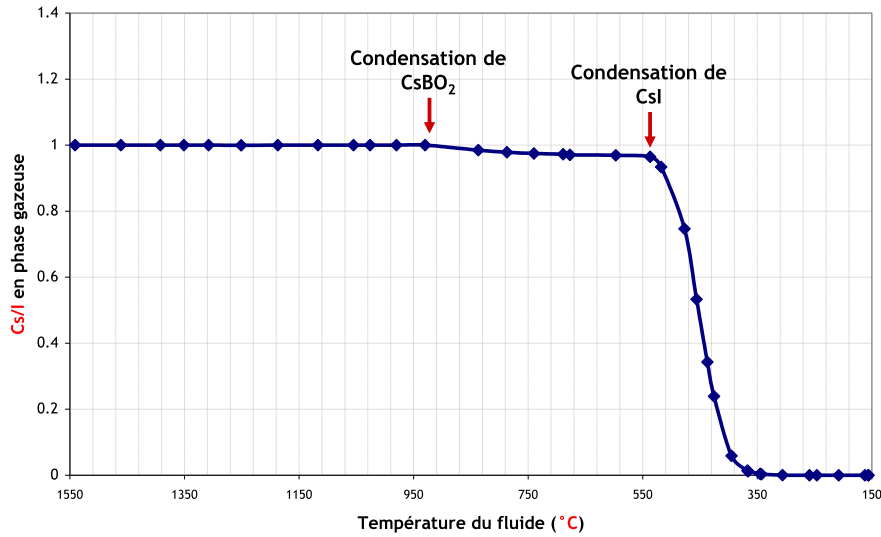


Figure 2.2-5 : Evolution de rapport Cs/I en phase gazeuse en fonction de la température - calcul standard -  $B/Cs = 15$  -  $Cs/I = 1$  -  $I/H_2O = 1.10^{-4}$

Avec la version « cinétique », l'évolution des espèces gazeuses en fonction de la température est la même que celle observée lors du calcul version « standard » (Figure 2.2-6 et Figure 2.2-7).

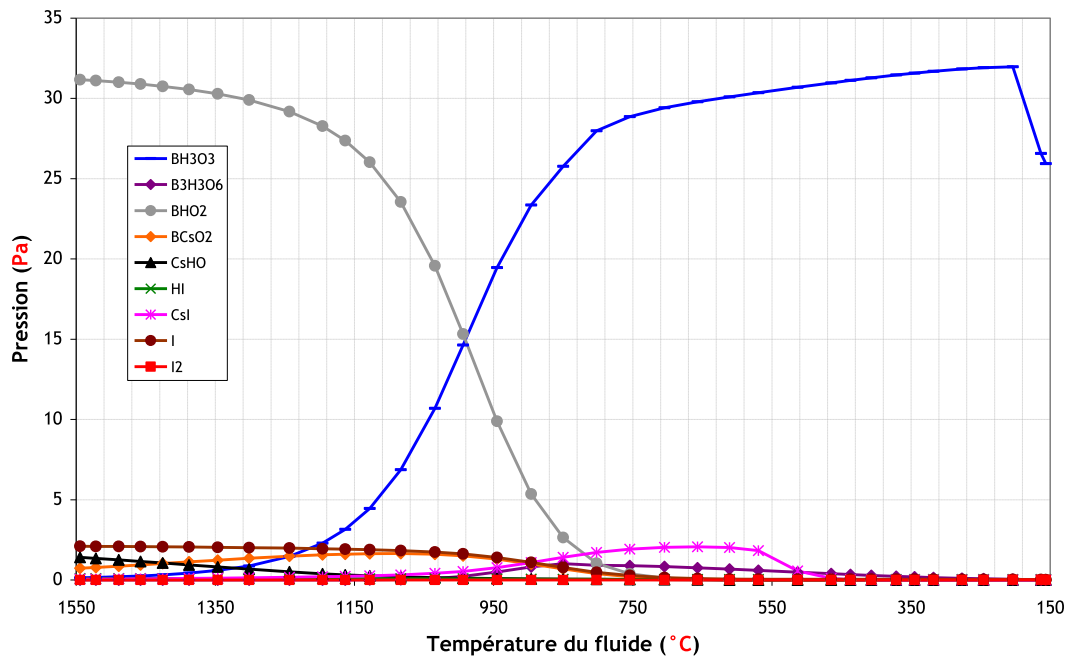


Figure 2.2-6: Evolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, B, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul SOPHAEROS incluant la cinétique de {I, O, H} -  $B/Cs = 15$  -  $Cs/I = 1$  -  $I/H_2O = 1.10^{-4}$



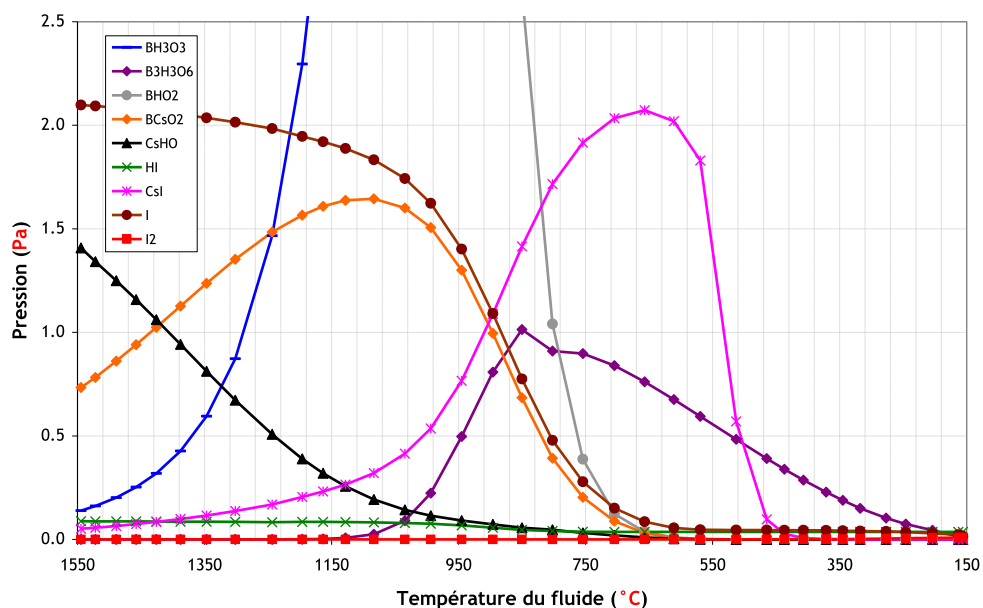


Figure 2.2-7 : Zoom de l'évolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, B, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul SOPHAEROS incluant la cinétique de {I, O, H} - B/Cs = 15 - Cs/I = 1 - I/H<sub>2</sub>O = 1.10<sup>-4</sup>

La fraction d'iode prédite en phase gazeuse à 150°C est inférieure à 5 % quel que soit le calcul réalisé. Seule la composition de l'iode gazeux change. Alors qu'avec le calcul standard, l'iode gazeux est composé principalement d'iodure d'hydrogène HI, en introduisant la cinétique du système {I, O, H}, l'iode monoatomique I augmente de façon significative (Tableau 2.2-1). On note que lorsque la concentration en iodure de césium injecté est divisée d'un facteur 10 (passage de l'essai B-1 à l'essai B-2), la proportion en iode élémentaire augmente. On peut donc imaginer, à partir des réactions proposées dans le chapitre IV, que lorsque la concentration en iode atomique est importante, les réactions (6) et (7) sont déplacées vers la droite, et lorsque la concentration en iode atomique diminue, la réaction (8) est privilégiée.



		HI	I <sub>2</sub>	HIO	I
B-1	SOPHAEROS thermodynamique	87,50%	12,50%	0%	0%
	SOPHAEROS + cinétique {I, O, H}	53,04%	20,65%	0,40%	25,91%
B-2	SOPHAEROS thermodynamique	87,50%	12,50%	0%	0%
	SOPHAEROS + cinétique {I, O, H}	0%	13,49%	11,18%	75,33%

Tableau 2.2-1 : Composition de l'iode gazeux calculé à 150°C avec SOPHAEROS dans sa version standard ou incluant la cinétique du système {I, O, H}

Les calculs de vaporisation simultanée de Csl et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau montrent que, quel que soit l'essai et quel que soit le type de calcul :

- le bore est présent dans le dernier volume du tube majoritairement en phase gazeuse et sous forme d'acide orthoborique  $H_3BO_3$  ;
- le césium est présent exclusivement en phase condensée sous forme d'iodure de césium  $CsI$  ;
- la proportion d'iode gazeux à  $150^\circ C$  est inférieure à 5 %.

La composition de l'iode gazeux est, en revanche, influencée par l'activation ou non de la cinétique de  $\{I, O, H\}$ . De plus, d'après les deux calculs réalisés avec la cinétique de  $\{I, O, H\}$ , la concentration en iodure de césium initiale semble jouer un rôle important dans la composition. L'iode gazeux est alors principalement composé d'iodure d'hydrogène (B-1) ou d'iode élémentaire (B-2), la molécule  $HIO$  n'étant qu'en proportion faible.

### **3 COMPARAISONS ENTRE LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET LES SIMULATIONS SOPHAEROS - DISCUSSION**

Dans ce paragraphe, les modélisations SOPHAEROS sont comparées aux résultats expérimentaux. La comparaison avec les résultats de l'étude du système  $\{Cs, I, Mo, O, H\}$  est également discutée.

#### **3.1 DISCUSSION SUR LA PROPORTION ET LA COMPOSITION DE L'IODE GAZEUX**

Dans le cas de la co-vaporisation de  $H_3BO_3$  et de  $CsI$ , les calculs standards montrent que l'iode gazeux émis représente moins de 5 % de l'iode total injecté, et ce, quel que soit l'essai considéré. Les calculs réalisés en introduisant la cinétique de  $\{I, O, H\}$  montrent des résultats identiques (*Figure 3.1-1*).

Il a été montré, au vu des conditions thermohydrauliques régnant dans le banc expérimental, que la cinétique agit en dessous de  $750^\circ C$  environ (cf. Chapitre IV). Or, dans les calculs cinétiques appliqués au système  $\{Cs, I, B, O, H\}$ , la fraction d'iode gazeux ( $I, HI, I_2, HIO$ ) est déjà quasi-nulle à  $750^\circ C$  (*Figure 2.2-6*). C'est la formation d'iodure de césium qui prédomine. La simulation cinétique, qui n'inclut pas la cinétique du système  $\{Cs, I, O, H\}$ , ne peut donc pas modifier la fraction d'iode gazeux dans ce cas.

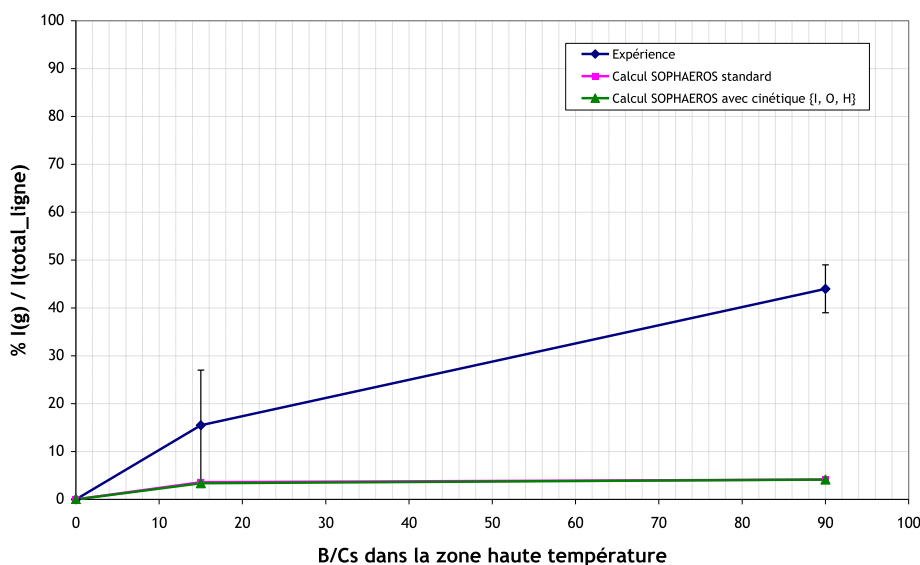


Figure 3.1-1 : Evolution du pourcentage en iode gazeux par rapport à l'iode total piégé sur la ligne de prélèvement en fonction du rapport  $B/Cs - Cs/I = 1 - I/H_2O = 1.10^{-4}$

La fraction d'iode gazeux calculée est bien moindre que celle observée expérimentalement. Si l'on exclut l'hypothèse que les données concernant les borates de césium sont erronées dans MDB, deux possibilités sont envisagées pour expliquer la faible proportion d'iode volatil calculée par SOPHAEROS :

- L'existence d'une espèce composée d'iode et de bore gazeuse à 150°C, telle  $BI_3$ . Cette espèce n'est pas prise en compte dans la base de données MDB de SOPHAEROS. Or, si l'on considère sa formation dans le banc expérimental, elle peut conduire à augmenter la fraction d'iode volatil (température d'ébullition = 210°C). Cependant, l'enthalpie de la réaction (9) étant toujours positive ( $\Delta G_r > 108 \text{ kJ/mol}$  de 25°C à 2000°C)<sup>a</sup>, quelle que soit la température, la formation d'autres espèces iodées est favorisée par rapport à  $BI_3$ . Cette option semble peu probable. D'un point de vue strictement énergétique, la formation de  $BI_3$  n'est pas privilégiée.



- L'existence de cinétiques limitant la formation de  $CsI$ . Les concentrations en iodure de césium dans l'étude de ce système sont 10 à 100 fois plus faibles que celles de l'étude du système {Cs, I, Mo, O, H} et le temps de séjour est divisé par deux. Il est donc envisageable que la formation de  $CsI$  soit limitée, cela pourrait augmenter la quantité de  $CsBO_2$  sous forme condensée et donc la proportion d'iode gazeux.

<sup>a</sup> L'enthalpie libre de formation de  $BI_3$  n'étant pas recensée dans la base de données MDB, les valeurs proposées par la base COACH ont été utilisées.[4] Cheynet, B., P.-Y. Chevalier, and E. Fischer, *ThermoSuite*. Calphad, 2002. 26(2): p. 167-174.

La présence de bore a pour conséquence une augmentation de la fraction d'iode volatil. Cela est cohérent avec les conclusions apportées par Bowsher [5], même si la concentration en iodure de césium dans notre cas est 100 à 1000 fois moins importante.

### 3.2 COMPARAISON DES PHASES CONDENSEE ET AEROSOL

Lors de l'essai de vaporisation de  $H_3BO_3$  sous vapeur d'eau, des condensations ont été observées dès la lame n° 1 (de 1050°C à 850°C). L'espèce a été identifiée comme étant de l'acide métaborique cubique  $HBO_2$  ou son trimère  $(HBO_2)_3$ . La simulation SOPHAEROS de cet essai ne rend compte de la condensation de  $(HBO_2)_3$  qu'à partir de 200°C.

Lors des essais de vaporisation simultanée, expérimentalement, l'acide métaborique  $HBO_2$  est également observé dès 1050°C puis des borates de césium sont suspectés dès 800°C. La présence de borates de césium est prédite par le code via la condensation de  $CsBO_2$  dès 950°C. Cependant, les simulations ne rendent pas compte de la condensation de  $HBO_2$  observée expérimentalement dès 1050°C.

Les quantités en éléments déposés déterminés par SOPHAEROS (condensation + aérosols déposés) sont comparées aux quantités mesurées expérimentalement dans le tube en alumine sur la *Figure 3.2-1*. Les quantités déposées sont les mêmes pour les deux calculs SOPHAEROS (version standard et version cinétique {I, O, H}). La quantité de dépôts mesurée expérimentalement est toujours inférieure aux quantités obtenues par simulation. Ces observations sont similaires à celles notées lors de l'étude du système {Cs, I, Mo, O, H}, ce qui pourrait confirmer que les températures de paroi interne dans le tube intégrées dans le code sont trop faibles. A titre d'indication, la quantité en élément déposé lorsque la température de paroi interne est imposée comme étant égale à celle du fluide, est inférieure à 1 % du débit injecté, quel que soit l'élément et quel que soit l'essai. Les dépôts par thermophorèse sont alors inhibés. La proportion en iode gazeux à 150°C par rapport à l'iode injecté dans la zone haute température ne dépasse pas 0,71 %.

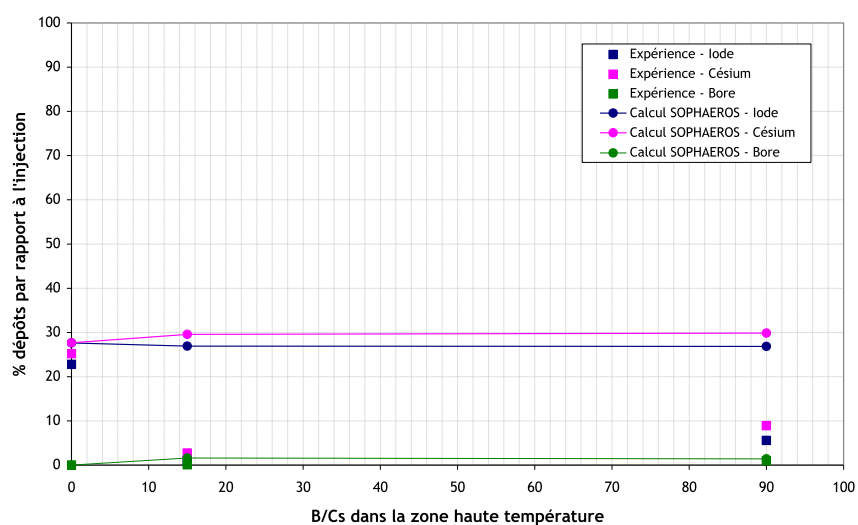


Figure 3.2-1 : Evolution des quantités en iode, césium et bore mesurées dans le tube en alumine de façon expérimentale et par simulation en fonction du rapport B/Cs injecté à haute température

A 150 °C, le rapport Cs/I calculé par SOPHAEROS pour les aérosols est toujours de 1,05. L'iode et le césium sont majoritairement sous forme aérosol. Expérimentalement, ce rapport est également supérieur à 1 (*Tableau 3.2-1*). Pour l'essai B-2, une importante différence est notée entre les résultats expérimentaux et la simulation. Encore une fois, la faible concentration en iodure de césium injecté pour cet essai peut avoir comme conséquence une limitation dans la formation de Csl. L'iodure de césium étant limité dans sa formation, davantage d'iode serait alors présent sous forme volatil (HI, I, I<sub>2</sub> et HIO).

Le rapport B/Cs calculé par SOPHAEROS, pour les aérosols à 150 °C, est bien inférieur aux résultats expérimentaux (*Tableau 3.2-1*). On peut envisager deux raisons pour expliquer cette différence. Tout d'abord, la présence expérimentale de borates de césium plus riches en bore (tel Cs<sub>2</sub>B<sub>9</sub>O<sub>14</sub>), non présents dans la base de données de SOPHAEROS. Ensuite, il est possible que des interactions du bore sous différentes formes gazeuses avec le filtre ou les aérosols présents sur le filtre soit la cause de ce rapport plus important.

		Csl pur	B-1	B-2
B/Cs		–	15	90
Cs/I (aérosol)	Expérience	0.95	1.16 - 1.24	26.31
	Calcul SOPHAEROS	1.05	1.05	1.05
B/Cs (aérosol)	Expérience	0	1.15	5.42
	Calcul SOPHAEROS	0	0.47	2.18

*Tableau 3.2-1: Rapports Cs/I et B/Cs déterminés sur les filtres à 150 °C de façon expérimentale et dans le dernier volume du tube par simulation en fonction du rapport B/Cs injecté à haute température -Cs/I = 1- I/H<sub>2</sub>O = 1.10<sup>-4</sup>*

### 3.3 COMPARAISON AVEC L'ETUDE DE {Cs, I, Mo, O, H}

La comparaison des résultats expérimentaux présentés pour les systèmes {Cs, I, Mo, O, H} et {Cs, I, B, O, H} permet d'observer les différences suivantes :

- Le molybdène n'apparaît jamais en phase gazeuse à 150 °C contrairement au bore en présence de Csl ;
- pour un même rapport X/Cs (X = Mo ou B), la fraction d'iode volatil déterminée en sortie du banc à 150 °C est bien moindre lorsque X = B ;
- la concentration en Csl initiale étant plus élevée dans le cadre des essais avec le molybdène, on observe davantage d'iode moléculaire.

Les propriétés thermodynamiques pour ces deux composés (Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> et CsBO<sub>2</sub>) permettent de justifier ces différences. L'évolution de la pression de vapeur saturante des composés (Csl, Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> et CsBO<sub>2</sub>) avec la température est tracée sur la *Figure 3.3-1*. La pression de vapeur saturante du molybdate de césium Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> est plus faible que celle du borate de césium CsBO<sub>2</sub> sur la gamme de température allant de 1600 °C à 150 °C. Pour une pression partielle donnée, le molybdate de césium condense donc avant le métaborate de césium, par conséquent, une partie du césium présent en phase gazeuse sera piégée à des températures plus élevées par condensation (i.e. plus tôt dans le

banc) en présence de molybdène qu'en présence de bore, favorisant la formation d'iode gazeux au détriment de l'iodure de césium.

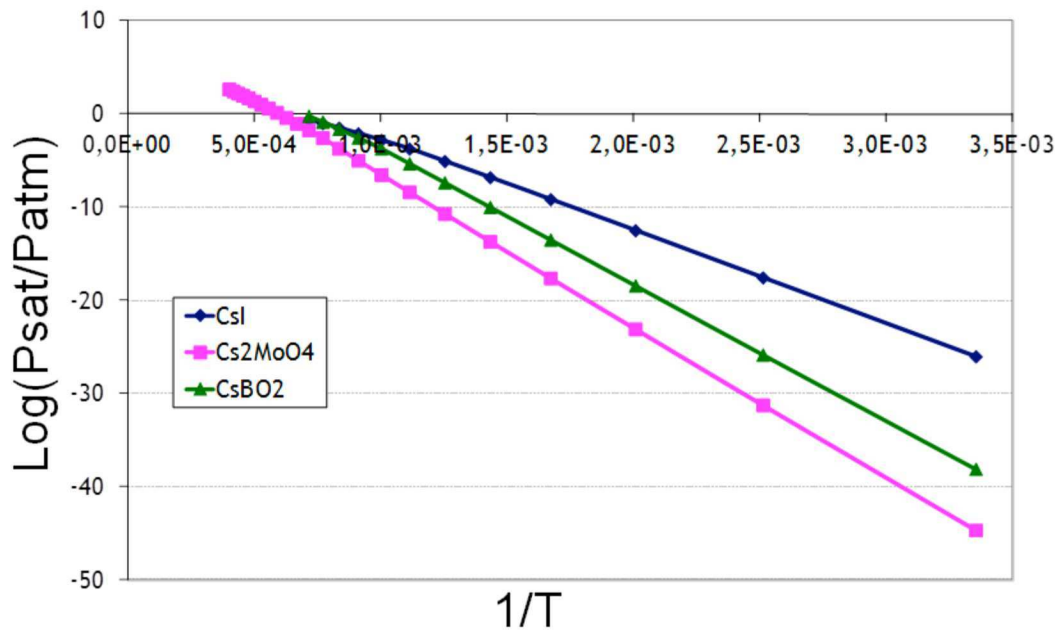


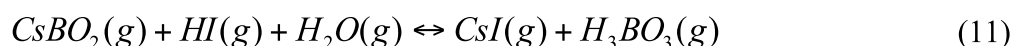
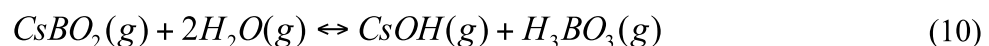
Figure 3.3-1 : Evolution de la pression de vapeur saturante des différents composés par ASTEC v2 MDB version b-2009-02-16

Nous noterons tout de même que les temps de séjour impliqués dans l'étude des deux systèmes sont bien différents (divisé par 2 lors de l'étude du système {Cs, I, B, O, H}). Ce paramètre pourrait également expliquer les différences observées dans l'étude des deux systèmes si des limitations cinétiques intervenaient.

### 3.4 COMPARAISON AVEC LE CAS REACTEUR (Cs/I = 10)

La fraction d'iode volatil calculée par SOPHAEROS dans le cas où le rapport Cs/I = 10 est inférieure à 2 % quel que soit l'essai. Malgré la formation en quantité plus importante de CsBO<sub>2</sub> par rapport au calcul avec Cs/I = 1, la quantité de césium non lié au bore reste bien supérieure à celle d'iode, ce qui a pour effet d'empêcher la formation d'iode gazeux au profit de la formation de CsI (Figure 3.4-1).

Vers 1000°C, les pressions partielles de CsOH et CsI augmentent alors que la pression en CsBO<sub>2</sub> diminue (Figure 3.4-2). Les équations (10) et (11) peuvent traduire ces évolutions.



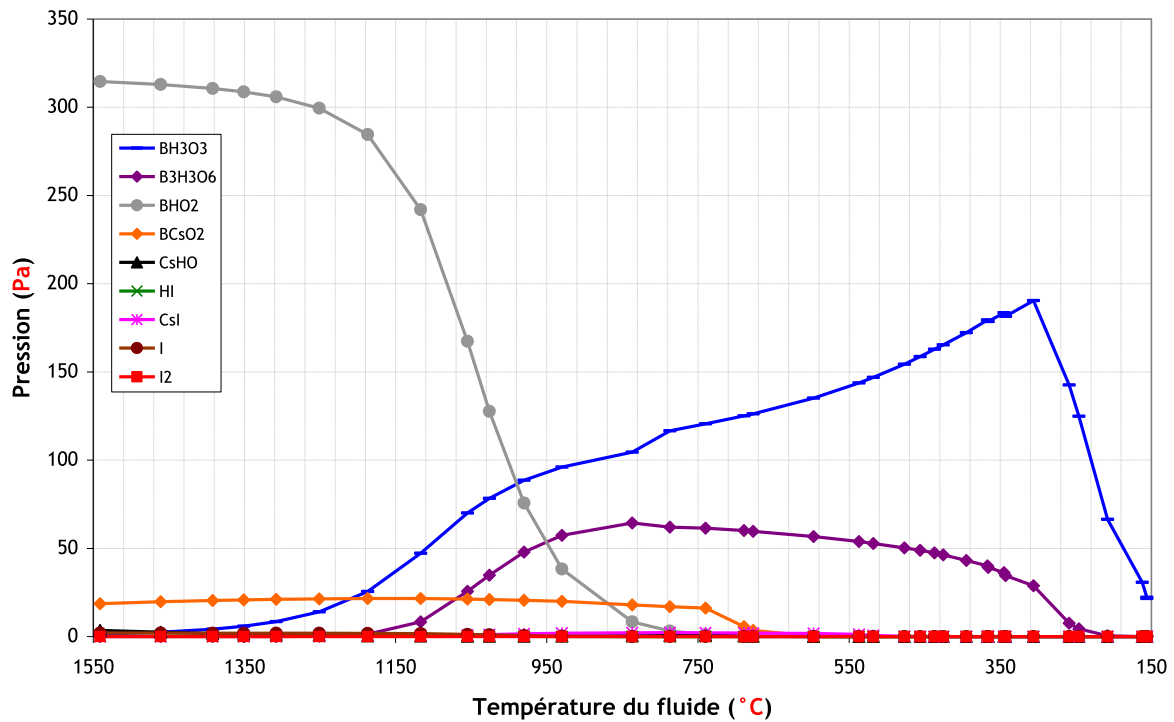


Figure 3.4-1 : Evolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, B, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul standard - $B/Cs = 15$  -  $Cs/I = 10$  -  $I/H_2O = 1.10^{-4}$

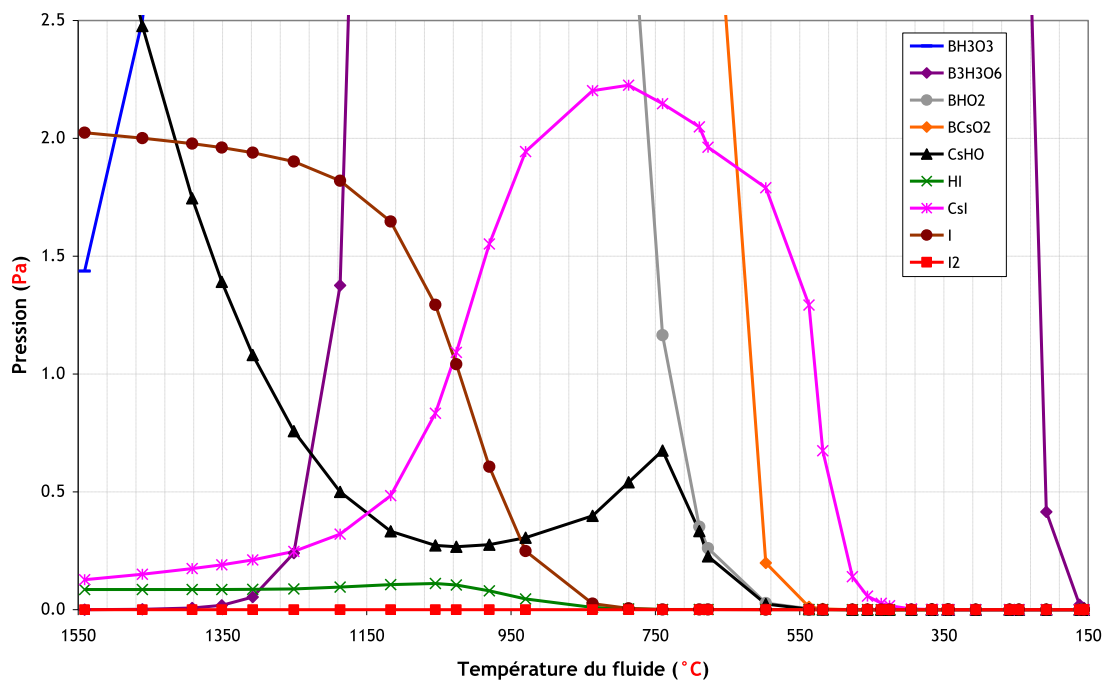


Figure 3.4-2 : Zoom de l'évolution des pressions partielles des espèces du système {Cs, I, B, O, H} en phase gazeuse le long du tube en alumine - calcul standard - $B/Cs = 15$  -  $Cs/I = 10$  -  $I/H_2O = 1.10^{-4}$

Les calculs thermodynamiques réalisés avec SOPHAEROS confirment que le rapport Cs/I est un paramètre important dans la formation d'iode gazeux. Lorsque le rapport Cs/I augmente, la

production d'iode gazeux est inférieure à 0,1 % quel que soit le rapport B/Cs dans la gamme [15 ; 90].

## 4 SYNTHESE DU CHAPITRE

Les résultats expérimentaux ont montré que :

- le bilan massique en iode et césium n'est pas bouclé pour les essais de vaporisation simultanée de bore et de césium. Cependant, le rapport Cs/I dans la zone haute température étant proche de 1, les résultats ont pu être exploités ;
- la fraction d'iode volatil augmente en présence de bore. Cette fraction est composée majoritairement d'iode moléculaire ;
- le bore est majoritairement sous forme gazeuse à 150°C ;
- les analyses de particules ont montré l'existence d'acide métaborique HBO<sub>2</sub> entre 1050°C et 850°C.

Le dispositif expérimental limitant la concentration maximale en bore injectée, il a fallu diminuer la température de positionnement du creuset de CsI pour obtenir un rapport d'injection B/Cs représentatif des conditions accidentelles. La température étant diminuée, de nombreux essais ont montré une quantité de matière vaporisée trop faible pour que les résultats puissent être interprétés. L'injection de césium et d'iode via des générateurs externes serait préférable, comme cela est le cas dans le dispositif CHIP, ce qui permettrait en outre de faire varier également le rapport Cs/I.

La confrontation des résultats expérimentaux avec les simulations SOPHAEROS a montré des écarts, notamment sur la fraction et la composition de l'iode gazeux et sur la condensation d'espèces borées dans le tube. Que ce soit avec le calcul SOPHAEROS standard ou intégrant la cinétique de {I, O, H}, les simulations ne reproduisent pas la composition de l'iode gazeux comme étant majoritairement de l'iode moléculaire, comme nous l'avons observé expérimentalement. L'intégration du modèle cinétique tend à favoriser la formation d'iode élémentaire I au profit de l'iodure d'hydrogène calculée par la version standard. La diminution de la concentration en iodure de césium injectée (divisée d'un facteur 10 entre B-1 et B-2), semble également favoriser la formation d'iode élémentaire.

La simulation réalisée avec SOPHAEROS ne permet pas de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux. D'autres essais sont nécessaires afin de confirmer la tendance observée avec les expérimentations. En particulier, il serait intéressant de réaliser un essai de vaporisation simultanée d'acide borique et d'iodure de césium sous vapeur d'eau avec un rapport B/Cs de 15 mais en injectant une concentration en iodure de césium de l'ordre de grandeur de celle de l'essai B-2. Cet essai permettrait de mieux comprendre l'effet du bore en s'affranchissant de la variabilité de la concentration en iodure de césium.



Il est délicat de comparer directement le comportement des systèmes {Cs, I, Mo, O, H} et {Cs, I, B, O, H} car les essais concernant le système {Cs, I, B, O, H} ont été réalisés avec un temps de séjour divisé par deux par rapport à celui imposé pour les essais du système {Cs, I, Mo, O, H} et avec une concentration en iodure de césium 10 à 100 fois moins importante. En revanche, d'un point de vue thermodynamique, il est possible de comparer le comportement des deux composés :  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{CsBO}_2$ . Le molybdate de césium ayant une pression de vapeur saturante plus faible que le métaborate de césium, pour une pression partielle donnée, le molybdate de césium condense à une température plus élevée que le métaborate de césium, ce qui limiterait la formation d'iodure de césium.

## Références

- [1] Bertoluzza, A., et al., *Infrared and raman spectra of orthorhombic, monoclinic and cubic metaboric acid and their relation to the "strength" of the hydrogen bond present*. Journal of Molecular Structure, 1980. **64**: p. 123-136.
- [2] Sinclair, R.N., et al., *Neutron spectroscopic studies of caesium borate crystals and glasses*. Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B, 2006. **47**(4): p. 405-411.
- [3] Bowsher, B.R. and A.L. Nichols, *High temperature studies of simulant fission products : Part IV- Interaction of caesium iodide with boric acid over the temperature range 400 to 1000°C*. 1985.
- [4] Cheynet, B., P.-Y. Chevalier, and E. Fischer, *ThermoSuite*. Calphad, 2002. **26**(2): p. 167-174.
- [5] Bowsher, B.R., D.M. Bruce, and S. Dickinson, *The interaction of caesium iodide with boric acid in the temperature range 100 to 1000°C*, in *CSNI Specialists' Workshop on Iodine Chemistry in Reactor Safety*, A.M. Deane and P.E. Potter, Editors. 1986, United Kingdom Atomic Energy Authority: AERE, Harwell, England. p. 275-289.

# Conclusions et perspectives

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'influence du molybdène et du bore sur la chimie de l'iode dans le circuit primaire d'un réacteur à eau pressurisée en situation accidentelle. Plus précisément, il s'agissait :

- de vérifier expérimentalement si ces deux éléments peuvent accroître la fraction d'iode sous forme gazeuse à basse température (150°C) en limitant la formation d'iodure de césium ;
- de déterminer la composition chimique de cette fraction d'iode afin de préciser les réactions en jeu, en particulier l'existence ou non de limitations cinétiques en phase gaz.

Pour répondre à ces deux objectifs, nous nous sommes appuyés sur un dispositif expérimental développé lors d'une précédente étude. Il a permis d'étudier séparément les systèmes chimiques {Cs, I, Mo, O, H} et {Cs, I, B, O, H} au sein d'une ligne chauffée à haute température et sous atmosphère composée majoritairement de vapeur d'eau. Le dispositif a été amélioré par la mise en place de pièges liquides permettant de discriminer la part d'iode moléculaire  $I_2$  des autres composés gazeux iodés. Un générateur d'acide borique, conçu spécifiquement pour ce travail de recherche, a également été mis en œuvre. Un soin tout particulier a été apporté à l'établissement du bilan de masse des éléments injectés et à la procédure de lixiviation permettant de déterminer la distribution de ces mêmes éléments dans l'installation.

Les conditions investiguées, bien que ne correspondant que partiellement aux situations accidentelles, étaient suffisamment représentatives (en terme de concentration, de gradient thermique ou de temps de séjour) pour permettre de confronter directement les résultats obtenus avec les simulations réalisés à l'aide du code SOPHAEROS développé à l'IRSN. Deux versions de ce code ont été utilisées lors de ce travail : une version dite « standard » où la chimie en phase gaz est calculée dans chaque maille en supposant l'équilibre thermodynamique et une version qualifiée de « cinétique » intégrant une description des réactions chimiques dans le système {I, O, H} avec les constantes cinétiques associées.

Concernant le système {Cs, I, Mo, O, H}, les résultats expérimentaux confirment la formation de polymolybdates de césium de type  $Cs_2Mo_nO_{3n+1}$  ( $n = 2, 3, 5$  et  $7$ ) déjà observés auparavant. Ces composés, identifiés après essai par microspectrométrie Raman, sont présents sous la forme de dépôts dans la ligne et sous la forme d'aérosols sur les filtres de sortie. La stœchiométrie de ces composés est d'autant plus riche en molybdène que le rapport Mo/Cs évalué au niveau de la zone d'injection dans la ligne est important. La présence de polymolybdates de césium sur des lames de quartz placés à haute température (au-delà de 800°C) est interprétée comme le produit de réactions entre  $MoO_3$  et  $Cs_2MoO_4$  et corrobore l'idée que le molybdène, de par son rôle de puits de césium, contribue à diminuer le ratio Cs/I en phase gaz. En accord avec cette hypothèse, l'analyse

des gaz piégés en solution indique que la fraction d'iode gazeux augmente très nettement avec le rapport Mo/Cs. Elle représente ainsi 40 % dès l'introduction d'une faible quantité de molybdène ( $Mo/Cs = 0,73$ ). Ce résultat démontre la nécessité de correctement évaluer le relâchement et le transport du molybdène dans le circuit primaire si l'on souhaite obtenir avec précision la quantité d'iode sous forme gaz entrant dans l'enceinte de confinement. Les calculs réalisés avec les deux versions du code SOPHAEROS reproduisent de manière satisfaisante la tendance observée expérimentalement. Elle diffère, en revanche, très nettement sur la composition des espèces iodées en phase gazeuse. La version standard donne majoritairement l'iode sous forme d'iodure d'hydrogène HI alors que l'iode est principalement sous forme moléculaire  $I_2$  à  $150^\circ C$  avec la version cinétique. Ce dernier résultat est en meilleur accord avec les essais où la proportion d'iode moléculaire  $I_2$  est toujours supérieure à 50 % quel que soit le rapport Mo/Cs.

La composition de l'iode gazeux en sortie de ligne peut s'expliquer à partir du modèle cinétique introduit dans le code SOPHAEROS. Ce modèle montre en effet qu'en deçà de  $800^\circ C$ , le temps de séjour des espèces dans la ligne est trop court pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint dans le mélange gazeux. Or à basse température, les constantes cinétiques des réactions dans le système {I, O, H} sont telles que la formation de  $I_2$  à partir de l'iode monoatomique I est privilégiée par rapport à la formation de HI.

Au final, l'étude du système {Cs, I, Mo, O, H} confirme clairement l'influence du molybdène sur la fraction d'iode gazeux à  $150^\circ C$  et suggère fortement l'existence de limitations cinétiques dans les conditions d'étude compte tenu de la composition observée et calculée dans la phase gazeuse.

Concernant le système {Cs, I, B, O, H}, les résultats expérimentaux indiquent tout d'abord que le bore est principalement sous forme gazeuse à  $150^\circ C$  et que seule une faible proportion en masse est déposée dans la ligne principale. Les seules espèces identifiées en phase condensée de manière certaine par microspectrométrie Raman sont l'acide métaborique  $HBO_2$  et/ou son trimère  $(HBO_2)_3$ . La formation d'aérosols composés d'oxyde de bore et de césium est suspectée mais cette hypothèse nécessite d'être confirmée dans la mesure où les spectres obtenus ne coïncident pas parfaitement avec ceux présentés dans la littérature. Les mesures en sortie de ligne semblent indiquer un effet notable du bore sur la fraction d'iode gazeux. Néanmoins, les bilans de masse pour les essais exploités ne sont pas pleinement satisfaisants et d'autre part il n'est pas possible d'évaluer clairement l'effet du rapport B/Cs dans la mesure où les concentrations en iode et césium étaient différentes d'un essai à l'autre.

Les calculs réalisés avec les deux versions du code SOPHAEROS ne montrent pas d'effet notable de la quantité formée et condensée de  $CsBO_2$  sur la fraction d'iode volatil qui, dans tous les cas, reste inférieure à 5 %. On notera que la composition de l'iode gazeux obtenue via le modèle cinétique diffère en fonction des essais ce qui est probablement dû aux différences de concentration en iode et césium. Ces simulations sont en contradiction avec les résultats expérimentaux qui identifient l'iode gazeux majoritairement sous forme d'iode moléculaire. Les simulations ne reproduisent pas les proportions d'iode moléculaire observées à  $150^\circ C$  qui sont dans tous les cas supérieures à 50 % de la quantité d'iode introduite.

Afin de consolider les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de recherche, on peut envisager en premier lieu de modifier le système d'injection des réactifs via des générateurs externes en lieu et place de creusets positionnés dans la veine principale. Ces derniers offrent une facilité de mise en œuvre mais peuvent conduire à des fluctuations dans les débits de génération. Cette solution serait notamment relativement aisée à mettre en place pour l'analyse du système chimique {Cs, I, B, O, H} où l'on dispose déjà d'un générateur d'acide borique. Les essais réalisés ont été menés dans des conditions relativement figées. Afin d'étendre la base de validation disponible et afin de conforter l'hypothèse de limitations cinétiques, il serait intéressant de faire varier la concentration des réactifs notamment iode et césium, d'allonger le temps de séjour des espèces dans la ligne (en réduisant par exemple le débit de gaz porteur) et de procéder à des essais sous atmosphère réductrice (par ajout d'hydrogène) afin d'étudier l'impact de la composition du gaz porteur sur la composition de l'iode en phase gaz. Enfin, l'interprétation des résultats à l'aide du code SOPHAEROS gagnerait à être approfondie via l'utilisation d'outils d'analyse statistique tels que SUNSET afin d'évaluer les paramètres des modèles ayant un impact fort sur la proportion d'iode gaz et, à plus long terme, à être revisité à l'aide du modèle cinétique en cours de développement à l'IRSN pour le système {Cs, I, O, H}. Des limitations cinétiques éventuelles de réactions chimiques conduisant à la formation d'iodure de césium permettraient notamment d'augmenter les proportions d'iode gazeux calculées.

# Liste des annexes

<b>A</b>	<b>ANNEXES N° 1</b>	<b>154</b>
A.1	CARACTERISTIQUES STRUCTURALES ET VIBRATIONNELLES DES OXYDES DE MOLYBDENE $MOO_2$ ET $MOO_3$ ET DES OXYDES HYDRATES	154
A.2	CARACTERISTIQUES CRISTALLINES ET VIBRATIONNELLES DES POLYMOLYBDATES DE CESIUM	155
A.3	CARACTERISTIQUES VIBRATIONNELLES DU TRIOXYDE DE BORE $B_2O_3$	156
A.4	CARACTERISTIQUES VIBRATIONNELLES DE L'ACIDE ORTHOBORIQUE $H_3BO_3$	157
A.5	CARACTERISTIQUES VIBRATIONNELLES DE L'ACIDE METABORIQUE $HBO_2$	158
A.6	SYSTEMES CRISTALLINS ET LES GROUPES D'ESPACE DES BORATES DE CESIUM ET HYDRATES LES PLUS STABLES A TEMPERATURE AMBIANTE	160
A.7	CARACTERISTIQUES VIBRATIONNELLES DU METABORATE DE CESIUM ANHYDRE $CSBO_2$	161
A.8	CARACTERISTIQUES VIBRATIONNELLES DE BORATES DE CESIUM ANHYDRES	162
A.9	CARACTERISTIQUES VIBRATIONNELLES DE DEUX BORATES DE CESIUM HYDRATES : $CS_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ET $CSB_5O_8 \cdot 4H_2O$	163
A.10	CARACTERISTIQUES VIBRATIONNELLES DE BORATES DE CESIUM VITREUX	164
<b>B</b>	<b>ANNEXES N° 2</b>	<b>165</b>
B.1	DESCRIPTION DU GENERATEUR DE VAPEUR D'ACIDE BORIQUE	165
B.2	SPECTROMETRIE DE MASSE COUPLEE A UNE TORCHE A PLASMA, ICP-MS	167
B.3	SPECTROMETRIE UV-VISIBLE	171
B.4	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ENVIRONNEMENTALE COUPLEE A UN DETECTEUR DE RAYONS X A DISPERSION D'ENERGIE, MEBE-EDX	176
B.5	MICROSPECTROMETRIE RAMAN CONFOCALE ET IMAGERIE RAMAN	178
B.6	SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X, XPS	185
B.7	EVALUATION DES INCERTITUDES DE MESURE LIEES A LA MESURE ICP-MS	187
B.8	EVALUATION DES INCERTITUDES SUR LA MESURE PAR SPECTROMETRIE UV-VISIBLE	195
B.9	EVALUATION DES INCERTITUDES SUR LES GRANDEURS	202
<b>C</b>	<b>ANNEXES N° 3</b>	<b>204</b>
C.1	REPARTITION DES ELEMENTS DANS LE BANC DETERMINEE APRES LIXIVIATION	204
C.2	REPARTITION DES ELEMENTS SUR LES DIFFERENTES PARTIES DES LIGNES DE PRELEVEMENT	210
C.3	DEBITS MOLAIRES D'ARRIVEE DES ELEMENTS	216
C.4	ANALYSE DES SOLUTIONS DES BULLEURS SELECTIFS	217
C.5	SPECTRES RAMAN EXPERIMENTAUX	218
C.6	SPECTRES XPS EXPERIMENTAUX	222
<b>D</b>	<b>ANNEXES N° 4</b>	<b>224</b>
D.1	SOPHAEROS STANDARD	224
D.2	BASE DE DONNEES MDB	231
D.3	CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE DE RETOUR	233
D.4	CINETIQUE DU SYSTEME {I, O, H}	234
D.5	ENTHALPIES LIBRES DE $Mo_4O_{12}$ ET $Mo_5O_{15}$ - COMPARAISON DES DONNEES MDB	235
<b>E</b>	<b>ANNEXES N° 5</b>	<b>236</b>
E.1	REPARTITION DES ELEMENTS DANS LE BANC DETERMINEE APRES LIXIVIATION	236
E.2	REPARTITION DES ELEMENTS SUR LES DIFFERENTES PARTIES DES LIGNES DE PRELEVEMENT	240
E.3	ANALYSE DES SOLUTIONS DES BULLEURS SELECTIFS	244

# A ANNEXES N° 1

## A.1 CARACTERISTIQUES STRUCTURALES ET VIBRATIONNELLES DES OXYDES DE MOLYBDENE MoO<sub>2</sub> ET MoO<sub>3</sub> ET DES OXYDES HYDRATES

Mode de vibration	Symétrie	Intensité	Lacoue-Nègre (2010) [1]
$\nu(O = Mo)$	A <sub>g</sub>	F	995
$\nu(OMo_2)$	A <sub>g</sub>	TF	<b>819</b>
$\nu(OMo_3)$	B <sub>2g</sub>	m	667
$\nu(OMo_3)$	A <sub>g</sub>	f	471
$\delta(O = Mo)$	B <sub>1g</sub>	f	378
$\delta(O = Mo)$	A <sub>g</sub>	tf	
$\delta(OMo_3)$	B <sub>1g</sub>	m	336
$\delta(O = Mo)$	B <sub>3g</sub>	m	
$\delta(O = Mo)$	B <sub>3g</sub>	m	283
$\delta(OMo_2)$	B <sub>3g</sub>	f	245
$\delta(OMo_2)$	A <sub>g</sub>	f	216
$\delta(OMo_2)$	B <sub>2g</sub>	f	198

Annexe n° 1 - Tableau 1: Données vibrationnelles caractéristiques de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> issues de la littérature [1]

Formule	$\beta$ -MoO <sub>3</sub> ,1H <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub> ,2H <sub>2</sub> O	$\alpha$ -MoO <sub>3</sub> ,1H <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub> ,1/2H <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub> ,1/3H <sub>2</sub> O
système cristallin	monoclinique	monoclinique	triclinique	monoclinique	orthorhombique
groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /n	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /m	C*/*
Bandes Raman (en cm <sup>-1</sup> ) et attribution					
$\nu(Mo=O)$	925	934	<b>967</b> ,922	986, 981, 925, <b>908</b>	968, 922, 905
$\nu(OMo_2)$	<b>724</b> , 691, 626	771, <b>729</b> , 627			<b>822</b> , <b>710</b> , 671
$\nu(OMo_3)$			694, 401	699, 673, 473, 409	
modes de déformation ou de réseau	430, 380, 358, 252, 204, 183	418, 386, 353, 331, 272, 247, 216, 184	248, 218, 202	395, 312, 276, 194, 185	441, 345, 254, 207

Annexe n° 1 - Tableau 2: Caractéristiques structurales et vibrationnelles de MoO<sub>3</sub> hydraté [1]

## A.2 CARACTERISTIQUES CRISTALLINES ET VIBRATIONNELLES DES POLYMOLYBDATES DE CESIUM

	Système cristallin	Groupe d'espace
$\alpha$ -Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	orthorhombique	Pmcn ( $D_{4h}$ )
$\beta$ -Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	hexagonale	
Cs <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	orthorhombique	P2 <sub>1</sub> /c ( $C_{2h}^5$ ).
Cs <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	monoclinique	C2/c ( $C_{2h}^6$ ).
Cs <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	–	–
Cs <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	monoclinique	C2/c ( $C_{2h}^6$ )
Cs <sub>2</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>22</sub>	monoclinique	C2/c ( $C_{2h}^6$ )

Annexe n° 1 - Tableau 3: Paramètres cristallographiques des polymolybdates de césium d'après [1]

	$\alpha$ -Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Cs <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cs <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Cs <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> ( $\alpha$ )	Cs <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> ( $\beta$ )	Cs <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	Cs <sub>2</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>22</sub>
	Attribution des bandes Raman (cm <sup>-1</sup> ) et de leur intensité relative (%)						
Elongation des liaisons Mo-O	880(100)	945(2)	947(92)	958(90)	955(85)	951(91)	972(29)
	833(20)	922(92)	922(7)	931(18)	947(100)	918(42)	958(42)
	817(22)	900(32)	897(26)	907(22)	932(41)	892(88)	942(21)
	810(12)	875(6)	890(14)	887(10)	914(21)	877(49)	928(32)
		865(7)	747(1)	842(9)	899(30)	742(11)	920(18)
		857(10)	710(2)	725(2)	875(15)	728(15)	892(28)
		818(40)	653(2)	630(5)	834(24)	704(6)	875(100)
		763(1)			795(41)	665(3)	767(13)
		727(2)			748(13)		740(11)
					692(12)		707(10)
Déformations angulaires et du réseau	332(8)	535(4)	568(5)	535(1)	550(11)	554(2)	528(3)
	324(11)	455(2)	380(9)	498(1)	492(11)	533(4)	418(3)
		395(3)	362(9)	383(4)	455(14)	410(2)	378(10)
	310(77)	360(9)	338(4)	372(7)	378(18)	382(8)	323(13)
		330(10)	270(7)	333(2)	338(17)	333(11)	274(21)
		302(10)	255(5)	276(11)	315(17)	279(14)	220(16)
		290(8)	210(28)	235(21)	282(18)	254(10)	200(23)
		233(17)	192(16)	221(23)	250(16)	223(5)	
		211(26)		197(11)	223(24)	210(9)	

Annexe n° 1 - Tableau 4: Spectres Raman (en cm<sup>-1</sup>) des molybdates de césium (les nombres entre parenthèses indiquent l'intensité relative) [1]



### A.3 CARACTERISTIQUES VIBRATIONNELLES DU TRIOXYDE DE BORE $B_2O_3$

Attribution des bandes	Galeener, Lucowsky et Mikkelsen (1980) [2]
	Laser rouge (632 nm)
	145
	260
Déformation de l'anneau boroxol	470
	500
Respiration de l'anneau boroxol	610
Elongation hors du plan de la liaison covalent B-O	670
Elongation symétrique de B-O	750
<b>Elongation symétrique de l'anneau boroxol</b>	<b>808</b>
	1030
	1210
<b>Elongation de la liaison B-O</b>	<b>1260</b>
	1325
	1475
	1615

Annexe n° 1 - Tableau 5: Spectres Raman (en  $cm^{-1}$ ) du trioxyde de bore [2]

## A.4 CARACTERISTIQUES VIBRATIONNELLES DE L'ACIDE ORTHOBORIQUE H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

Attribution des bandes	Lacoue-Nègre (2010) [1]
Longueur d'onde excitatrice	632,8 nm
	120
Oscillation des liaisons OH-O	133
Translation des oscillations des liaisons OH-O	185
Torsion hors du plan des liaisons O-H	210
<b>Vibration symétrique de B-O dans B(OH)<sub>3</sub> planaire</b>	<b>500</b>
Déformation dans le plan de l'angle O-B-O	
Elongation hors du plan des liaisons B-O dans B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
torsion OH	
Déformation hors du plan de l'angle B-O-H	
<b>Elongation symétrique des liaisons B-O dans B(OH)<sub>3</sub> planaire</b>	<b>881</b>
Elongation asymétrique de B-O dans les anions polyborates hydratés	
<b>Déformation dans le plan de l'angle B-O-H</b>	<b>1169</b>
B-O-H	
Elongation des liaisons B-O	
Elongation des liaisons B-O	
Elongation des liaisons O-H	
Elongation des liaisons O-H	
Elongation des liaisons O-H	
Elongation des liaisons O-H	
Elongation des liaisons O-H	
Elongation des liaisons O-H	2648
Elongation symétrique des liaisons O-H	3171
Elongation antisymétrique des liaisons O-H	3254

*Annexe n°1 - Tableau 6: Spectres Raman (en cm<sup>-1</sup>) de l'acide orthoborique [1]*

## A.5 CARACTERISTIQUES VIBRATIONNELLES DE L'ACIDE METABORIQUE HBO<sub>2</sub>

	HBO <sub>2</sub> orthorhombique	HBO <sub>2</sub> monoclinique	HBO <sub>2</sub> cubique
	Bertoluzza (1980) [3]	Zachariasen (1963) [4]	Zachariasen (1963) [5]
Longueur d'onde excitatrice	488 nm ; Ar <sup>+</sup>	488 nm; Ar <sup>+</sup>	
	87 (forte)	77 (forte)	
		94 (forte)	
		108 (forte)	104 (moyenne)
	119 (forte)	119 (forte)	115 (épaulement)
		131 (forte)	
	143 (épaulement)	147 (forte)	150 (forte)
	160 (épaulement)	178 (forte)	164 (épaulement)
		185 (épaulement)	
	193 (épaulement)	198 (forte)	
		226 (faible)	<b>231 (très forte)</b>
		277 (moyenne)	271 (moyenne)
		293 (moyenne)	
		307 (épaulement)	305 (moyenne)
		338 (faible)	321 (moyenne)
		346 (épaulement)	
	370 (très faible, large)	379 (moyenne)	367 (moyenne, épaulement)
			<b>385 (très forte)</b>
	404 (moyenne)	397 (faible)	
			410 (épaulement)
	419 (moyenne)	432 (moyenne)	434 (très faible)
			454 (très faible)
Déformation de l'anneau boroxol	469 (moyenne)		
Anneau boroxol-O-H	478 (moyenne)	477 (forte)	478 (très faible)
			500 (épaulement)
		522 (forte)	511 (forte)
		536 (forte)	545 (épaulement)
"Respiration" de l'anneau boroxol	<b>599 (très forte)</b>		
			618 (forte)
	638 (très faible)	628 (moyenne)	
		655 (moyenne)	645 (épaulement)
		680 (épaulement)	
		710 (très faible)	
		765 (épaulement)	759 (forte)
		785 (très forte)	780 (forte)
Déformation de l'anneau boroxol	<b>810 (forte)</b>		820 (forte)
		918 (très faible)	907 (faible)
		980 (très faible)	970 (faible)
			1025 (faible)
Déformation des liaisons O-H	1100 (très faible, large)	1080 (très faible, large)	1083 (faible)
		1135 (très faible)	
		1173 (très faible)	
		1227 (très faible)	1240 (faible)

		1264 (très faible)	
		1330 (très faible)	
Elongation de l'anneau boroxol	1343 (très faible)	1341 (très faible)	
		1400 (très faible)	
		1430 (très faible)	
Elongation des liaisons B-O-H asymétriques	1460 (très faible)		
			environ 1700 (moyenne, large)
			environ 1980 (moyenne, large)
			environ 2380 (moyenne, large)
		2725 (très faible)	
		2930 (faible, large)	
		3130 (moyenne)	
Elongation des liaisons O-H	3195 (faible)		
Elongation des liaisons O-H	3295 (faible)		
Elongation des liaisons O-H	3365 (faible)		

Annexe n°1 - Tableau 7: Spectres Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de l'acide métaborique

## A.6 SYSTEMES CRISTALLINS ET LES GROUPES D'ESPACE DES BORATES DE CESIUM ET HYDRATES LES PLUS STABLES A TEMPERATURE AMBIANTE

Formule	B/Cs	Système cristallin	Groupe d'espace	Référence
CsBO <sub>2</sub> = Cs <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> = B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Cs <sub>2</sub> O	1	Rhomboédrique	<i>R-3c</i>	[6]
CsBO <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O = Cs[B(OH) <sub>4</sub> ].Le spectre .2H <sub>2</sub> O	1	Quadratique	<i>I-4</i>	[6]
Cs <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .5H <sub>2</sub> O = 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Cs <sub>2</sub> O.5H <sub>2</sub> O = Cs <sub>2</sub> [B <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ].3H <sub>2</sub> O	2	Monoclinique	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	[6]
Cs <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>12</sub> = 7/2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3/2Cs <sub>2</sub> O	2.33	Monoclinique	<i>C2/c</i>	[7]
CsB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> = 3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Cs <sub>2</sub> O	3	Orthorhombique	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	[8]
Cs <sub>2</sub> B <sub>8</sub> O <sub>13</sub> = 4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Cs <sub>2</sub> O	4	Pseudo cubique	–	
Cs <sub>3</sub> B <sub>13</sub> O <sub>21</sub> = 13B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3Cs <sub>2</sub> O	4.33	Monoclinique	<i>C2/c</i>	[9]
CsB <sub>5</sub> O <sub>8</sub> (γ) = γ-5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Cs <sub>2</sub> O	5	Orthorhombique	<i>Pbca</i>	[10]
CsB <sub>5</sub> O <sub>8</sub> (β) = β-5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Cs <sub>2</sub> O	5	Orthorhombique	<i>Pbca</i>	[10]
CsB <sub>5</sub> O <sub>8</sub> (α) = α-5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Cs <sub>2</sub> O	5	Monoclinique	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	[10]
CsB <sub>5</sub> O <sub>8</sub> .3H <sub>2</sub> O (γ) = γ-Cs[B <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O	5	Monoclinique	<i>A2/a</i>	
CsB <sub>5</sub> O <sub>8</sub> .3H <sub>2</sub> O (β) = β-Cs[B <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O	5	Monoclinique	<i>C2/c</i>	
CsB <sub>5</sub> O <sub>8</sub> .3H <sub>2</sub> O (α) = α-Cs[B <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O	5	Monoclinique	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	
Cs <sub>2</sub> B <sub>18</sub> O <sub>28</sub> (β) = 9B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Cs <sub>2</sub> O (β)	9	Monoclinique	–	
Cs <sub>2</sub> B <sub>18</sub> O <sub>28</sub> (α) = 9B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Cs <sub>2</sub> O (α)	9	Quadratique	–	

Annexe n° 1 - Tableau 8 : Système cristallin et groupe d'espace de quelques borates de césium

## A.7 CARACTERISTIQUES VIBRATIONNELLES DU METABORATE DE CESIUM ANHYDRE CSBO<sub>2</sub>

	CsBO <sub>2</sub> [11]	Cs <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> [12]	CsBO <sub>2</sub> synthétisé <sup>a</sup>
		514.5 nm, Ar <sup>+</sup>	632.81 nm; He-Ne
		105 (forte)	
		158 (moyennement forte)	
Déformation B-O-B	383 (moyen)	384 (moyennement forte)	381
Déformation O-B-O	466 (moyen)	<b>465 (forte)</b>	<b>464</b>
			529
	570 (moyen)		551
Respiration de l'anneau boroxol	<b>601 (forte)</b>	<b>601 (très forte)</b>	<b>599</b>
	703	702 (moyenne)	
	763	763 (moyennement forte)	764
			<b>890</b>
Elongation asymétrique B-O	946 (faible)	935	
		1040 (moyenne)	1048
Elongation asymétrique B-O	1383 (faible)		
	1428	1430	
Elongation asymétrique B-O	<b>1495 (forte)</b>	<b>1494 (forte)</b>	
	1512	<b>1512 (forte)</b>	
	1532	1530 (moyenne)	
		1543 (épaulement)	

*Annexe n° 1 - Tableau 9 : Spectres Raman (en cm<sup>-1</sup>) du métaborate de césium anhydre*

<sup>a</sup> Le métaborate de césium n'étant pas disponible dans le commerce, sa synthèse a été entreprise. Le métaborate de césium a été synthétisé à partir d'acide orthoborique H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> et de nitrate de césium CsNO<sub>3</sub> au Laboratoire d'étude et Développement de Matrices de Conditionnement (DEN/DTCD/SECM/LDMC) au centre CEA de Marcoule. Après s'être assuré par diffraction de rayons X (DRX) que la poudre synthétisée correspondait au métaborate de césium, l'étude Raman a été réalisée.

## A.8 CARACTERISTIQUES VIBRATIONNELLES DE BORATES DE CESIUM ANHYDRES

	<b>CsB<sub>9</sub>O<sub>14</sub></b>	<b>CsB<sub>5</sub>O<sub>8</sub></b>	<b>CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Cs<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub></b>
	514 nm, Ar <sup>+</sup>	514 nm, Ar <sup>+</sup>	514 nm, Ar <sup>+</sup>	514 nm, Ar <sup>+</sup>
	415			
			433	447
	474			
	497	480	480	
	512	510		
	531		529	531
		572	562	553
		589		573
				593
	607			618
Elongation symétrique de BO <sub>3</sub>	656		653	
Elongation de l'anneau boroxol	669	672		
Vibration hors du plan		690	698	688
	707	709	720	723
Déformation hors du plan de BO <sub>3</sub>	745	724	753	
		760		750
		774		
Elongation de l'anneau boroxol	<b>801</b>	<b>786</b>		<b>801</b>
				846
		861	855	865
	876	876	874	
	905			
		931		926
		949	950	949
	975	977	981	977
	992		1001	
	1018	1016		1017
	1030			1057
	1077	1084	1072	
				1131
	1182	1192	1171	
	1286	1251	1233	1224
			1244	
Bore coordonné 3		1334	1340	1345
		1379	1391	1373
			1406	
	1414		1417	
		1445	1445	1449
	1481	1476	1462	

Annexe n°1 - Tableau 10: Spectres Raman (en cm<sup>-1</sup>) de borates de césium anhydres [13]

## A.9 CARACTERISTIQUES VIBRATIONNELLES DE DEUX BORATES DE CESIUM HYDRATES : $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ET $\text{CsB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

	$\text{Cs}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (solide)	$\text{CsB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (solide)
	532 nm	532 nm
	387 (moyen)	
	459 (faible)	461 (faible)
Déformation (B(4)-O)		504 (faible)
Elongation $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$		<b>549 (très fort)</b>
Elongation $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	<b>572 (très fort)</b>	
Elongation symétrique (B(4)-O)	770 (moyen)	768 (moyen)
Elongation symétrique (B(3)-O)	941 (faible)	907 (fort)
	1001 (fort)	
Elongation (O-H)	3137 (moyen)	3136 (épaulement)
Elongation (O-H)	3395 (moyen)	3407 (très fort)
Elongation (O-H)	3551 (très fort)	

Annexe n° 1 - Tableau 11: Fréquences Raman observées des phases solides (données en  $\text{cm}^{-1}$ ). B(3) et B(4) sont les écritures utilisées pour différencier le bore coordonné 3 et le bore coordonné 4 [14]

	$\text{Cs}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (liquide)	$\text{CsB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (liquide)
	450 (moyen, épaulement)	443 (moyen)
$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$		497 (moyen)
$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	<b>565 (moyen)</b>	<b>567 (très fort)</b>
$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$		612 (moyen)
$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	742 (faible)	745 (fort)
$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$		765 (moyen)
$\text{H}_3\text{BO}_3$	<b>876 (moyen)</b>	<b>877 (très fort)</b>

Annexe n° 1 - Tableau 12 : Fréquences Raman observées dans les spectres d'anions polyborates en solution saturée (données en  $\text{cm}^{-1}$ ) [14]



## A.1 CARACTERISTIQUES VIBRATIONNELLES DE BORATES DE CESIUM VITREUX

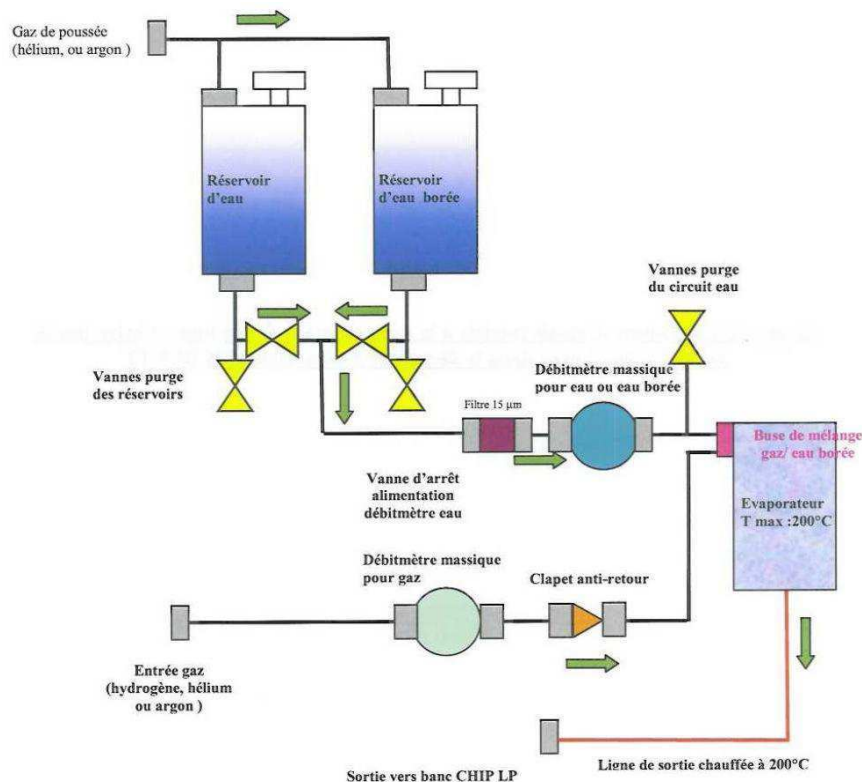
	$\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\text{-v}$	$\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2,4\text{B}_2\text{O}_3\text{-v}$	$\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\text{-v}$	$\text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3\text{-v}$	$\text{Cs}_2\text{O} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3\text{-v}$	$\text{B}_2\text{O}_3\text{-v}$
	514 nm, Ar <sup>+</sup>	514 nm, Ar <sup>+</sup>	514 nm, Ar <sup>+</sup>	514 nm, Ar <sup>+</sup>	514 nm, Ar <sup>+</sup>	514 nm, Ar <sup>+</sup>
	432	447	440	442		
	465				467	
	486	487	483	475		471
	510	523	534	500	498	501
	589					
	606					601
	635		625	627		
Elongation symétrique de $\text{BO}_3$					662	665
	710	714	704	696		
bore coordonné 3	729	732	736	747	729	
mode de respiration de l'anneau $\text{B}_3\text{O}_6$	755	759	764	767	771	
				794	803	808
					883	

Annexe n°1 - Tableau n°13: Positions et attribution des bandes des spectres Raman de quel quelques borates de césium vitreux (données en  $\text{cm}^{-1}$ )[13]

## B ANNEXES N° 2

### B.1 DESCRIPTION DU GENERATEUR DE VAPEUR D'ACIDE BORIQUE

Le procédé mis en jeu est celui de la nébulisation d'une solution aqueuse d'acide borique<sup>b</sup> dans un flux de gaz porteur (Argon<sup>c</sup>). Ce nébulisât est injecté dans un réacteur chauffé à une température suffisamment élevée (autour de 450°C<sup>d</sup>) pour vaporiser l'acide borique. La vapeur d'acide borique est ensuite transportée via une ligne chauffée à 150°C pour éviter toute condensation de l'acide borique et donc un bouchage de la ligne de transport jusqu'au dispositif d'essai. L'appareil est constitué de deux réservoirs d'un litre contenant respectivement la solution d'acide borique et de l'eau ultra pure (Annexe n°2 - Figure 1). Le réservoir d'eau permet le rinçage des différentes parties du circuit avant et après chaque essai de génération.



Annexe n° 2 - Figure 1: Schéma général du générateur de vapeur d'acide borique

<sup>b</sup> Les solutions ont été préparées en dissolvant les cristaux de  $H_3BO_3$  (analytical reagent > 99,9%) dans de l'eau ultra-pure : 18,2 M $\Omega$ .cm à 25°C.

<sup>c</sup> ALPHA GAZ Argon ; [H<sub>2</sub>O] < 3ppm ; [O<sub>2</sub>] < 2ppm ; [C<sub>n</sub>H<sub>n</sub>] < 0,5 ppm.

<sup>d</sup> A cause des pertes de chaleur par transferts convectifs à l'intérieur de l'enceinte, la température effective à l'intérieur est environ 200 à 250°C.

Les débits d'acide borique et d'argon sont régulés par l'intermédiaire des débitmètres massiques thermiques placés en sortie des réservoirs. Le mélange se vaporise dans l'évaporateur, puis l'acide orthoborique  $H_3BO_3$  se déshydrate en acide métaborique  $HBO_2$  condensé.

L'évaporateur utilisé est doté d'une géométrie conique interne, ce qui permet de limiter les dépôts de bore sur les parois.

Les conditions retenues pour l'étude sont présentées dans le tableau suivant, le débit molaire théorique en bore qui en résulte est de  $4,7 \cdot 10^{-7}$  mol/s.

[ $H_3BO_3$ ](g/L)	$D_{H_2O}$		$D_{Ar}$ (NL/min)	Débit total en gaz porteur (NL/min)
	g/h	NL/min		
8	40	0,841	0,21	1,051

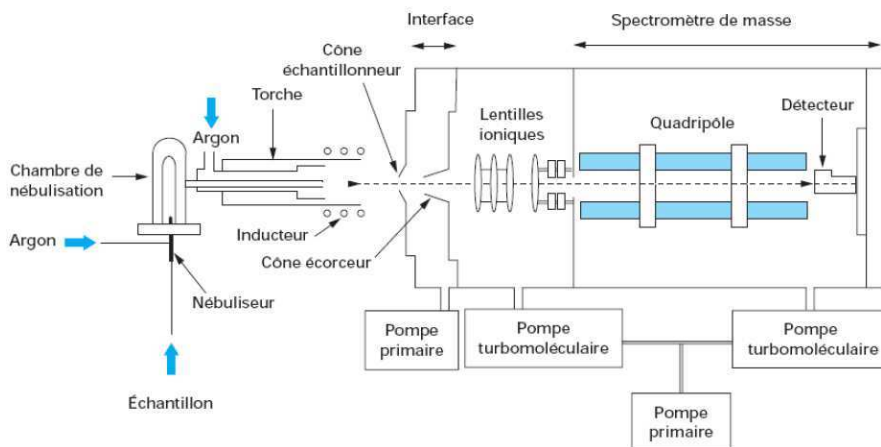
Annexe n°2 - Tableau 1: Conditions retenues pour l'étude du système {Cs, I, B, O, H}

La configuration de l'appareil appliquée au banc expérimental permet de travailler avec des concentrations en acide borique allant de 1 g/l à 8 g/l. La concentration maximale en acide borique est limitée pour éviter le bouchage de la buse d'injection. Le débit de gaz porteur présente également une limite inférieure de 1 NL/min encore dans l'objectif de ne pas risquer de boucher la buse d'injection. La génération est stable dès 15 min d'utilisation. Il a été choisi de vérifier le débit d'injection en travaillant sur la ligne by-pass du générateur situé en amont du banc expérimental durant 45 min et en effectuant des prélèvements réguliers.

## B.2 SPECTROMETRIE DE MASSE COUPLEE A UNE TORCHE A PLASMA, ICP-MS

La spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) est une technique analytique élémentaire très sensible permettant de quantifier les éléments et leurs isotopes. Le principe de cette technique (*Annexe n°2 - Figure 2*) peut être résumé de la façon suivante. L'échantillon à analyser, sous forme liquide est nébulisé dans un courant gazeux et injecté dans une torche à plasma à très haute température, (environ 6000 K) sous une pression de  $10^5$  Pa. L'énergie transférée du plasma à l'échantillon entraîne tour à tour une dissociation, une atomisation, et une ionisation des éléments présents. La plupart des éléments, dont l'énergie de première ionisation est inférieure à 10 eV, sont ionisés à plus de 90 % dans les matrices d'intérêt. Une partie du plasma contenant les ions est alors extraite via un cône d'échantillonnage dans une région de basse pression dite interface. Un jeu de lentilles électrostatiques disposé en aval d'un deuxième cône, appelé écorceur permet d'extraire les ions chargés positivement vers un spectromètre de masse possédant un filtre quadripolaire [1].

Ce filtre transmet les ions d'un rapport masse/ charge sélectionné vers un détecteur permettant alors l'obtention d'un spectre de masse. La position des pics de masses en  $m/z$  permet l'identification des éléments présents dans l'échantillon, l'aire sous pic est directement proportionnel au nombre d'ions enregistrés et donc à la concentration en élément. La réalisation de courbes d'étalonnages effectuées avec des solutions de concentrations connus de l'élément considéré et dans une matrice connue permet de déterminer la concentration en éléments des solutions inconnues.



*Annexe n°2 - Figure 2: Schéma de principe de l'ICP-MS*

Les résultats obtenus par ICP-MS peuvent parfois être difficiles à interpréter à cause de la présence d'interférences. Il existe deux types d'interférences :

- interférences spectrales : elles correspondent à la détection par le spectromètre de masse de deux espèces différentes dont les rapports  $m/z$  sont trop proches pour être résolus par l'appareil. Elles peuvent être de quatre catégories : des interférences isobariques (deux

éléments distincts ont deux isotopes de même masse), des interférences de double charge (un élément possédant un potentiel de deuxième ionisation faible peut s'ioniser deux fois), des interférences d'oxydes (lors de l'association d'un élément avec l'oxygène) et des interférences polyatomiques (recombinaison d'atomes présents dans l'échantillon, le plasma ou dans l'air). Pour les éléments quantifiés, les interférences polyatomiques ont été identifiées et sont répertoriées (*Annexe n°2 - Tableau 2*) lorsqu'elles sont connues. On ne note pas d'interférence majeure pouvant venir perturber les analyses.

Isotopes	Abondance	Principales interférences polyatomiques
<sup>127</sup> I	100 %	n.d
<sup>133</sup> Cs	100 %	<sup>100</sup> Ru <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<sup>95</sup> Mo	15,9 %	<sup>40</sup> Ar <sup>39</sup> K <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>79</sup> Br <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>98</sup> Mo	24,1 %	<sup>81</sup> Br <sup>17</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>41</sup> K <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>100</sup> Mo	9,6 %	n.d
<sup>10</sup> B	19,7 %	<sup>40</sup> Ar <sup>4+</sup>
<sup>11</sup> B	80,30 %	n.d

*Annexe n°2 - Tableau 2: Principales interférences polyatomiques [1]*

- interférences non spectrales : elles sont principalement liées à la matrice de l'échantillon qui peut fortement influencer sur l'énergie d'ionisation des éléments à doser. Ces interférences sont corrigées en appliquant une correction par étalonnage interne de façon systématique à chaque analyse.

Toutes les analyses réalisées par ICP-MS des éléments I, Cs, Mo et B ont été effectuées sur un appareil du type VARIAN 810. Systématiquement, l'iode 127 (<sup>127</sup>I), le césium 133 (<sup>133</sup>Cs) et trois isotopes du molybdène à savoir <sup>100</sup>Mo, <sup>98</sup>Mo et <sup>95</sup>Mo, ont été quantifiés. Les solutions aqueuses à pH 3 des bulleurs sélectifs ont été diluées dans une solution de soude. Les analyses des deux isotopes du bore <sup>10</sup>B et <sup>11</sup>B sont réalisées dans une matrice différente de celle de l'iode et césium, car des études réalisées au laboratoire ont montré que le dosage du bore dans la soude 0,1 M présente des sensibilités non satisfaisantes. Les solutions de soude sont, au minimum, diluées par 20 dans une matrice d'acide nitrique 1 % volume pour obtenir un pH neutre.

Les caractéristiques ainsi que les paramètres d'optimisation de l'analyse du césium, de l'iode, du molybdène et du bore sont présentés dans le tableau suivant.

	Analyse Cs, I, Mo	Analyse B
<b>Instrument ICP-MS</b>	Varian 810 MS	Varian 810 MS
<b>Arrivée de l'échantillon</b>		
Pompe	Pompe péristaltique	Pompe péristaltique
<b>Nébulisation</b>		
Gaz de nébulisation	Argon	Argon
Débit de gaz	1,20 L/min	1,20 L/min
Nébuliseur	Concentrique en verre, type Meinhard	Concentrique en verre, type Meinhard
Chambre de nébulisation	Externe type Scott	Externe type Scott
<b>Plasma</b>		
Puissance	1400 W	1500 W
Débit de gaz	18 L/min	15 L/min
Débit de gaz auxiliaire	1,8 L/min	1,5 L/min
<b>Interface</b>	Cônes en nickel	Cônes en nickel
Lentille de 1ère extraction	-15,00 V	-2,00 V
Lentille de 2ème extraction	-240,00 V	-150,00 V
Lentille de 3ème extraction	-300,00 V	-270,00 V
<b>Détection</b>		
Dwell time	80 ms	80 ms
Balayage	12 s	12 s
Lectures	10	10
Réplicats	10	10

Annexe n°2 - Tableau 3 : Paramètres d'optimisation de l'ICP-MS pour l'analyse du molybdène, iode, césium et bore

Il a été montré que les éléments I, Cs, Mo et B sont facilement détectables et quantifiables par ICP-MS [15]. Les limites de détection et de quantification déterminées pour le dosage du bore dans une matrice aqueuse de pH neutre sont respectivement de  $6.10^{-8}$  mol/l et  $2.10^{-7}$  mol/l. Les limites de détection LD et de quantification LQ des éléments obtenue à partir de l'étude de dix blancs composés uniquement de matrice de soude 0,1 mol/l pour le dosage de l'iode, césium et molybdène sont présentés dans le *Annexe n°2 - Tableau 4* [1]. Parmi les isotopes du molybdène ( $^{92}\text{Mo}$ ,  $^{94}\text{Mo}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{96}\text{Mo}$ ,  $^{97}\text{Mo}$ ,  $^{98}\text{Mo}$ ,  $^{100}\text{Mo}$ ), il a été choisi d'analyser les isotopes  $^{100}\text{Mo}$ ,  $^{98}\text{Mo}$  et  $^{96}\text{Mo}$ <sup>e</sup>.

<sup>e</sup> Le constructeur VARIAN recommande de travailler avec l'isotope  $^{96}\text{Mo}$ . L'isotope  $^{98}\text{Mo}$  est analysé car il s'agit de l'isotope de plus forte abondance (24,1) et l'isotope  $^{100}\text{Mo}$  car aucune interférence n'est déterminée à cette masse (cf. annexe n°2).

Elément	LD (mol/l)	LQ (mol/l)
<sup>127</sup> I	4,0.10 <sup>-9</sup>	13.10 <sup>-9</sup>
<sup>133</sup> Cs	1,5.10 <sup>-9</sup>	5.10 <sup>-9</sup>
<sup>100</sup> Mo	4,2.10 <sup>-9</sup>	14.10 <sup>-9</sup>
<sup>98</sup> Mo	3,5.10 <sup>-9</sup>	12.10 <sup>-9</sup>
<sup>95</sup> Mo	2,0.10 <sup>-9</sup>	7.10 <sup>-9</sup>

Annexe n°2 - Tableau 4 : Limites de détection LD et de quantification LQ (en mol/l) des éléments I, Cs et Mo quantifiés par ICP-MS dans de la soude 0,1 M [1]

## B.3 SPECTROMÉTRIE UV-VISIBLE

Cette technique est souvent utilisée dans l'étude de la spéciation des espèces dissoutes de l'iode [16], dans la mesure où plusieurs de ces espèces en solution absorbent dans le domaine UV-Visible.

Chaque molécule possède différents niveaux d'énergie quantifiés qui lui sont caractéristiques. Lorsque la molécule est dans son niveau d'énergie le plus bas (i.e. le plus stable), elle est dans son état fondamental. Les niveaux supérieurs sont appelés états excités. Lorsque la molécule reçoit un rayonnement d'énergie équivalente à la différence entre deux de ses niveaux d'énergie, le rayonnement est absorbé et la molécule passe d'un état d'énergie à un autre. Le passage d'un niveau d'énergie à un autre est appelé transition. Les principaux niveaux d'énergie sont les niveaux électroniques et sont séparés les uns des autres par 1 électronvolt environ. Ces niveaux sont généralement désignés par différentes lettres (A, B, X, ...), le niveau X étant le niveau fondamental. La mesure de l'intensité lumineuse absorbée à certaines longueurs d'onde caractéristiques de la molécule étudiée permet de déterminer sa concentration. Cette concentration est donnée par la loi de Beer-Lambert.

$$A_{\lambda} = \log\left(\frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}}\right) \quad (1)$$

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \times l \times C \quad (2)$$

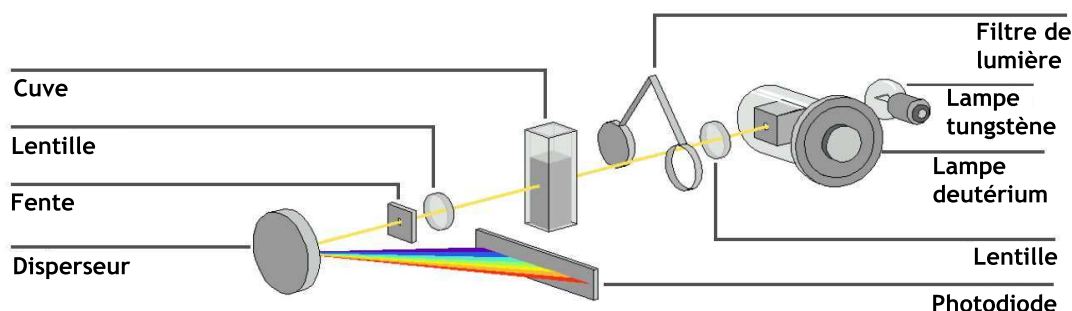
Dans ces équations :

- $A_{\lambda}$  est l'absorbance ou densité optique,
- $I_{\lambda}^0$  est l'intensité lumineuse avant la cellule,
- $I_{\lambda}$  est l'intensité lumineuse après la cellule,
- $\varepsilon_{\lambda}$  est le coefficient d'absorbance molaire en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,
- $l$  est le trajet optique de la cellule en cm,
- $C$  est la concentration des molécules en mol/l absorbant à la longueur d'onde  $\lambda$  en nm.

Cette loi a un domaine de validité limité et n'est applicable qu'à des concentrations faibles et pour des solutions limpides. L'erreur relative minimale sur la concentration est obtenue pour une absorbance comprise entre 0,7 et 2,5. C'est dans ce domaine qu'est utilisée la loi de Beer-Lambert pour des applications analytiques. Au-delà de ces limites, l'absorbance n'est pas directement proportionnelle à la concentration.

L'échantillon est placé dans une cuve de longueur  $l$ . Un faisceau de lumière allant de l'ultra-violet au proche infrarouge traverse un échantillon contenant l'espèce à doser. Le faisceau est alors réceptionné et divisé à l'aide d'un disperser, l'absorbance est déterminée pour chaque longueur d'onde par un détecteur (*Annexe n°2 - Figure 3*). La longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale est ensuite notée.





Annexe n°2 - Figure 3 : Schéma de principe du spectromètre UV-visible

Les spectres UV-visible des solutions organique et aqueuse des bulleux sélectifs ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Agilent modèle 8453. Les caractéristiques techniques de l'appareil sont :

- Plage de longueur d'onde : de 190 à 1000 nm
- Largeur de fente : 1 nm
- Temps d'intégration minimum du signal moyen : 0,1 s
- Résolution spectrale :  $< \pm 0,5$  nm
- Gamme de mesure :  $\pm 3$  AU

Reproductibilité photométrique :  $< 0,005$  AU pour une mesure d'une AU à 440, 465, 546,1 et Parmi les principales limitations de la spectrométrie, il faut citer la nature de la matrice utilisée qui peut également, comme les espèces à doser, absorber le faisceau incident.

#### ➤ Spectre UV-visible de l'iodure $I^-$ et de l'iode moléculaire $I_2$ en solution aqueuse

La détection de l'iodure  $I^-$  est possible à l'aide des deux pics principaux d'absorption centrés à 195 nm et 225 nm [17]. En raison de nombreuses espèces absorbant dans la plage 190-250 nm, la mesure de la concentration en iodure par spectromètre UV-visible est relativement imprécise et la technique n'a pas été retenue pour l'analyse de cette espèce.

L'iode moléculaire  $I_2$  en solution aqueuse présente plusieurs bandes d'absorption dont les deux principales sont centrées à 205 et à 460 nm. Les coefficients d'absorption molaire déterminés sont respectivement de 23500 et 742  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Pour cette détermination vers 205 nm, des interférences avec HOI et  $I^-$  susceptibles d'être formés par décomposition et/ou dismutation de l'iode moléculaire dans l'eau et avec  $I_3^-$  résultant de la combinaison de l'iode moléculaire avec  $I^-$  existent. Par ailleurs, compte tenu de l'utilisation des bulleux sélectifs et de la forte dissolution de l'iode moléculaire dans la phase organique, la fraction résiduelle d'iode moléculaire présente en phase aqueuse sera faible et probablement pas détectable, elle a donc été considérée comme négligeable. L'ion iodure  $I^-$  et l'iode moléculaire  $I_2$  en solution aqueuse n'ont pas présenté de résultats quantitatifs probants soit du fait des nombreuses espèces absorbant dans la même plage de longueur d'onde soit du fait des faibles quantités de ces éléments.

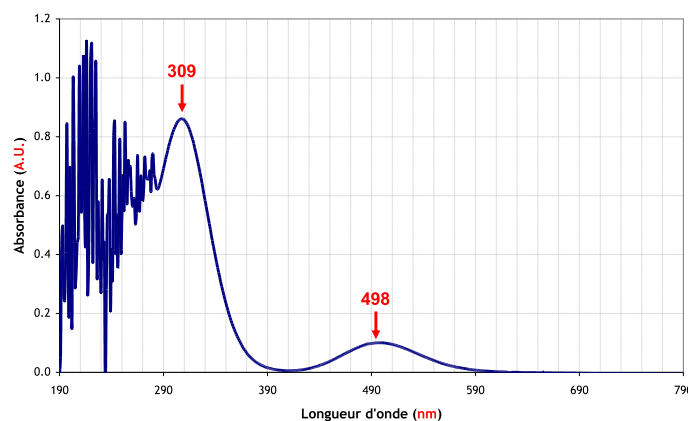
➤ **Spectre UV-visible de l'iode moléculaire I<sub>2</sub> en solution dans le toluène**

L'iode moléculaire I<sub>2</sub> dans le toluène forme un complexe qui présente deux pics d'absorption centrés à 309 nm et 498 nm [16]. Les coefficients d'absorption molaire sont présentés dans *Annexe n°2 - Tableau 5*.

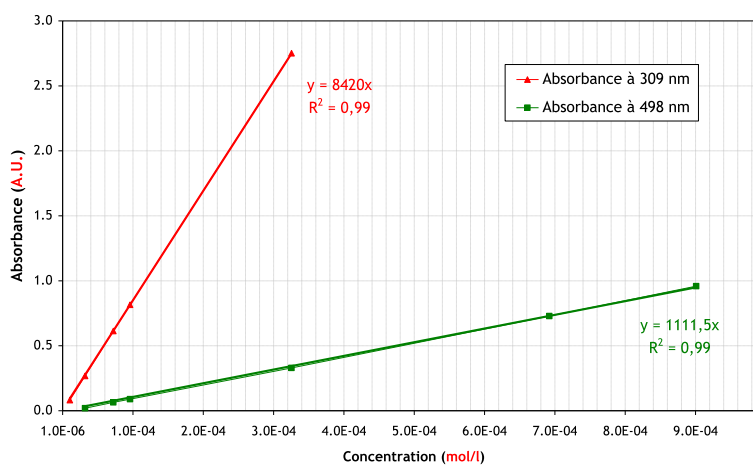
Longueur d'onde λ (nm)	Coefficient d'absorption molaire ε (mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup> )
309	8400
498	1020

*Annexe n°2 - Tableau 5: Coefficients d'absorption molaire de l'iode moléculaire I<sub>2</sub> en phase organique (toluène) en fonction de la longueur d'onde [16]*

Des spectres UV-visible réalisés au laboratoire pour les deux épaisseurs de cuve utilisés sont donnés sur la *Annexe n°2 - Figure 4*. L'étalonnage pour la mesure de l'iode moléculaire dans le toluène a été effectué à partir de 13 solutions de concentrations différentes analysées dans une cuve de 1 cm (*Annexe n°2 - Figure 5*) à partir des deux bandes d'absorption à 309 et 498 nm.



*Annexe n°2 - Figure 4 : Spectre UV-visible d'iode moléculaire en solution organique (toluène) dans une cuve de 1 cm*



*Annexe n°2 - Figure 5: Courbe d'étalonnage de l'iode moléculaire dans le toluène dans une cuve de 1 cm*

La limite de détection a été calculée à partir de l'analyse de 10 blancs de toluène. Elle est prise égale à trois fois l'écart-type  $\sigma$  des 10 mesures. La limite de quantification est égale à dix fois l'écart-type. La limite de détection définie en unité d'absorbance est ensuite calculée sous forme de concentration  $LD$  selon l'équation (3) avec  $\varepsilon_\lambda$  le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde  $\lambda$  et  $l$  le chemin optique.

$$LD = \frac{3 \times \sigma}{\varepsilon_\lambda \times l} \quad (3)$$

La limite de détection des deux bandes observées à 309 nm et 498 nm et déterminée avec les cuves de longueur 1 cm et 10 cm varie de  $2.10^{-8}$  mol/l à  $6.10^{-7}$  mol/l. La limite de quantification varie de  $6.10^{-8}$  mol/l à  $2.10^{-6}$  mol/l.

➤ **Spectre UV-visible du triiodure  $I_3^-$  en solution aqueuse**

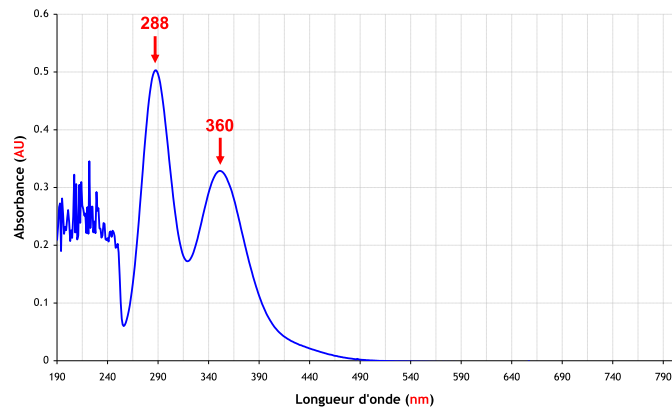
L'ion triiodure  $I_3^-$  possède deux pics d'absorption caractéristiques à 288 nm et 352 nm dont les coefficients d'absorption molaire sont importants [17]. Les coefficients d'absorption molaire déterminés par différents auteurs pour les différentes longueurs d'onde sont présentés (Annexe n°2 - Tableau 6). Un spectre caractéristique est présenté sur l'Annexe n°2 - Figure 6.

Longueur d'onde $\lambda$ (nm)	Coefficient d'absorption molaire $\varepsilon$ ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
287	39700
287.5	40000
288	40000
350	25800
352	26400
353	26400

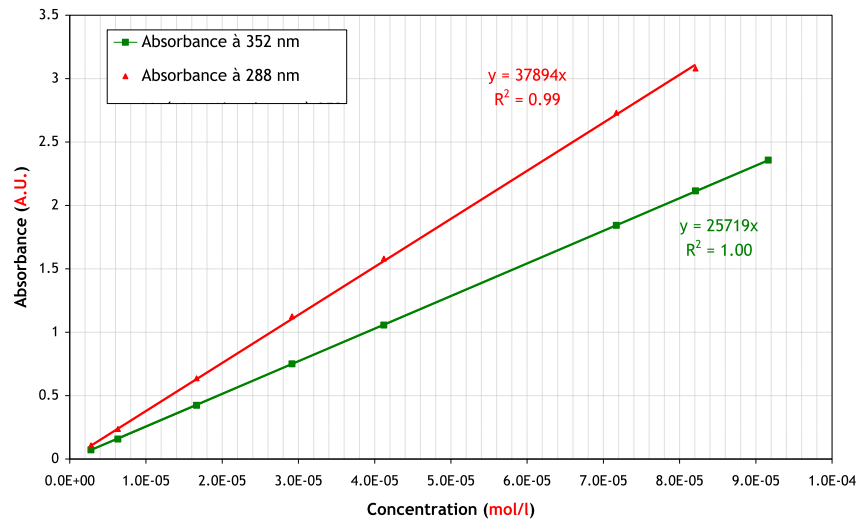
Annexe n°2 - Tableau 6 : Coefficients d'absorption molaire de l'ion triiodure<sup>-</sup> en phase aqueuse en fonction de la longueur d'onde [17]

L'étalonnage pour la mesure de l'iode moléculaire dans une solution d'iodure de potassium KI a été effectué à partir de 13 solutions concentrées dans une cuve de 1 cm selon la réaction suivante.





Annexe n°2 - Figure 6: Spectre UV-visible de l'ion triiodure en solution aqueuse acidifiée à pH = 3 dans une cuve de 1 cm



Annexe n°2 - Figure 7: Courbe d'étalonnage des ions triiodures dans une cuve de 1 cm

L'évaluation des limites de détection et de quantification de  $I_3^-$  a été effectuée en mesurant dix blancs de deux solutions contenant du KI:

- Eau acidifiée (pH = 3) contenant  $10^{-2}$  mol/l de KI
- Eau acidifiée (pH = 3) contenant  $10^{-4}$  mol/l de KI

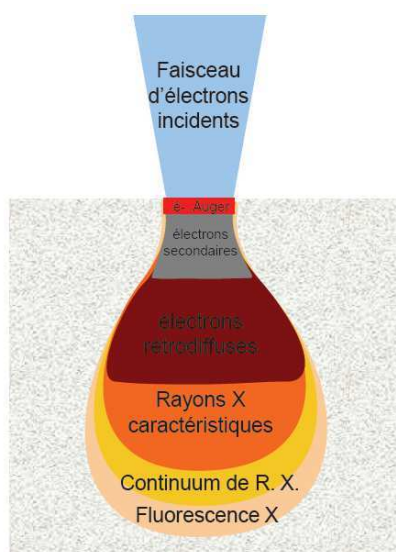
La limite de détection à 288 nm et 352 nm déterminée avec les cuves de longueur 1 cm et 10 cm varie de  $1.10^{-8}$  mol/l à  $2.10^{-7}$  mol/l. La limite de quantification varie de  $3.10^{-8}$  mol/l à  $7.10^{-7}$  mol/l.

## B.4 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ENVIRONNEMENTALE COUPLEE A UN DETECTEUR DE RAYONS X A DISPERSION D'ENERGIE, MEBE-EDX

La microscopie électronique à balayage couplée à un détecteur de rayons X à dispersion en énergie est une technique d'imagerie et d'analyse élémentaire couramment utilisée pour caractériser la taille, la morphologie et la composition élémentaire des particules avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre.

Le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière. Le volume d'interaction d'environ  $1\mu\text{m}^3$  est appelé « poire » de diffusion et dépend de la composition de l'échantillon et de la tension d'accélération du faisceau (*Annexe n°2 - Figure 8*). Les images en électrons secondaires (SE) sont faites avec un détecteur Everhart Thornley et les rétrodiffusés (BSE) avec un détecteur rétrodiffusé à 4 quadrans. Les premiers, de faible énergie, permettent d'obtenir des informations sur la morphologie des particules. Un MEB conventionnel, travaillant sous vide à une pression de  $7.10^{-4}$  Pa, permet d'observer des particules de tailles supérieures à  $0,3 \mu\text{m}$ . Les électrons rétrodiffusés, de plus forte énergie, renseignent sur la composition élémentaire de l'échantillon : leur énergie augmente en fonction du numéro atomique. Ainsi, les particules constituées d'éléments de numéro atomique élevé apparaîtront plus blanches et plus brillantes sur l'image.

La troisième information que l'on obtient est une analyse des éléments en effet, les électrons en interaction avec la matière induisent une émission de rayons X caractéristique de chaque élément, d'énergie connue. En couplant le MEB à un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ou à dispersion de longueur d'onde (WDX), un spectre d'émission X peut être enregistré. Les spectres d'émission X des éléments sont bien connus.



*Annexe n°2 - Figure 8 : Interaction entre un faisceau d'électrons et la matière*

Un Microscope Electronique à Balayage Environnemental MEBE a été utilisé. L'originalité du microscope environnemental MEBE réside dans le fait qu'il permet de travailler sur un échantillon peu ou non conducteur sans aucune préparation préalable, contrairement à un microscope électronique à balayage conventionnel qui nécessite la métallisation des échantillons. Un autre avantage du MEBE est qu'il permet d'observer des échantillons sous une atmosphère gazeuse alors que le MEB conventionnel nécessite d'être sous vide.

Le microscope utilisé dans le cadre de notre étude est implanté au laboratoire "Géosystème" (UMR CNRS 8110) de l'Université de Lille 1. Le microscope utilisé (Quanta 200 FEI) est équipé d'un filament de tungstène et d'un détecteur d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Le détecteur de rayons X (QuanTax) est placé à 35° par rapport au plan de l'échantillon. L'acquisition des spectres est effectuée à une distance de travail de 10 mm et à une tension d'accélération de 20 kV. Le courant de filament est fixé à 2 A. Les mesures ont été effectuées à une pression de  $1,3 \cdot 10^{-3}$  bar à température ambiante. Les images sont obtenues en électrons rétrodiffusés (BSE) ou en électrons secondaires (SE), avec une résolution spatiale de l'ordre de 500 nm.

Seule des déterminations semi-quantitatives sont possibles car aucun échantillon référence (de composition certifiée) n'était disponible pour faire des analyses quantitatives. Par ailleurs, aucun échantillon n'a été métallisé. La semi-quantification consiste à établir une relation entre l'intensité du signal X émis par l'élément et sa concentration. Il peut exister des effets de matrice qui vont minimiser le signal émis par l'échantillon. La correction ZAF a été employée pour corriger ces effets. Il s'agit d'un programme qui calcule d'abord une composition approximative à partir de laquelle il évalue les effets de matrice (absorption et fluorescence) qui lui permettent de corriger la composition initiale et ainsi de suite par itération, jusqu'à convergence de la composition.

Les rapports en éléments sur les lames ont été calculés par intégration de l'aire sous pic une fois les corrections appliquées. La raie L-alpha est, pour les trois éléments Mo, Cs et I, la plus intense ( $L-\alpha$  (Mo) = 2,29 eV ;  $L-\alpha$  (Cs) = 4,28 eV ;  $L-\alpha$  (I) = 3,94 eV). Elle a donc plus d'importance dans le calcul, mais c'est le spectre complet qui est pris en compte.

L'évaluation de la composition élémentaire à partir de cette technique, notamment sur les lames de quartz, permet seulement de faire des comparaisons entre échantillons et d'observer des évolutions.

## B.5 MICROSPECTROMETRIE RAMAN CONFOCALE ET IMAGERIE

### RAMAN

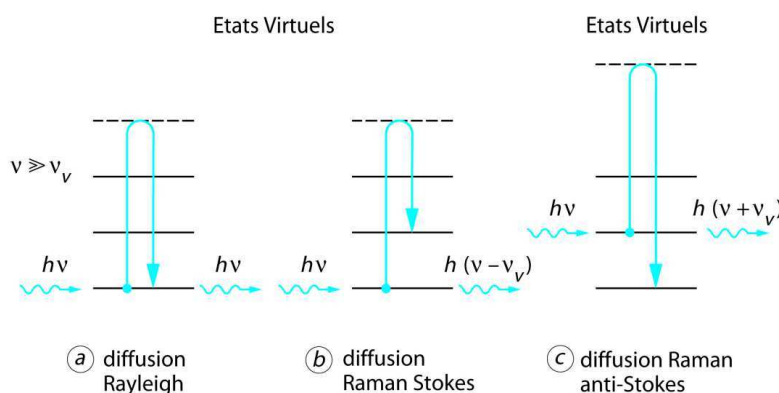
La spectroscopie Raman est l'un des principaux moyens de caractérisation moléculaire utilisé dans notre étude. La microspectrométrie Raman qui couple un microscope optique avec un spectromètre Raman utilise la diffusion Raman émise par un échantillon excité par un faisceau laser pour caractériser les espèces moléculaires qui le composent avec une résolution spatiale de l'ordre du micron. Cette technique non destructrice de spectrométrie moléculaire permet également d'accéder à la réalisation de cartographies moléculaires lorsque le microspectromètre est équipé d'une platine motorisée permettant des déplacements de l'ordre du micron. Dans un premier temps, des spectres points ont été réalisés sur les lames de quartz et sur les filtres pour définir des zones homogènes en composition. Ensuite, des cartographies ont été réalisées sur ces zones d'intérêt. Sur les lames de quartz de dimension 77,7 x 26 mm<sup>2</sup>, sept à dix cartographies correspondant à un balayage minimal de 15 x 15 μm<sup>2</sup> ont été réalisées. Sur les filtres, des cartographies ont été réalisées sur 50 x 50 μm<sup>2</sup> d'échantillon.

#### Principe de la microspectrométrie Raman

Le principe de la microspectrométrie Raman est, comme l'est la spectrométrie UV-visible, basée sur l'excitation d'une molécule. Pour chaque niveau d'énergie électronique (cf. principe de la spectrométrie UV-visible), il existe des niveaux intermédiaires appelés niveaux vibrationnels (oscillation des longueurs de liaisons de la molécule) désignés par la lettre  $\nu$  ( $\nu = 0, 1, 2, \dots$ ).

Lors de l'illumination d'un échantillon (gaz, liquide, solide) par un laser monochromatique de la lumière est réémise. Cette lumière est issue de différents phénomènes physiques : réflexion, absorption, transmission et diffusion.

Le phénomène de diffusion Raman est lié aux vibrations moléculaires dans la matière. Pour une molécule isolée non linéaire comportant  $n$  atomes,  $3n - 6$  modes normaux de vibrations sont attendus. A chaque mode normal de vibration correspond une coordonnée normale  $Q$ . La figure représente les transitions entre les différents niveaux vibrationnels mises en jeu lors de l'excitation photonique d'une molécule.



Annexe n°2 - Figure 9 : Transitions entre les différents niveaux vibrationnels lors de l'excitation photonique d'une molécule d'après [1]

Le rayonnement incident de fréquence  $\nu$  est très grand par rapport à la transition vibrationnelle  $\nu_v$ . Sous l'effet de l'excitation, la molécule diffuse la lumière dans toutes les directions de l'espace, laquelle est composée de deux types de rayonnements :

- un rayonnement diffusé élastiquement : la diffusion Rayleigh. Les photons incidents sont réémis avec la même énergie ;
- un rayonnement diffusé inélastiquement composé de deux contributions : la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes. La fréquence des photons diffusés est décalée par rapport à la fréquence de la lumière excitatrice de  $(-\nu_v)$  pour la diffusion Raman Stokes et de  $(+\nu_v)$  pour la diffusion Raman anti-Stokes.

La lumière diffusée (Stokes et anti-Stokes) contient une information unique et caractéristique des vibrations des liaisons de la molécule sondée.

Une vibration fondamentale de coordonnée normale  $Q$  sera active en diffusion Raman si le moment dipolaire, induit (relation (5)) par le champ électrique exciteur  $E$ , est non nul (relation (6)).

$$\vec{p} = \vec{\alpha}\vec{E} \quad (5)$$

$$\frac{d\vec{\alpha}}{dQ} \neq 0 \quad (6)$$

où  $\vec{\alpha}$  est la polarisabilité qui est une grandeur tensorielle. L'intensité Raman diffusée est proportionnelle au rapport (7).

$$\left| \frac{d\vec{\alpha}}{dQ} \right|^2 \quad (7)$$

Le déplacement Raman représente la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels. Dans l'état solide, les molécules sont « figées » dans des sites. Dans le cas de solides cristallisés, les molécules sont ordonnées dans ces sites selon les trois directions de l'espace. Le nombre et l'activité Raman des vibrations moléculaires d'un solide cristallisé dépendent des symétries de site (groupe de site) et du cristal (groupe d'espace).

Le rapport des intensités des raies Stokes et anti-Stokes est déterminé par la relation (8):

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \left( \frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v} \right)^4 \exp\left( -\frac{h\nu_v}{k_B T} \right) \quad (8)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K) et  $T$  la température thermodynamique exprimée en kelvin (K).

Un spectre Raman est constitué de bandes caractérisées par un nombre d'onde que l'on peut relier à la fréquence d'un mode ou de la combinaison de modes de vibration, leur intensité qui est liée au nombre de molécules diffusantes. Chaque bande est repérée par le déplacement Raman exprimé en nombre d'ondes  $\bar{\nu}$  exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ :



$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (9)$$

Avec  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide ( $3 \cdot 10^8$  m/s) et  $\lambda$  la longueur d'onde de la radiation (nm).

Il est exprimé par la différence entre le nombre d'onde incident  $\bar{\nu}_0$  et celui diffusé  $\bar{\nu}$ , ce qui équivaut à la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels. Les différences  $\Delta\nu$  sont indépendantes de la fréquence  $\nu_0$  de la raie excitatrice et sont caractéristiques de la substance diffusante.

#### **Principe de la microspectrométrie Raman confocale**

La microanalyse Raman consiste principalement à coupler un microscope optique équipé d'un objectif de grande ouverture numérique avec un spectromètre Raman [1]. Le diamètre de la tâche de focalisation  $d$  est limité par les phénomènes de diffraction et dépend de la longueur d'onde utilisée. La résolution latérale est donnée par la relation (10) :

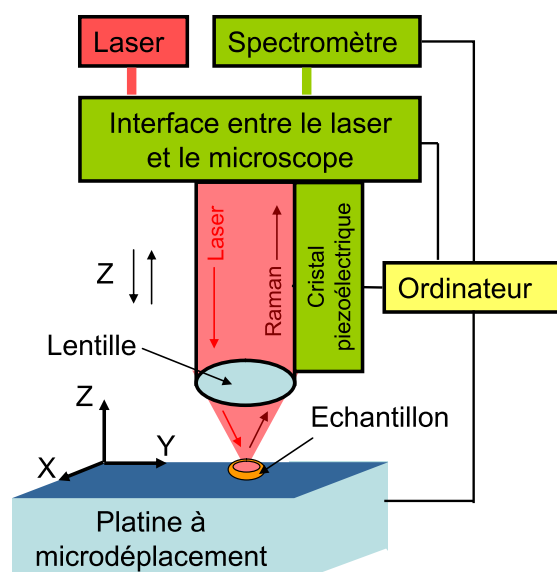
$$d = \frac{1,22 \times \lambda}{ON} \quad (10)$$

Avec  $\lambda$  la longueur d'onde utilisée. L'ouverture numérique de l'objectif  $ON$  est calculée à partir de l'angle de demi-ouverture  $\alpha$  et de l'indice de réfraction du milieu  $n$  :

$$ON = n \times \sin \alpha \quad (11)$$

Dans le cas d'un objectif  $\times 100$  avec une ouverture numérique de 0,9, principalement utilisé pour cette étude, un diamètre de faisceau de 0,771 nm est obtenu pour une longueur d'onde de 532,13 nm.

Le principe du microscope confocal (*Annexe n°2 - Figure 10*) consiste en un filtrage spatial du signal provenant de l'échantillon par un diaphragme (trou confocal) de très petit diamètre placé dans le plan image du microscope [1]. La conjugaison optique entre la source, l'objet et le diaphragme permet le contrôle de la résolution axiale. Dans le cas d'un échantillon transparent, isotrope et homogène le volume analysé peut être estimé à environ  $1 \mu\text{m}^3$ .



Annexe n°2 - Figure 10: Schéma du dispositif d'autofocalisation du faisceau [1]

Toutes les analyses de microspectrométrie Raman ont été effectuées sur un LabRAM HR (Groupe Horiba). Cet appareil du centre de microscopie Raman de l'Université de Lille 1 est localisé au LASIR UMR- CNRS 8516. Il est doté des éléments suivants :

- *Source laser* : le spectromètre LabRAM HR a été utilisé essentiellement avec une source laser solide délivrant une radiation à 532,13 nm. La puissance laser et le temps d'acquisition d'un spectre ont été fixés entre le rapport signal sur bruit du spectre et la non destruction de l'échantillon.
- *Microscope* : le microspectromètre est équipé d'un microscope ouvert Olympus confocal BX30, pourvu d'objectifs de grossissement  $\times 10$ ,  $\times 50$ ,  $\times 100$ . L'objectif du microscope permet de focaliser la lumière excitatrice sur l'échantillon.
- *Spectromètre* : la diffusion Raman est collectée par l'objectif puis filtrée optiquement par un filtre Super Notch-Plus™ qui permet de s'affranchir des radiations totalement réfléchies par l'échantillon et diffusées élastiquement (raie Rayleigh), et transmet les radiations inélastiquement diffusées vers l'entrée du spectromètre. Dans nos conditions, on obtient une coupure en basse fréquence de l'ordre de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . La calibration du spectromètre est testée quotidiennement en enregistrant le spectre d'une lame de silicium dont la fréquence Raman doit être centrée sur  $520,7 \text{ cm}^{-1}$ .
- *Détecteur* : le détecteur du LabRAM HR est un détecteur CCD (*Charge Coupled Device*) comportant  $1024 \times 256$  pixels (taille des pixels :  $26 \mu\text{m} \times 26 \mu\text{m}$ ) et refroidi à l'air par effet Peltier, ce qui permet d'avoir un faible bruit de sortie, pratique pour les longues acquisitions.
- *Platine motorisée*: la platine motorisée Linkam THMS600 permet l'acquisition de spectres point par point en mode automatique en XY, avec un déplacement maximal de  $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ . Le couplage de l'objectif avec un système piézo électrique permet une autofocalisation du

faisceau en surface de l'échantillon pour chacun des points d'analyse.

Le diamètre du trou confocal peut être ajusté entre 0 et 1500  $\mu\text{m}$ . Le réseau utilisé pour la dispersion de la lumière diffusée est un réseau holographique de 600 traits/mm. La résolution spectrale est inversement proportionnelle à la focale du monochromateur (800 mm) et au nombre de traits du réseau dispersif. Dans ces conditions le domaine spectral balayé est de 1000  $\text{cm}^{-1}$ . La résolution spectrale est estimée à 3,36  $\text{cm}^{-1}$  dans le vert avec le réseau 600 traits/mm et une focale de 800 mm.

Le résumé des conditions d'analyse est donné dans le tableau suivant.

Outil	Microspectromètre Raman LabRAM HR (groupe Horiba)
Laser	YAG doublé (nd :YAG) 532,13 nm (vert)
Puissance du laser en sortie du spectromètre	50 mW
Gamme de fréquence enregistrée	200 à 1200 $\text{cm}^{-1}$
Durée d'acquisition	1 à 60 s selon l'échantillon
Nombre d'acquisition	1 spectre par analyse
Calibration	Si (520,7 $\text{cm}^{-1}$ )
Objectif du microscope	X 100 (ON 0,9)
Dimension d'ouverture du trou confocal	500 $\mu\text{m}$
Dimension d'ouverture de la fente spectrale	100 $\mu\text{m}$
Réseau	600 traits/mm

*Annexe n°2 - Tableau 7 : Conditions d'analyse par microspectrométrie Raman*

L'échantillon étant hétérogène en composition, les spectres révèlent souvent un mélange d'espèces moléculaires pures qu'il est difficile d'identifier sur un spectre de mélange. Aussi, il a été nécessaire d'utiliser un traitement statistique des données spectrales pour extraire sur l'ensemble des spectres acquis les spectres des produits purs (un spectre correspond à une espèce moléculaire).

#### **Traitement chimiométrique des données spectrales**

La méthode multivariée de résolution de courbes utilise un algorithme de résolution de spectres de mélanges appelé SIMPLISMA (*SIMPLE-to-use-Interactive Self-modeling Mixture Analysis*) et implanté sous MATLAB (MATLAB version 6 *software package*, Mathworks Ic) Cet algorithme permet de résoudre les spectres Raman des espèces pures contenues dans les particules d'aérosols et d'estimer leurs concentrations spectrales relatives en chaque pixel de l'image. La méthode SIMPLISMA a été publiée dès 1991 par Windig et Guilment [18]. La version utilisée dans notre travail est la version SIMPLISM X écrite spécialement par Windig pour l'imagerie Raman. Elle permet en particulier de discriminer le signal Raman des signaux d'émission de fluorescence pouvant masquer les spectres de diffusion Raman.

Les spectres des composés purs ainsi extraits sont ensuite attribués à des espèces moléculaires par comparaison (position des bandes et rapports d'intensité) des spectres obtenus avec ceux

d'espèces de référence provenant soit des banques de données soit par analyse de produits purs de composition connue.

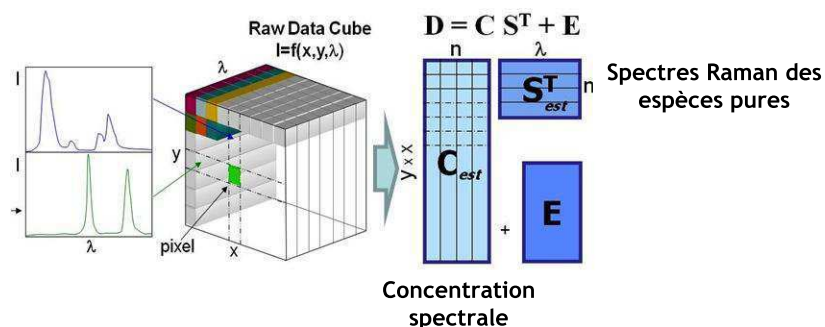
La platine automatisée permet de collecter un grand nombre de spectres Raman caractérisant chacun environ  $1 \mu\text{m}^2$  de l'échantillon. Cette analyse de surface réalisée avec un pas de  $1 \mu\text{m}$  en X et Y permet une analyse représentative de toute l'aire de l'échantillon à analyser. Ainsi, le balayage de la zone analysée de dimension  $X \times Y \mu\text{m}$ , soit  $m \times n$  pixels, permet de générer un cube tridimensionnel de données spectrales de type  $(m \times n \times l)$ , soient  $m \times n$  spectres de  $l = 1024$  points (définis par le CCD). Le dépliement de la matrice en deux dimensions est schématisée en *Annexe n°2 - Figure 11*.

L'extrême hétérogénéité des particules collectées ou des échantillons à l'échelle du micron ne permet pas, dans la plupart des cas, l'utilisation des méthodes conventionnelles d'imagerie Raman comme cela a été montré dans la littérature [19]. La technique d'imagerie Raman conventionnelle consiste à intégrer l'aire sous pic d'une zone spectrale définie par l'expérimentateur pour chaque  $m \times n$  pixels de l'image. Souvent, les spectres de diffusion Raman obtenus sur une microsurface de  $1 \mu\text{m}^2$  de systèmes très hétérogènes sont des spectres de mélange de plusieurs espèces. De plus, ces spectres présentent souvent des recouvrements spectraux importants rendant difficiles l'identification des composés à une simple lecture des spectres. Aussi, il est nécessaire d'utiliser des méthodes dites chimiométriques de résolution de courbes ou « Multivariate Curve Resolution methods » (MCR) permettant d'extraire les spectres d'espèces pures du cube tridimensionnel de données soient  $m \times n$  spectres de  $l = 1024$  points et de représenter la distribution de ces spectres purs sur l'ensemble des  $m \times n$  pixels de l'image.

Une estimation du rang local de la matrice  $D$  permet d'estimer le nombre d'espèces pures ( $k$ ) à extraire dans la totalité des données [20]. La matrice  $D$  peut se décomposer comme suit :

$$D = C.S^T + E \quad (12)$$

où  $D$  est la matrice des spectres expérimentaux,  $C$  la matrice des concentrations spectrales ( $k$  colonnes et  $m \times n$  lignes) et  $S^T$  la matrice transposée des spectres Raman des espèces pures ( $k$  lignes et  $l$  colonnes).



*Annexe n°2 - Figure 11 : Représentation de la conversion de spectres de pixels (données expérimentales) en la matrice des spectres  $D$  utilisée dans la procédure SIMPLISMAX [1]*

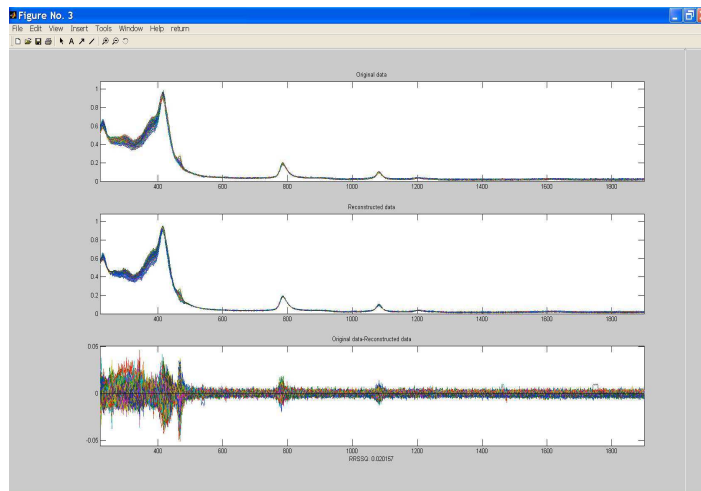
La matrice  $E$  représente la matrice des erreurs résiduelles, idéalement, proche des erreurs

instrumentales. La méthode de résolution multivariée permet de résoudre  $C$  et  $S^T$  et d'extraire ainsi les spectres des espèces pures ( $S$ ) et leur concentration spectrale (à ne pas confondre avec la concentration chimique) sur chacun des pixels de l'image ( $C$ ). La recombinaison linéaire de  $C$  et de  $S$  sur chacun des pixels de l'image de l'image permet d'obtenir une cartographie moléculaire.

L'extraction des spectres purs est validée par le calcul des différences entre la matrice expérimentale et celle calculée par la procédure (Annexe n°2 - Figure 12). L'équation utilisée pour quantifier cette différence est définie à partir du RRSSQ (*Relative Root Sum of Square*).

$$RRSSQ = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{nspec} \sum_{j=1}^l (d_{ij} - d_{ij}^{recons})^2}{\sum_{i=1}^{nspec} \sum_{j=1}^l d_{ij}^2}} \quad (13)$$

Les variables  $d_{ij}$  représentent tous les éléments de la matrice  $D$ . Les valeurs de RRSSQ sont comprises entre 1 et 0, où 0 représente le cas idéal. Une valeur  $< 0,05$  représente un cas typique d'une bonne résolution par SIMPLISMA.



Annexe n°2 - Figure 12 : Exemple d'une matrice expérimentale et d'une matrice reconstruite par la procédure ainsi que le RRSSQ associé

## B.6 SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X, XPS

Cette spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X est une technique d'étude de surface qui allie l'analyse semi quantitative élémentaire à la composition des composés. Cette méthode d'analyse permet de sonder presque tous les éléments atomiques de la classification périodique (sauf l'hydrogène) présents sur une épaisseur variant globalement de 0,5 nm à 5 nm ce qui correspond au libre parcours moyen des photoélectrons émis dans un solide. Cette méthode est une application de l'effet photoélectrique.

Une source de rayons X émet des photons avec une énergie connue. Ces photons ionisent les atomes constituant l'échantillon en interagissant avec les électrons situés dans des orbitales moléculaires, de valence ou atomiques selon le cas. La mesure de l'énergie cinétique avec laquelle ces photoélectrons sont émis dans le vide permet, par différence avec l'énergie des photons incidents, de parvenir à la valeur des énergies de liaisons qui sont caractéristiques des orbitales sondées et donc des atomes dans leur environnement de proches voisin au sein de molécules, de réseaux cristallins, etc.

La mesure de l'énergie cinétique met à profit le mouvement d'une particule chargée (un électron ici) soumise à un champ électrique. Les photoélectrons, de masse  $m$  et de charge  $e$ , sont attirés vers un analyseur hémisphérique constitué de deux plaques soumises à une différence de potentiel  $U$ .

Les photoélectrons pénétrant l'analyseur sont soumis à un champ électrique  $E$  dont la force résultante de module  $F$  leur fait décrire une trajectoire circulaire de rayon  $R$  telle que :

$$F = e \times E = \frac{2R_c}{R} \quad (1)$$

La valeur du rayon  $R$  est fixée par la géométrie de l'analyseur hémisphérique si bien qu'à un champ  $E$  et donc à une différence de potentiels  $U$  dont il dérive, correspond une énergie cinétique  $E_c$  : l'analyseur se comporte comme un filtre d'énergies cinétiques. Un détecteur situé en sortie de l'analyseur permet de compter les photoélectrons ainsi déviés. Les énergies cinétiques sont alors balayées en faisant varier  $U$ .

Cette technique permet donc d'accéder à l'environnement atomique ainsi qu'à un dosage semi quantitatif des éléments constituant les échantillons. Ce dosage repose sur le fait que l'intensité (ou l'aire) d'un pic enregistré et attribué à un atome  $A$  est proportionnelle au nombre d'atomes  $A$  émetteurs par unité de volume d'échantillon. Cette intensité dépend en outre :

- Du flux de photons X incidents dépendant de la puissance de la source ;
- De la section efficace différentielle de photoémission ;
- De l'angle solide défini par l'atome émetteur et l'entrée de l'analyseur ;

- Du facteur de transmission du spectromètre qui dépend de paramètres géométriques, de l'efficacité du détecteur, des caractéristiques de transmission de l'analyseur et de l'énergie cinétique des photoélectrons entrant dans l'analyseur ;
- Du libre parcours moyen des photoélectrons émis de l'orbitale de l'atome considéré avec une certaine énergie cinétique.

Bien que nombreux, certains de ces facteurs *a priori* inconnus se simplifient lorsque les intensités de différents photopics sont rapportées deux à deux ce qui permet d'aboutir à un rapport d'intensités (ou d'aires des photopics) reliés à des rapports de quantités de matière par unité de volume pour accéder à des grandeurs exprimées en pourcentages atomiques. C'est de là que provient l'aspect semi quantitatif de ce type d'analyse.

Les analyses ont été réalisées avec un appareillage XPS Axis Ultra de chez Kratos (Kratos Analytical, UK), possédant un spectromètre avec analyseur d'énergie hémisphérique et équipé d'une source Al K $\alpha$  (150 W) monochromatique. Cet appareil de la plateforme régionale d'analyse de surfaces de l'Université de Lille 1 est localisé au UCCS UMR-CNRS 8181.

La fonction de travail et la dispersion du spectromètre ont été étalonnées à partir de la raie 1s du carbone à 284,8 eV dû à la contamination hydrocarbonées dans la chambre à vide ou de la raie du césium à 723,9 eV. L'analyse XPS est réalisée à température ambiante et à une pression résiduelle de l'ordre de  $10^{-9}$  mbar. L'acquisition des spectres est réalisée perpendiculairement à la surface de l'échantillon et la direction de détection des électrons. Pour l'acquisition des spectres XPS généraux, l'énergie de passage de l'analyseur a été fixée à 160 eV avec une résolution de 1 eV. La profondeur analysée est de quelques nm et la surface analysée est d'environ  $400 \times 700 \mu\text{m}^2$ .

## B.7 EVALUATION DES INCERTITUDES DE MESURE LIEES A LA MESURE ICP-MS

L'incertitude de mesure représente l'étendue des valeurs dans laquelle se situe la valeur vraie de la grandeur mesurée. Elle comprend en général plusieurs composantes et peut être calculée de différentes manières.

L'incertitude relative au nombre de moles est appliquée à l'analyse par ICP-MS.

### Estimation de l'incertitude du nombre de moles déterminé par ICP-MS

Le nombre de moles est calculé à partir d'une concentration en solution  $C_a$ , d'un volume de solution  $V_{\text{solution}}$  et d'un facteur de dilution  $F$  selon la formule (15).

$$n_i = C_a \times V_{\text{solution}} \times F \quad (2)$$

L'approche suivie pour déterminer l'incertitude de mesure dans ce travail est basée sur les travaux de Lamaison [21], et décrite dans le Guide EURACHEM/CITAC [22].

Les cinq étapes de l'approche EURACHEM/CITAC sont :

- la définition du mesurande ;
- l'identification des sources d'incertitude ;
- la quantification des composantes de l'incertitude ;
- le calcul de l'incertitude composée et de l'incertitude élargie ;
- l'expression du résultat final.

#### ➤ Définition du mesurande

Dans ce travail, le mesurande correspond au nombre de mole des éléments  $^{127}\text{I}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{100}\text{Mo}$ ,  $^{98}\text{Mo}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{10}\text{B}$  et  $^{11}\text{B}$  présents dans les solutions analysées après essai dans le banc (prélèvements dans les bulleurs, solutions des filtres, solutions de rinçage).

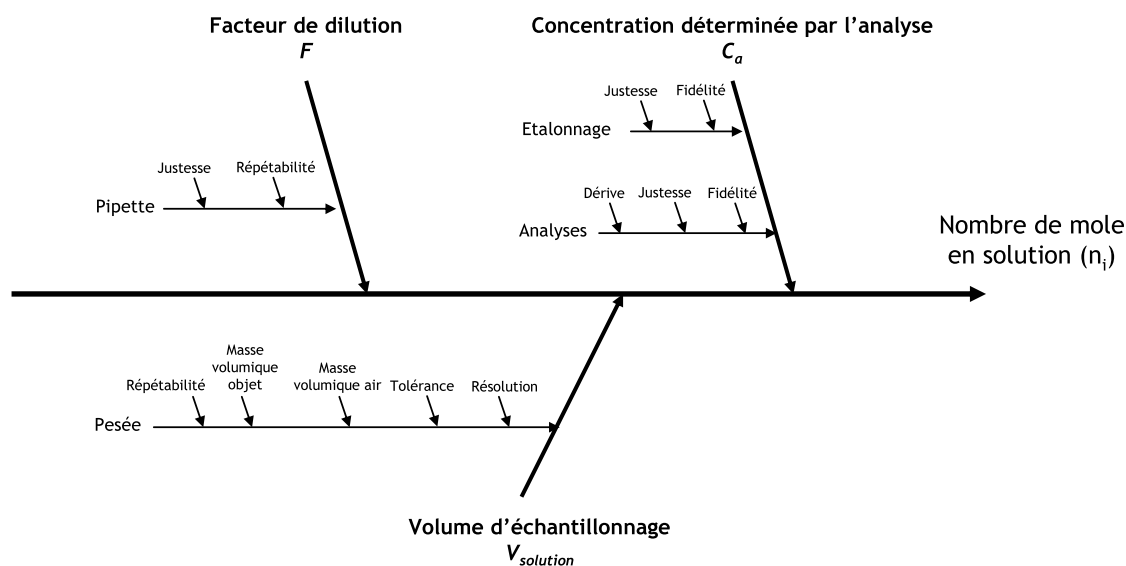
#### ➤ Identification et analyse des sources d'incertitudes

Le diagramme des causes et des effets permet de lister les différentes composantes de l'incertitude prise en compte (*Annexe n°2 - Figure 13*).

Trois sources d'incertitude sont identifiées :

- l'évaluation des volumes réalisés par pesées pour les essais ;
- le facteur de dilution ;
- la méthode d'analyse (ICP-MS).





Annexe n°2 - Figure 13: Diagramme des causes et des effets des différentes sources d'incertitude selon Lamaison [21]

➤ Quantification de l'incertitude liée à chaque composante

La détermination de la justesse et de la fidélité ont été effectuées pour quantifier l'incertitude de chaque composante volumage (pesées), méthode d'analyse et dilution.

La justesse permet d'évaluer l'écart entre une valeur certifiée et un résultat mesuré. La fidélité permet d'évaluer la reproductibilité d'une mesure.

1) Evaluation de la composante relative à la technique d'analyse (ICP-MS)

➤ Justesse de l'analyse

Quatre solutions étalon multi-élémentaires (iode, césium, molybdène), dites solutions de contrôle (valeurs certifiées 5, 25, 50 et 100 ppb) ont été analysées quinze fois chacune. Trois solutions étalon contenant deux isotopes du bore ont été analysées quinze fois chacune. Ces mesures ont permis de déterminer les paramètres suivants :

$\bar{x}_{biais}$  : moyenne des concentrations mesurées (ng/g) ;

$s_{biais}$  : écart type de la moyenne des  $n_{biais}$  mesures (ng/g).

et de calculer  $u_{biais}$ , l'incertitude type associée à la moyenne des concentrations mesurées (ng/g) selon (16).

$$u_{biais} = \frac{s_{biais}}{\sqrt{n_{biais}}} \quad (3)$$

Chaque solution de contrôle a une valeur certifiée de référence  $x_{CQ}$  (ng/g) et une tolérance  $u_{CQ}$  (ng/g) données par le fournisseur. Le tableaux ci-dessous regroupent pour chaque élément et chaque solution de contrôle les valeurs de  $u_{CQ}$  et  $u_{biais}$ .

$x_{CQ}$	$^{100}\text{Mo}, ^{95}\text{Mo}, ^{98}\text{Mo}$			$^{127}\text{I}$			$^{133}\text{Cs}$		
	$u_{CQ}$	$u_{\text{biais}}$	$u_{\text{justesse}}$	$u_{CQ}$	$u_{\text{biais}}$	$u_{\text{justesse}}$	$u_{CQ}$	$u_{\text{biais}}$	$u_{\text{justesse}}$
<b>5 ppb</b>	0,14	0,14	<b>0,20</b>	0,12	0,19	<b>0,22</b>	0,10	0,10	<b>0,14</b>
<b>20 ppb</b>	0,22	0,23	<b>0,32</b>	0,37	0,37	<b>0,53</b>	0,36	0,36	<b>0,51</b>
<b>50 ppb</b>	0,70	0,71	<b>1,00</b>	0,90	0,92	<b>1,29</b>	0,90	0,91	<b>1,28</b>
<b>100 ppb</b>	1,30	1,59	<b>2,05</b>	1,10	1,20	<b>1,63</b>	0,70	0,79	<b>1,06</b>

Annexe n°2 - Tableau 8: Incertitude liée à la justesse de l'analyse (en ppb) pour le molybdène, l'iode et le césium dans la soude 0,1 M

$x_{CQ}$	$^{10}\text{B}$			$^{11}\text{B}$		
	$u_{CQ}$	$u_{\text{biais}}$	$u_{\text{justesse}}$	$u_{CQ}$	$u_{\text{biais}}$	$u_{\text{justesse}}$
<b>25 ppb</b>	0,14	0,15	<b>0,20</b>	0,14	0,15	<b>0,20</b>
<b>50 ppb</b>	0,70	0,70	<b>0,99</b>	0,70	0,70	<b>0,99</b>
<b>80 ppb</b>	0,22	0,24	<b>0,32</b>	0,22	0,26	<b>0,34</b>

Annexe n°2 - Tableau 9: Incertitude liée à la justesse de l'analyse (en ppb) pour le bore dans l'eau

Ces déterminations permettent de calculer l'écart-type normalisé  $E_N$  selon la formule (17).

$$E_N = \left| \frac{\bar{x}_{\text{biais}} - x_{CQ}}{\sqrt{u_{\text{biais}}^2 + u_{CQ}^2}} \right| \quad (4)$$

Pour chaque élément analysé  $E_N$  est inférieur à 2. Selon le guide ISO « Expression of Uncertainty in Measurement », l'expression de la justesse est alors donnée par :

$$u_{\text{justesse}} = \sqrt{u_{CQ}^2 + u_{\text{biais}}^2} \quad (5)$$

Pour chaque élément et pour chaque concentration, la justesse est ainsi calculée et reportée dans les tableaux précédents.

#### ➤ Fidélité de l'analyse

La fidélité de la mesure d'analyse, ou reproductibilité analytique, est estimée à partir de l'écart-type sur les concentrations en éléments mesurées dans les solutions multi-élémentaires (iode, césium, molybdène) de contrôle (valeurs certifiées 25, 50 et 100 ppb), sur le long terme (un an). Pour les mesures de bore, les solutions de contrôle sont de 25, 50 et 80 ppb.

Elle prend en compte les effets aléatoires qui influencent la mesure (conditions de température, de pression, de conservation des échantillons, de fiabilité de la méthode au cours du temps, préparation des solutions...). Elle est calculée selon l'équation (19) :

$$u_{\text{fidélité}} = \frac{S_{\text{reproductibilité}}}{\sqrt{n_{\text{reproductibilité}}}} \quad (6)$$

Où :

$S_{reproductibilité}$  : écart-type des différentes mesures

$n_{reproductibilité}$  : nombre de mesures

La fidélité de l'analyse a été estimée à partir de quatorze mesures de trois solutions multi-élémentaires de contrôle (25, 50 et 100 ppb). Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

$C_a$	$^{100}\text{Mo}$	$^{95}\text{Mo}$	$^{98}\text{Mo}$	$^{127}\text{I}$	$^{133}\text{Cs}$	$^{10}\text{B}$	$^{11}\text{B}$
Matrice	Soude 0,1 M					H <sub>2</sub> O	
25 ppb	0,83	0,86	0,82	0,64	0,8	0,35	0,33
50 ppb	1,25	1,32	1,22	0,79	1,28	0,46	0,54
80 ppb	–	–	–	–	–	0,36	0,43
100 ppb	1,93	2,11	1,96	2,07	1,96	–	–

Annexe n°2 - Tableau 10 : Incertitudes liées à la fidélité en ppb pour le molybdène, césium et iode dans la soude 0,1 M et pour le bore dans l'eau

➤ Incertitude liée à l'analyse

L'incertitude de l'analyse par ICP-MS (résultat de la combinaison justesse + fidélité) est donnée par :

$$u_{Ca} = \sqrt{u_{fidélité}^2 + u_{justesse}^2} \quad (7)$$

Les incertitudes relatives  $u^2_{Ca}/C_a^2$  sont présentées dans le tableau suivant.

Ca	$^{100}\text{Mo}$	$^{95}\text{Mo}$	$^{98}\text{Mo}$	$^{127}\text{I}$	$^{133}\text{Cs}$	$^{10}\text{B}$	$^{11}\text{B}$
25 ppb	0,0013	0,0014	0,0013	0,0011	0,0014	0,0003	0,0002
50 ppb	0,0010	0,0011	0,0010	0,0009	0,0013	0,0005	0,0005
100 ppb	0,0008	0,0009	0,0008	0,0007	0,0005	0,00002	0,00003

Annexe n°2 - Tableau 11: Incertitude relative  $u^2_{Ca}/C_a^2$  liée à l'analyse par ICP-MS

La valeur maximale (0,0014) sera retenue pour évaluer l'incertitude globale relative quel que soit l'élément considéré.

2) *Evaluation de la composante dilution F*

Le facteur de dilution  $F$  peut être calculé en utilisant l'équation (21) :

$$F = \prod \left( \frac{V_i}{v_i} \right) \quad (8)$$

Avec :

$\Pi$  : produit

$F$  : le facteur de dilution

$V_i$  : le volume de la solution-matrice utilisée pour faire la dilution

$v_i$  : le volume de la solution échantillon prélevée

L'incertitude relative sur le facteur de dilution peut donc s'écrire :

$$\frac{u_F^2}{F^2} = \sum \frac{u_{v_i}^2}{v_i^2} + \frac{u_{V_i}^2}{V_i^2} \quad (9)$$

Les prélèvements, qu'il s'agisse de la solution même ou de l'échantillon, se font uniquement avec les pipettes. Le volume de la solution finale est toujours de 10 ml. La valeur de l'incertitude est déterminée en calculant l'incertitude des pipettes utilisées à partir des données fournisseur (justesse + fidélité) et selon la relation (23). Quatre pipettes ont été utilisées.

$$u_{pipette} = \sqrt{u_{justesse}^2 + u_{fidélité}^2} \quad (10)$$

Les données sont présentées dans le tableau suivant.

Pipette	Volume considéré	Justesse	Fidélité	Incertitude de la pipette $u_{pipette}$
EPPENDORF 3111/2-20 $\mu\text{l}$	10 $\mu\text{l}$	0,042 $\mu\text{l}$	0,044 $\mu\text{l}$	0,060 $\mu\text{l}$
EPPENDORF 3111/20-200 $\mu\text{l}$	100 $\mu\text{l}$	0,34 $\mu\text{l}$	0,33 $\mu\text{l}$	0,474 $\mu\text{l}$
EPPENDORF 3110/100-1000 $\mu\text{l}$	500 $\mu\text{l}$	2,3 $\mu\text{l}$	0,4 $\mu\text{l}$	2,334 $\mu\text{l}$
EPPENDORF 3111/500-5000 $\mu\text{l}$	2500 $\mu\text{l}$	5,0 $\mu\text{l}$	1,7 $\mu\text{l}$	5,281 $\mu\text{l}$
EPPENDORF 3111/500-5000 $\mu\text{l}$	5000 $\mu\text{l}$	3,3 $\mu\text{l}$	4,6 $\mu\text{l}$	5,661 $\mu\text{l}$

Annexe n°2 - Tableau 12: Détermination de l'incertitude de la pipette en fonction du volume considéré

Toutes les combinaisons de pipettes sont possibles en fonction de la dilution. La dilution maximale réalisée est de 10000. Cette dilution se réalise en deux étapes : deux dilutions successives d'un facteur 100 (soit un prélèvement de 100  $\mu\text{l}$  d'échantillon complété par 4900  $\mu\text{l}$  + 5000  $\mu\text{l}$  de matrice).

L'incertitude relative  $u_F^2/F^2$  est calculée selon l'équation (24). Elle vaut  $5.10^{-5}$ . C'est cette valeur que nous prendrons en considération pour le calcul de l'incertitude composée sur le nombre de mole.

$$\frac{u_F^2}{F^2} = 2 \times \frac{u^2(100\mu\text{l})}{(100\mu\text{l})^2} + 2 \times \frac{u^2(5000\mu\text{l})}{(5000\mu\text{l})^2} + 2 \times \frac{u^2(4900\mu\text{l})}{(4900\mu\text{l})^2} \quad (11)$$

### 3) Evaluation de la composante volume

Le volume de la solution  $V_{solution}$  est déterminé selon l'équation (23) :

$$V_{solution} = \frac{m_{pesée} - m_{tare}}{\rho_{solution}} \quad (12)$$

Avec :

$V_{solution}$  : le volume de la solution<sup>f</sup>

$m_{pesée}$  : la masse de la solution et de son contenant (g)

$m_{tare}$  : la masse du contenant de la solution<sup>g</sup> (g)

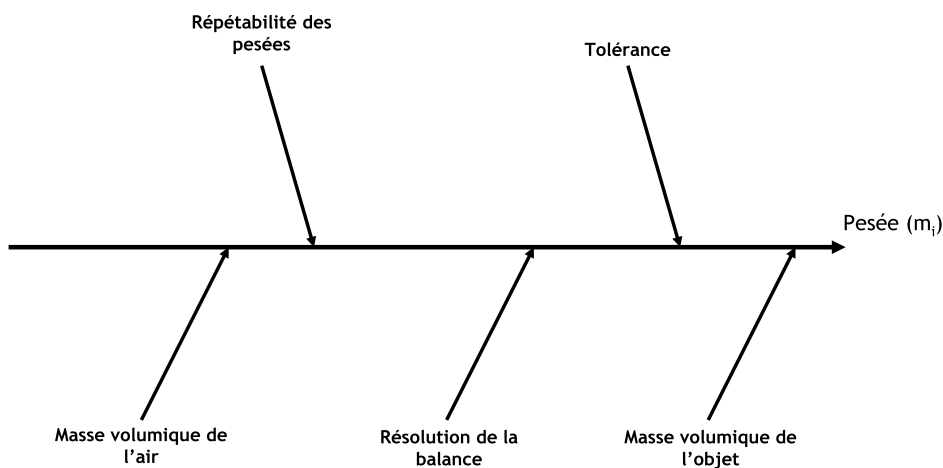
$\rho_{solution}$  : la masse volumique de la solution (g/l)

L'incertitude relative sur le volume de la solution peut donc être définie selon l'équation (26).

$$\frac{u_{V_{solution}}^2}{V_{solution}^2} = \frac{u_{pesée}^2 + u_{tare}^2}{(m_{pesée} - m_{tare})^2} \quad (13)$$

La masse volumique de l'hydroxyde de soude 0,1 M, solution de piégeage des bulleux et matrice, est proche de 1000 g/l à 20 °C [23]. L'incertitude sur cette valeur est considérée comme négligeable. Tous les volumes d'échantillons ont donc été estimés à partir de leur masse.

L'incertitude liée aux pesées prend en compte la fidélité, la tolérance de la masse étalon utilisée (EMT), la résolution de la balance, la masse volumique de l'air et la masse volumique de l'objet à peser (Annexe n°2 - Figure 14).



Annexe n°2 - Figure 14: Diagramme des causes et des effets des différentes sources d'incertitude sur la pesée selon Lamaison [21]

Pour estimer la fidélité, une série de dix mesurages (Annexe n°2 - Tableau 13) à l'aide d'une masse étalon de 2 g<sup>h</sup> a été réalisée. L'écart-type calculé à la suite de cette série est de 0,0738 mg,

<sup>f</sup> En général, le volume moyen de la solution est de 6 ml.

<sup>g</sup> En général, la masse du contenant de la solution est de 2 g.

Numéro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ecart en mg	-0,1	0	0	-0,1	0,1	0	0,1	0	0	-0,1

Annexe n°2 - Tableau 13: Mesure de fidélité de la balance

Le rapport de vérification de la balance fournit l'EMT et la résolution qui permettent de calculer deux incertitudes associées. L'erreur sur la masse de référence n'étant pas connue, il est possible de retrouver l'EMT défini par les normes à partir de masse et de sa classe. Le poids étalon de 2 g appartient à la classe de précision E2, par conséquent, son EMT est de  $\pm 4 \cdot 10^{-2}$  mg.

- L'erreur maximale tolérée (EMT), soit la contribution à la linéarité est donnée à  $\pm 4 \cdot 10^{-2}$  mg. L'incertitude type liée à la linéarité est calculée d'après [24] selon l'équation (27).

$$u_{référence} = \frac{EMT}{\sqrt{3}} = \frac{4 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{3}} = 0,023 \text{ mg} \quad (14)$$

- La résolution de la balance est de  $q = 0,1$  mg et permet de calculer l'incertitude-type  $u_{résolution}$  selon (28).

$$u_{résolution} = \frac{q}{2\sqrt{3}} = \frac{0,1}{2\sqrt{3}} = 0,029 \text{ mg} \quad (15)$$

L'influence de la masse volumique de l'air a été considérée comme négligeable. L'influence de la masse volumique de l'objet pesé, soit le poids étalon, est également considéré comme négligeable car la masse étalon a été construite dans un matériau de masse volumique  $8000 \text{ kg/m}^3$ . Le tableau ci-dessous regroupe l'ensemble des données permettant de déterminer l'incertitude élargie de la balance. L'incertitude relative sur le volume d'une solution de 2 ml (soit 2000 mg)  $u^2_{V_{solution}}/V^2_{solution}$  est de  $1,87 \cdot 10^{-8}$  d'après l'équation (29).

	l	$u_i$	$u_i^2$
Fidélité			0,0738
Tolérance	$\pm 4 \cdot 10^{-2}$ mg	0,02	0,0004
Résolution	$q = 0,1$ mg	0,029	0,00084
Masse volumique de l'air	négligeable	–	–
Masse volumique matériau	négligeable	–	–
Total des variances $\sum u_i^2 = 0,075$			

Annexe n°2 - Tableau 14: Tableau récapitulatif du calcul de l'incertitude-type de la balance

<sup>h</sup> Une masse de 2 g a été considérée car il s'agit de la masse de la tare.

$$\frac{u_{V_{solution}}^2}{V_{solution}^2} = \frac{\sum u_i^2}{(m_{solution})^2} = \frac{0,075}{(2000)^2} = 1,87 \cdot 10^{-8} \quad (16)$$

➤ Incertitude de type composée et incertitude élargie

Après avoir calculé la contribution de chaque composante (analyse, dilution, pesée), l'incertitude composée associée à la détermination du nombre de moles est calculée par l'équation (30):

$$u(c) = \sqrt{\frac{u_{n_i}^2}{n_i^2}} = \sqrt{\frac{u_{C_a}^2}{C_a^2} + \frac{u_{V_{solution}}^2}{V_{solution}^2} + \frac{u_F^2}{F^2}} \quad (17)$$

$$\frac{u_{n_i}^2}{n_i^2} = 1,40 \cdot 10^{-3} + 1,87 \cdot 10^{-8} + 5,00 \cdot 10^{-5} = 1,45 \cdot 10^{-3} \quad (18)$$

L'incertitude liée à la concentration mesurée par ICP-MS est la plus importante et l'incertitude due à la détermination du volume de solution est négligeable. L'incertitude relative  $u_{n_i}^2/n_i^2$  est de  $1,45 \cdot 10^{-3}$ .

Pour la plupart des applications en chimie analytique une incertitude élargie  $U$  est utilisée. L'incertitude élargie définit un intervalle dans lequel on estime que la valeur du mesurande est située avec un niveau plus élevé de confiance. L'incertitude élargie relative  $U_{élargie}$  est obtenu en multipliant  $u(C)$ , l'incertitude-type composée, par un facteur d'élargissement  $k$ .

$$U_{élargie} = k \times \sqrt{\frac{u_{n_i}^2}{n_i^2}} = 2 \times \sqrt{1,45 \cdot 10^{-3}} = 0,076 \quad (19)$$

Le choix du facteur  $k$  dépend du niveau de confiance désiré. Pour un niveau de confiance de 95 %,  $k$  est égal à 2[22]. L'incertitude élargie exprimée en % sur la détermination du nombre de moles est de 7,6 %.

## B.8 EVALUATION DES INCERTITUDES SUR LA MESURE PAR SPECTROMETRIE UV-VISIBLE

Le nombre de moles est calculé à partir d'une concentration en solution  $C_a$  et d'un volume de solution  $V_{solution}$  selon la formule (33)

$$n_i = C_a \times V_{solution} \quad (20)$$

L'approche suivie pour déterminer l'incertitude de mesure dans ce travail est basée sur les travaux de Lamaison [21] et décrite dans le Guide EURACHEM/CITAC [22]

### ➤ Définition du mesurande

Dans ce travail, le mesurande correspond au nombre de mole d'iode :

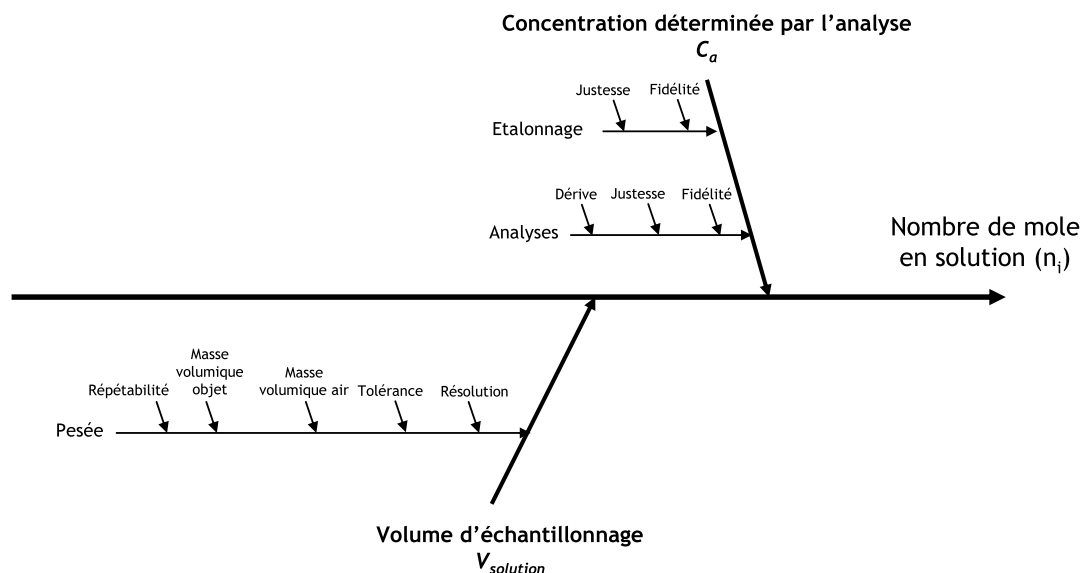
- sous forme moléculaire  $I_2$  présent dans le toluène analysé après essai (phase organique des bulleurs sélectifs) ;
- sous forme d'ions triiodures présents l'eau acidifiée (pH = 3), analysé après essai (phase aqueuse des bulleurs sélectifs).

### ➤ Identification et analyse des sources d'incertitudes

Le diagramme des causes et des effets permet de lister les différentes composantes de l'incertitude prise en compte (*Annexe n°2 - Figure 15*).

Deux sources d'incertitude sont identifiées :

- l'évaluation des volumes réalisés par pesées pour les essais ;
- la méthode d'analyse (UV-visible).



Annexe n°2 - Figure 15: Diagramme des causes et des effets des différentes sources d'incertitude selon Lamaison [21]

### ➤ Quantification de l'incertitude liée à chaque composante



La détermination de la justesse et de la fidélité ont été effectuées pour quantifier l'incertitude de chaque composante volumage (pesées) et méthode d'analyse. La justesse permet d'évaluer l'écart entre une valeur certifiée et un résultat mesuré. La fidélité permet d'évaluer la reproductibilité d'une mesure.

### 1) Evaluation de la composante volume

Le volume de la solution  $V_{solution}$  est déterminé selon l'équation (34):

$$V_{solution} = \frac{m_{pesée} - m_{tare}}{\rho_{solution}} \quad (21)$$

Avec :

$V_{solution}$  : le volume de la solution<sup>i</sup>

$m_{pesée}$  : la masse de la solution et de son contenant (g)

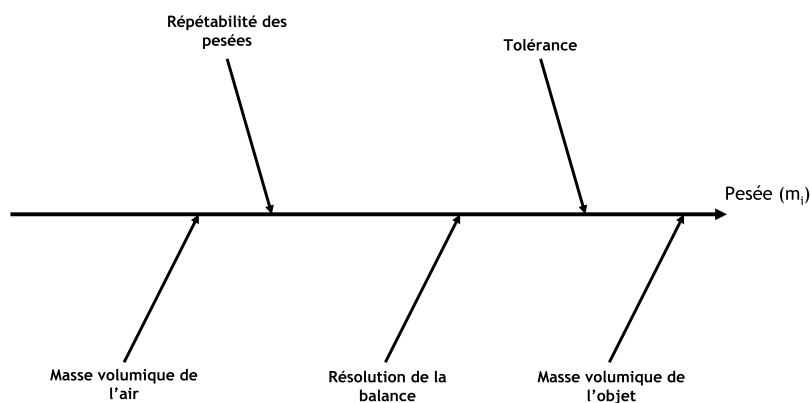
$m_{tare}$  : la masse du contenant de la solution<sup>j</sup> (g)

$\rho_{solution}$  : la masse volumique de la solution (g/l)

L'incertitude relative sur le volume de la solution peut donc être définie selon l'équation (35).

$$\frac{u_{V_{solution}}^2}{V_{solution}^2} = \frac{u_{pesée}^2 + u_{tare}^2}{(m_{pesée} - m_{tare})^2} \quad (22)$$

La masse volumique du toluène, solution de piégeage des bulleurs sélectifs, est de 867 g/l à 20°C [25] L'incertitude sur cette valeur est considérée comme négligeable. Tous les volumes d'échantillons ont donc été estimés à partir de leur masse. L'incertitude liée aux pesées prend en compte la fidélité, la tolérance de la masse étalon utilisée (EMT), la résolution de la balance, la masse volumique de l'air et la masse volumique de l'objet à peser (Annexe n°2 - Figure 16).



Annexe n°2 - Figure 16: Diagramme des causes et des effets des différentes sources d'incertitude sur la pesée selon Lamaison [21]

<sup>i</sup> En général, le volume de la solution est de 50 ml de toluène ou 20 ml d'eau acidifiée.

<sup>j</sup> En général, la masse du contenant de la solution est de 590 g.

Pour estimer la fidélité, une série de dix mesurages (voir tableau ci-dessous) à l'aide d'une masse étalon de 50 g<sup>k</sup> a été réalisée. L'écart-type calculé à la suite de cette série est de 0,53 mg.

Numéro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ecart en mg	-2	-1	-2	-1	-2	-2	-1	-1	-2	-1

Annexe n°2 - Tableau 15: Mesure de fidélité de la balance

Le rapport de vérification de la balance fournit l'EMT et la résolution qui permettent de calculer deux incertitudes associées. L'erreur sur la masse de référence n'étant pas connue, il est possible de retrouver l'EMT défini par les normes à partir de masse et de sa classe. Le poids étalon de 50 g appartient à la classe de précision E2, par conséquent, son EMT est de  $\pm 10,10^{-2}$  mg.

- L'erreur maximale tolérée (EMT), soit la contribution à linéarité est donnée à  $\pm 10,10^{-2}$  mg. L'incertitude type liée à la linéarité est calculée d'après [24] selon l'équation (36).

$$u_{référence} = \frac{EMT}{\sqrt{3}} = \frac{10,10^{-2}}{\sqrt{3}} = 0,06mg \quad (23)$$

- La résolution de la balance est de  $q = 0,1$  mg et permet de calculer l'incertitude-type  $u_{résolution}$  selon (37) :

$$u_{résolution} = \frac{q}{2\sqrt{3}} = \frac{0,1}{2\sqrt{3}} = 0,029mg \quad (24)$$

L'influence de la masse volumique de l'air a été considérée comme négligeable. L'influence de la masse volumique de l'objet pesé, soit le poids étalon, est également considéré comme négligeable car la masse étalon a été construite dans un matériau de masse volumique 8000 kg/m<sup>3</sup>. Le tableau ci-dessous regroupe l'ensemble des données permettant de déterminer l'incertitude élargie de la balance. L'incertitude relative sur le volume d'une solution d'environ 58 ml<sup>l</sup> (soit 5000 mg)  $u^2_{V_{solution}}/V^2_{solution}$  est de  $2,14.10^{-8}$  d'après l'équation (38).

	l	$u_i$	$u_i^2$
Fidélité			0,53
Tolérance	$\pm 4.10^{-2}$ mg	0,06	0,0036
Résolution	$q = 0,1$ mg	0,029	0,00084
Masse volumique de l'air	négligeable	–	–
Masse volumique matériau	négligeable	–	–
Total des variances $\sum u_i^2 = 0,53$			

Annexe n°2 - Tableau 16: Tableau récapitulatif du calcul de l'incertitude-type de la balance

<sup>k</sup> Une masse de 50 g a été considérée car il s'agit environ de la masse de la solution.

<sup>l</sup> Sachant que le volume de toluène est de 50 ml.

$$\frac{u_{\text{solution}}^2}{V_{\text{solution}}^2} = \frac{\sum u_i^2}{(m_{\text{solution}})^2} = \frac{0,53}{(5000)^2} = 2,14 \cdot 10^{-8} \quad (25)$$

## 2) Evaluation de la composante relative à la technique d'analyse (spectrométrie UV-visible)

La concentration est calculée à partir de l'absorbance  $A$  déterminée par la mesure, du coefficient d'absorption molaire  $\varepsilon$  et de la longueur de cuve  $l$  selon la formule (39).

$$C_a = \frac{A}{\varepsilon \times l} \quad (26)$$

Trois sources d'incertitude sont identifiées dans la mesure par spectrométrie UV-visible:

- L'incertitude sur le coefficient d'absorption molaire ;
- L'incertitude sur l'absorbance ;
- L'incertitude sur la longueur de cuve.

Il n'existe pas de solutions de contrôle (valeurs certifiées) d'iode moléculaire dans le toluène ou d'iode moléculaire dans une solution d'iodure de potassium. Par conséquent, la justesse de l'analyse n'a pas pu être déduite par mesure de l'écart entre une valeur certifiée et un résultat mesuré. Une autre démarche a donc été engagée pour évaluer l'incertitude sur la mesure de la spectrométrie UV-visible, et en particulier sur le coefficient d'absorption molaire. Il a été proposé de réaliser trois séries d'étalonnage pour chaque espèce à doser ( $I_2$  et  $I_3^-$ ) et d'évaluer l'écart entre ces droites.

La procédure suivante a été utilisée pour déterminer l'incertitude liée au coefficient d'absorption molaire pour l'iode moléculaire dans le toluène et pour l'iode moléculaire dans l'iodure de potassium.

### 2.1 Incertitude sur le coefficient d'absorption molaire

#### Procédure d'évaluation de l'incertitude de la mesure de l'iode moléculaire dans le toluène

Une solution mère (SM) à environ  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l a été préparée au laboratoire. Trois opérateurs différents préparent chacun 12 solutions fille (SF) (6 pour la cuve de 1 cm et 6 pour la cuve de 10 cm). Le domaine de concentration des solutions filles a été évalué en considérant que la mesure de l'absorbance était correcte entre 0,01 UA et 3 UA et en considérant les coefficients d'absorption molaires des bandes à 309 nm et 498 nm. Les concentrations étudiées varient de  $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l à  $4 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

La masse volumique du toluène étant de 0,867 g/ml, il a été choisi de réaliser les dilutions à partir de pesées. La solution mère a été préparée par pesée de 0,0241 g d'iode moléculaire dissous dans 40,0621 g de toluène. Les différentes valeurs des coefficients d'absorption molaire sont données dans les *Annexe n°2 - Tableau 17* et *Annexe n°2 - Tableau 18*. L'écart-type relatif est de

2,33 % sur le coefficient d'absorption molaire de l'iode moléculaire dans le toluène à 309 nm et de 1,88 % sur l'absorbance à 498 nm.

Etalonnage	Cuve	[I <sub>2</sub> ] min mol/l	[I <sub>2</sub> ] max mol/l	ε (l/(mol.cm))	R <sup>2</sup>
1	1 cm	8,26E-06	4,04E-04	8101,1	0,9999
2	1 cm	8,27E-06	4,02E-04	7746,5	0,9994
3	1 cm	8,08E-06	4,05E-04	8019,4	0,9997

Annexe n°2 - Tableau 17: Valeurs des différents coefficients d'absorption molaire déterminés suite à la réalisation de trois droites d'étalonnage de mesure d'iode moléculaire I<sub>2</sub> dans le toluène dans une cuve de 1 cm pour l'absorbance à 309 nm

Etalonnage	Cuve	[I <sub>2</sub> ] min mol/l	[I <sub>2</sub> ] max mol/l	ε (l/(mol.cm))	R <sup>2</sup>
1	10 cm	8,26409E-06	2,03998E-05	985,75	0,999
2	10 cm	6,22824E-07	2,00428E-05	962,51	0,996
3	10 cm	1,97784E-07	2,73556E-05	949,86	0,939

Annexe n°2 - Tableau 18 : Valeurs des différents coefficients d'absorption molaire déterminés suite à la réalisation de trois droites d'étalonnage de mesure d'iode moléculaire I<sub>2</sub> dans le toluène dans une cuve de 10 cm pour l'absorbance à 498 nm

#### Procédure d'évaluation de l'incertitude de la mesure des ions triiodures en phase aqueuse

Deux solutions mères (SM) à environ  $3,14 \cdot 10^{-3}$  mol/l ont été préparées au laboratoire par deux opérateurs différents. Pour chaque solution mère, trois opérateurs différents préparent chacun 6 solutions fille (SF). Le domaine de concentration des solutions filles a été évalué en considérant que la mesure de l'absorbance était correcte entre 0,01 UA et 3 UA et en considérant les coefficients d'absorption molaires des bandes à 288 nm et 352 nm. Les concentrations des solutions filles étudiées varient de  $1,7 \cdot 10^{-5}$  mol/l à  $3,14 \cdot 10^{-3}$  mol/l.

La masse volumique de l'iodure de potassium à 0,1 mol/l est de 1,011 g/ml, il a été choisi de réaliser les dilutions à partir de pesées. La solution mère a été préparée par pesée de 0,0424 g d'iode moléculaire dissous dans 53,7301 g d'iodure de potassium. Les différentes valeurs des coefficients d'absorption molaire sont données dans les Annexe n°2 - Tableau 19 et Annexe n°2 - Tableau 20. L'écart-type relatif est de 1,87 % sur le coefficient d'absorption molaire des ions triiodures dans une solution d'iodure de potassium à 0,1 mol/l à 287 nm et de 3,3 % sur l'absorbance à 352 nm.

Etalonnage	Cuve	[I <sub>2</sub> ] min mol/l	[I <sub>2</sub> ] max mol/l	ε (l/(mol.cm))	R <sup>2</sup>
1	1 cm	2,00E-06	8,00E-05	38149	0,9997
2	1 cm	3,00E-06	9,00E-05	37894	0,9998
3	1 cm	4,20E-06	1,60E-04	36685	0,9987
4	1 cm	9,00E-07	7,40E-05	36718	0,9999
5	1 cm	2,80E-06	1,40E-04	37316	0,9997
6	1 cm	8,00E-07	8,00E-05	36472	0,9997

Annexe n°2 - Tableau 19: Valeurs des différents coefficients d'absorption molaire déterminés suite à la réalisation de six droites d'étalonnage de mesure d'iode moléculaire I<sub>2</sub> dans une solution d'iodure de potassium à 0,1 mol/l pour l'absorbance à 288 nm.

Etalonnage	Cuve	[I <sub>2</sub> ] min mol/l	[I <sub>2</sub> ] max mol/l	$\epsilon$ (l/(mol.cm))	R <sup>2</sup>
1	1 cm	2,00E-06	8,00E-05	25644	0,9999
2	1 cm	3,00E-06	9,00E-05	25719	1
3	1 cm	4,20E-06	1,60E-04	24133	0,9992
4	1 cm	9,00E-07	7,40E-05	24542	0,9998
5	1 cm	2,80E-06	1,40E-04	26144	0,9930
6	1 cm	8,00E-07	8,00E-05	24460	0,9996

Annexe n°2 - Tableau 20: Valeurs des différents coefficients d'absorption molaire déterminés suite à la réalisation de six droites d'étalonnage de mesure d'iode moléculaire I<sub>2</sub> dans une solution d'iodure de potassium à 0,1 mol/l pour l'absorbance à 352 nm.

La valeur de 3,3 % d'incertitude sera considérée pour le calcul de l'incertitude maximale impliquée dans l'analyse par spectrométrie UV-visible.

## 2.2 Incertitude sur la mesure de l'absorbance

L'incertitude sur la mesure de l'absorbance a été estimée à partir de quinze mesures d'une solution de concentration connue ( $2 \cdot 10^{-5}$  mol/l) d'iode moléculaire dans le toluène. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant. L'écart-type relatif associé à ces mesures est de 0,09 % pour l'absorbance à 309 nm et de 0,21 % pour l'absorbance à 498 nm. L'incertitude sur l'absorbance est négligeable comparée à l'incertitude sur le coefficient d'absorption molaire.

Mesure n°	A à 309 nm (A.U.)	A à 498 nm (A.U.)
1	1,6651	0,20661
2	1,664	0,20836
3	1,6629	0,2084
4	1,6625	0,20811
5	1,6622	0,20825
6	1,6629	0,20827
7	1,6625	0,20785
8	1,6628	0,20796
9	1,6601	0,20777
10	1,6628	0,20797
11	1,6623	0,20795
12	1,6614	0,20798
13	1,6654	0,20797
14	1,661	0,20835
15	1,661	0,20825

Annexe n°2 - Tableau 21: Mesures de l'absorbance d'une solution d'iode moléculaire dans le toluène ( $2 \cdot 10^{-5}$  mol/l)

## 2.3 Incertitude sur la longueur de cuve

L'incertitude liée à la cuve a été considérée comme négligeable.

## 3) Incertitude liée à l'analyse

L'incertitude de l'analyse par spectrométrie UV-visible est donnée par la relation (40) et vaut 3,31 %.

$$u_{C_a} = \sqrt{u_{cuve}^2 + u_{coefficient\_absorption}^2 + u_{absorbance}^2} \quad (27)$$

➤ Incertitude de type composée et incertitude élargie

Après avoir calculé la contribution de chaque composante, l'incertitude composée associée à la détermination du nombre de moles est calculée par l'équation (41) et vaut 3,31 %.

$$u(c) = \sqrt{\frac{u_{n_i}^2}{n_i^2}} = \sqrt{\frac{u_{C_a}^2}{C_a^2} + \frac{u_{V_{solution}}^2}{V_{solution}^2}} \quad (28)$$

$$\frac{u_{n_i}^2}{n_i^2} = 1,09 \cdot 10^{-3} + 2,14 \cdot 10^{-08} = 1,09 \cdot 10^{-3} \quad (29)$$

L'incertitude liée à la concentration mesurée par UV-visible est la plus importante et l'incertitude due à la détermination du volume de solution est négligeable. L'incertitude relative  $u_{n_i}^2/n_i^2$  est de  $1,09 \cdot 10^{-3}$ .

Pour la plupart des applications en chimie analytique une incertitude élargie  $U$  est utilisée. L'incertitude élargie définit un intervalle dans lequel on estime que la valeur du mesurande est située avec un niveau plus élevé de confiance. L'incertitude élargie relative  $U_{élargie}$  est obtenu en multipliant  $u(C)$ , l'incertitude-type composée, par un facteur d'élargissement  $k$ .

$$U_{élargie} = k \times \sqrt{\frac{u_{n_i}^2}{n_i^2}} = 2 \times \sqrt{1,09 \cdot 10^{-3}} = 0,066 \quad (30)$$

Le choix du facteur  $k$  dépend du niveau de confiance désiré. Pour un niveau de confiance de 95 %,  $k$  est égal à 2 [22]. L'incertitude élargie exprimée en % sur la détermination du nombre de moles est de 6,6 %.

## B.9 EVALUATION DES INCERTITUDES SUR LES GRANDEURS

### Incertitudes sur le nombre de moles d'élément injecté à haute température : méthode $N_{\text{pesée}}$

La quantité de moles d'élément injecté dans le banc à haute température a été déterminée par perte de masse du creuset et lavage ICP-MS du berceau  $n_{\text{pesée}}$  et exprimée par l'équation (44).

$$n_{\text{pesée}} = \frac{m_{\text{pré}} - m_{\text{post}}}{M} - n_{\text{berceau}} \quad (31)$$

$$n_{\text{pesée}} = n_{\text{pré}} - n_{\text{post}} - n_{\text{berceau}} \quad (32)$$

$n_{\text{pesée}}$  le nombre de mole en élément calculé dans la zone haute température par perte de masse des creusets,

$m_{\text{pré}}$  et  $n_{\text{pré}}$  la masse et le nombre de mole de la poudre avant l'essai,

$m_{\text{post}}$  et  $n_{\text{post}}$  la masse et le nombre de mole de la poudre après l'essai,

$M$  la masse molaire de l'élément,

$n_{\text{berceau}}$  le nombre de mole en élément déposé sur la nacelle,

Les incertitudes sur la masse molaire  $M$  n'ont pas été considérées. Les quantités  $n_{\text{pré}}$  et  $n_{\text{post}}$  sont obtenues par pesée alors que la quantité  $n_{\text{berceau}}$  est obtenue par lixiviation du berceau. Les quantités en césium, iode, molybdène et bore injectées dans la zone haute température ont donc été déterminées selon l'équation (46).

$$\frac{u_{n_{\text{pesée}}}^2}{n_{\text{pesée}}^2} = \frac{u_{n_{\text{pré}}}^2 + u_{n_{\text{post}}}^2 + u_{n_{\text{nacelle}}}^2}{(n_{\text{pré}} - n_{\text{post}} - n_{\text{berceau}})^2} \quad (33)$$

Trois lavages sont en général appliqués à la détermination de  $n_{\text{berceau}}$ . Ces lavages ont pour objectif de confirmer qu'il ne reste plus d'élément sur le berceau. De manière générale, le premier lavage permet de récupérer la majorité de la quantité en élément, les quantités des lavages suivants étant bien inférieures. Par conséquent, l'incertitude ne sera calculée que sur le premier lavage. C'est le terme  $n_{\text{berceau}}$  qui contribue majoritairement à l'incertitude qui a été évaluée à 7,6 %.

### Incertitudes sur le nombre de moles d'élément injecté à haute température : méthode $N_{\text{lixiviation}}$

La méthode  $N_{\text{lixiviation}}$  correspond à la somme des différentes quantités d'iode, de césium, molybdène et de bore obtenues par lixiviation de toutes les zones du banc situées en aval de la zone haute température. La détermination de la quantité  $n_{\text{lixiviation}}$  d'un élément est définie par l'équation suivante.

$$n_{\text{lixiviation}} = n_{\text{tube}} + n_{\text{bride}} + n_{\text{métal}} + n_{\text{nourrice}} + n_{L0} + n_{L1} + n_{L2} + n_{L3} + n_{L4}$$

Avec :

$n_{lixiviation}$  le nombre de mole en élément calculé dans la zone haute température par lixiviation,

$n_{tube}$  le nombre de mole en élément déterminé dans le tube,

$n_{bride}$  le nombre de mole en élément déterminé dans la bride,

$n_{métal}$  le nombre de mole en élément déterminé dans la partie métallique située après la bride,

$n_{nourrice}$  le nombre de mole en élément déterminé dans la nourrice de distribution,

$n_{L0}$  le nombre de mole en élément déterminé dans la ligne L0,

$n_{L1}$  le nombre de mole en élément déterminé dans la ligne L1,

$n_{L2}$  le nombre de mole en élément déterminé dans la ligne L2,

$n_{L3}$  le nombre de mole en élément déterminé dans la ligne L3,

$n_{L4}$  le nombre de mole en élément déterminé dans la ligne L4,

Lorsque la loi de propagation des incertitudes est appliquée et étant donné que les grandeurs d'entrée sont indépendantes et le modèle linéaire, l'établissement de l'incertitude relative composée sur  $n_{lixiviation}$  s'écrit :

$$\frac{u_{n_{lixiviation}}^2}{n_{lixiviation}^2} = \frac{u_{n_{tube}}^2 + u_{n_{bride}}^2 + u_{n_{métal}}^2 + u_{n_{nourrice}}^2 + u_{n_{L0}}^2 + u_{n_{L1}}^2 + u_{n_{L2}}^2 + u_{n_{L3}}^2 + u_{n_{L4}}^2}{\left(n_{tube} + n_{bride} + n_{métal} + n_{nourrice} + n_{L0} + n_{L1} + n_{L2} + n_{L3} + n_{L4}\right)^2}$$

L'incertitude sera donc calculée pour chaque essai. Pour l'ensemble des essais réalisés, l'incertitude varie entre 6 % et 10 %.



## C ANNEXES N° 3

### C.1 REPARTITION DES ELEMENTS DANS LE BANC DETERMINEE APRES LIXIVIATION

Essai Mo-1	nI (mol)	% I	nCs (mol)	% Cs	nMo (mol)	% Mo	Mo/Cs	Cs/I
Nacelle	6,03E-05	7,35	4,60E-05	5,64	1,65E-07	0,54	0,00	0,76
Tube	2,92E-04	<b>35,63</b>	3,80E-04	<b>46,58</b>	1,40E-05	<b>45,76</b>	0,04	1,30
Bride de sortie	4,34E-05	5,29	3,26E-05	4,00	2,12E-06	6,93	0,06	0,75
Nourrice en PFA + Partie métallique après tube	1,15E-05	1,40	4,92E-06	0,60	4,55E-07	1,49	0,09	0,43
Ligne by-pass (46')	1,89E-04	<b>22,98</b>	1,68E-04	<b>20,58</b>	6,54E-06	<b>21,42</b>	0,04	0,89
Ligne L1 (2*10')	6,19E-05	7,55	4,87E-05	5,97	1,96E-06	6,42	0,04	0,79
Ligne L2 (15')	6,99E-05	8,52	6,12E-05	7,50	2,90E-06	9,50	0,05	0,88
Ligne L3 (15')	5,58E-05	6,80	4,95E-05	6,07	2,11E-06	6,90	0,04	0,89
Ligne L4 (10')	3,68E-05	4,48	2,49E-05	3,05	3,18E-07	1,04	0,01	0,68
Total recueilli dans le banc	8,21E-04		8,16E-04		3,06E-05			
Total injecté déterminé par perte de masse des creusets	1,03E-03		1,03E-03		3,06E-05			
Bilan de matière	<b>79,40</b>		<b>78,91</b>		<b>100,00</b>			

Annexe n° 3 - Tableau 1: Bilan de matière pour l'essai Mo-1

Essai Mo-2	nl (mol)	% I	nCs (mol)	% Cs	nMo (mol)	% Mo	Mo/Cs	Cs/I
Nacelle	1,41E-06	0,03	1,87E-06	0,04	2,62E-06	0,05	1,40	1,33
Tube	9,76E-04	<b>18,13</b>	1,34E-03	<b>30,62</b>	1,61E-03	<b>31,78</b>	1,20	1,37
Bride de sortie	4,58E-05	0,85	2,82E-05	0,65	5,88E-05	1,16	2,09	0,62
Partie métallique après tube	7,10E-06	0,13	3,42E-06	0,08	1,10E-05	0,22	3,20	0,48
Nourrice en PFA	1,43E-05	0,27	8,95E-06	0,21	2,64E-05	0,52	2,95	0,63
Ligne by-pass (49')	2,40E-03	<b>44,55</b>	1,42E-03	<b>32,46</b>	3,06E-03	<b>60,43</b>	2,16	0,59
Ligne L1 (2*10')	9,57E-04	17,77	7,33E-04	<b>16,81</b>	1,61E-04	3,18	0,22	0,77
Ligne L2 (15')	4,50E-04	8,36	3,73E-04	8,55	5,51E-05	1,09	0,15	0,83
Ligne L3 (15')	3,41E-04	6,34	3,03E-04	6,94	5,67E-05	1,12	0,19	0,89
Ligne L4 (10')	1,92E-04	3,57	1,59E-04	3,65	2,32E-05	0,46	0,15	0,83
Total recueilli dans le banc	5,38E-03		4,36E-03		5,06E-03			
Total injecté déterminé par perte de masse des creusets	6,02E-03		6,02E-03		6,30E-03			
Bilan de matière	<b>89,42</b>		<b>72,47</b>		<b>80,40</b>			

Annexe n° 3 - Tableau 2: Bilan de matière pour l'essai Mo-2

Essai Mo-3	nl (mol)	% I	nCs (mol)	% Cs	nMo (mol)	% Mo	Mo/Cs	Cs/I
Nacelle	9,66E-06	0,39	3,30E-05	1,688	4,94E-05	1,09	1,49	3,42
Tube	1,94E-04	7,829	7,97E-04	40,7	1,78E-03	39,3	2,24	4,10
Bride de sortie	6,89E-05	2,78	4,15E-05	2,118	9,12E-05	2,014	2,20	0,60
Partie métallique après tube	1,92E-04	7,757	1,23E-05	0,628	1,41E-05	0,312	1,15	0,06
Nourrice en PFA	2,83E-05	1,141	1,32E-05	0,677	1,04E-05	0,23	0,79	0,47
Ligne by-pass (36')	7,91E-04	31,9	5,12E-04	26,2	2,02E-03	44,7	3,95	0,65
Ligne L1 (2*10')	5,18E-04	20,9	2,59E-04	13,2	3,70E-04	8,175	1,43	0,50
Ligne L2 (15')	2,35E-04	9,477	4,85E-05	2,476	4,87E-05	1,076	1,01	0,21
Ligne L3 (15')	2,02E-04	8,15	2,31E-05	1,182	1,21E-05	0,268	0,52	0,11
Ligne L4 (10')	2,40E-04	9,68	2,18E-04	11,14	1,28E-04	2,825	0,59	0,91
Total recueilli dans le banc	2,48E-03		1,96E-03		4,53E-03			
Total injecté déterminé par perte de masse des creusets	2,61E-03		2,61E-03		5,44E-03			
Bilan de matière	<b>94,87</b>		<b>74,89</b>		<b>83,20</b>			

Annexe n° 3 - Tableau 3: Bilan de matière pour l'essai Mo-3

Essai Mo-4	nI (mol)	% I	nCs (mol)	% Cs	nMo (mol)	% Mo	Mo/Cs	Cs/I
Nacelle	5,37E-05	3,13	5,69E-05	3,58	4,00E-05	0,73	0,70	1,06
Tube	7,78E-05	4,54	6,62E-04	41,71	3,03E-03	54,89	4,57	8,51
Bride de sortie	5,15E-06	0,30	2,14E-05	1,35	1,07E-04	1,93	4,98	4,15
Partie métallique après tube	7,63E-05	4,45	8,56E-06	0,54	1,94E-05	0,35	2,27	0,11
Nourrice en PFA	1,21E-05	0,70	1,07E-05	0,67	1,45E-05	0,26	1,36	0,89
Ligne by-pass (45')	5,80E-04	33,80	3,36E-04	21,15	1,54E-03	28,02	4,60	0,58
Ligne L1 (2*10')	2,60E-04	15,14	1,37E-04	8,62	2,44E-04	4,42	1,78	0,53
Ligne L2 (15')	2,32E-04	13,50	1,33E-04	8,41	2,59E-04	4,70	1,94	0,58
Ligne L3 (15')	2,41E-04	14,02	1,44E-04	9,07	1,96E-04	3,56	1,36	0,60
Ligne L4 (10')	1,79E-04	10,43	7,77E-05	4,89	6,29E-05	1,14	0,81	0,43
Total recueilli dans le banc	1,72E-03		1,59E-03		5,51E-03			
Total injecté déterminé par perte de masse des creusets	1,64E-03		1,64E-03		5,68E-03			
Bilan de matière	104,52		96,70		97,03			

Annexe n° 3 - Tableau 4 : Bilan de matière pour l'essai Mo-4

Essai Mo-5	nI (mol)	% I	nCs (mol)	% Cs	nMo (mol)	% Mo	Mo/Cs	Cs/I
Nacelle	2,51E-04	<b>23,02</b>	2,79E-04	<b>27,77</b>	5,36E-05	1,22	0,19	1,11
Tube	9,66E-05	8,84	2,80E-04	<b>27,85</b>	1,86E-03	<b>42,14</b>	6,63	2,90
Bride de sortie	4,00E-06	0,37	1,15E-05	1,15	7,74E-05	1,75	6,71	2,88
Partie métallique après tube	1,72E-06	0,16	1,63E-06	0,16	1,04E-05	0,23	6,37	0,95
"Nourrice" en PFA	0,00E+00	0,00	8,49E-06	0,84	4,69E-05	1,06	5,52	_
Ligne by-pass (45')	2,77E-04	<b>25,36</b>	1,34E-04	<b>13,29</b>	1,22E-03	<b>27,60</b>	9,10	0,48
Ligne L1 (2*10')	1,55E-04	14,19	1,01E-04	10,00	4,17E-04	9,46	4,15	0,65
Ligne L2 (15')	7,65E-05	7,01	4,05E-05	4,03	1,87E-04	4,24	4,61	0,53
Ligne L3 (15')	1,08E-04	9,90	4,64E-05	4,61	1,45E-04	3,29	3,13	0,43
Ligne L4 (15')	1,22E-04	<b>11,16</b>	1,04E-04	10,30	3,97E-04	9,00	3,83	0,85
Total recueilli dans le banc	1,09E-03		1,01E-03		4,41E-03			
Total injecté déterminé par perte de masse des creusets	1,02E-03		1,02E-03		4,61E-03			
Bilan de matière	<b>107,38</b>		<b>98,92</b>		<b>95,58</b>			

Annexe n° 3 - Tableau 5 : Bilan de matière pour l'essai Mo-5

Essai Csl	nl (mol)	% I	nCs (mol)	% Cs	Cs/I
Nacelle	4,23E-05	3,01	4,33E-05	3,37	1,02
Tube	5,88E-04	<b>41,89</b>	5,67E-04	<b>44,09</b>	0,96
Bride de sortie	2,05E-05	1,46	1,80E-05	1,40	0,88
Partie métallique après tube	5,88E-06	0,42	4,44E-06	0,35	0,75
Nourrice en PFA	5,65E-06	0,40	4,74E-06	0,37	0,84
Ligne by-pass (46')	2,94E-04	<b>20,93</b>	2,54E-04	<b>19,80</b>	0,87
Ligne L1 (2*10')	1,43E-04	10,16	1,31E-04	10,17	0,92
Ligne L2 (15')	9,61E-05	6,85	8,31E-05	6,46	0,86
Ligne L3 (15')	1,23E-04	8,77	1,07E-04	8,31	0,87
Ligne L4 (15')	8,55E-05	6,09	7,31E-05	5,69	0,85
Total recueilli dans le banc	1,40E-03		1,28E-03		
Total injecté déterminé par perte de masse des creusets	2,01E-03		2,01E-03		
Bilan de matière	<b>69,65</b>		<b>63,79</b>		

Annexe n° 3 - Tableau 6: Bilan de matière pour l'essai de vaporisation de Csl

## C.2 REPARTITION DES ELEMENTS SUR LES DIFFERENTES PARTIES DES LIGNES DE PRELEVEMENT

Mo-1		Iode		Césium		Molybdène		Mo/Cs	Cs/l
		mol	%	mol	%	mol	%		
Ligne by pass	Tubulure	8,84E-06	4,69%	3,58E-05	21,35%	1,10E-06	16,81%	0,03	4,05
	Bulleur amont	1,76E-04	93,05%	1,29E-04	76,70%	5,44E-06	83,19%	0,04	0,73
	Bulleur aval	4,26E-06	2,26%	3,26E-06	1,95%	0,00E+00	0,00%	~ 0	0,77
Ligne 1	Tubulure	8,08E-06	13,04%	1,14E-05	23,40%	0,00E+00	0,00%	~ 0	1,41
	Bulleur amont	4,82E-05	77,74%	3,30E-05	67,77%	1,72E-06	87,62%	0,05	0,69
	Bulleur aval (fritté)	5,71E-06	9,22%	4,30E-06	8,83%	2,43E-07	12,38%	0,06	0,75
Ligne 2	Tubulure + porte filtre	3,88E-07	0,55%	5,82E-08	0,10%	0,00E+00	0,00%	~ 0	0,15
	Filtre amont	6,43E-05	92,00%	6,11E-05	99,90%	2,90E-06	100,00%	0,05	0,95
	Bulleur amont (fritté)	5,20E-06	7,45%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
	Bulleur aval	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
Ligne 3	Tubulure + porte filtre	9,71E-07	1,74%	5,41E-06	10,93%	0,00E+00	0,00%	~ 0	5,57
	Filtre amont	4,70E-05	84,27%	4,41E-05	89,07%	2,11E-06	100,00%	0,05	0,94
	Bulleur amont	7,80E-06	13,98%	0,00E+00	0,00%	0	0,00%	~ 0	~ 0
	Bulleur aval	8,51E-09	0,02%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
Ligne 4	Tubulure + porte filtre	3,17E-06	8,61%	3,03E-06	12,18%	1,28E-07	40,11%	0,04	0,96
	Filtre aval	6,30E-06	17,14%	4,63E-06	18,59%	1,90E-07	59,89%	0,04	0,73
	Bulleur amont	2,59E-05	70,37%	1,58E-05	63,45%	0,00E+00	0,00%	~ 0	0,61
	Bulleur aval	1,42E-06	3,87%	1,44E-06	5,77%	0,00E+00	0,00%	~ 0	1,01

Annexe n° 3 - Tableau 7 : Répartition des éléments I, Cs et Mo sur les différentes parties des lignes pour l'essai Mo-1,

Mo-2		Iode		Césium		Molybdène		Mo/Cs	Cs/I
		mol	%	mol	%	mol	%		
Ligne by pass	Tubulure + porte filtre	3,50E-05	1,46%	1,18E-04	8,33%	2,95E-04	9,66%	2,50	3,36
	Filtre aval	6,68E-05	2,75%	7,10E-05	5,02%	1,08E-04	3,52%	1,51	1,06
	Bulleur amont	2,24E-03	95,64%	1,14E-03	80,16%	2,49E-03	81,34%	2,19	0,51
	Bulleur aval	6,12E-05	1,95%	9,21E-05	6,50%	1,68E-04	5,49%	1,82	1,50
Ligne 1	Tubulure + porte filtre	8,68E-05	9,08%	5,13E-05	6,99%	4,54E-05	28,24%	0,89	0,59
	Filtre aval	1,31E-07	0,01%	1,02E-07	0,01%	1,30E-07	0,08%	1,27	0,78
	Bulleur amont	8,08E-04	84,45%	6,17E-04	84,19%	1,05E-04	65,14%	0,17	0,76
	Bulleur aval (fritté)	6,18E-05	6,46%	6,46E-05	8,80%	1,05E-05	6,54%	0,16	1,04
Ligne 2	Tubulure + porte filtre	2,27E-05	5,05%	1,20E-05	3,22%	1,30E-06	2,36%	0,11	0,53
	Filtre amont	3,35E-04	74,41%	3,61E-04	96,78%	5,38E-05	97,64%	0,15	1,08
	Tubulure entre Filtre et bulleur tête	0,00E+00	0,00%	0	0,00%	0	0,00%	~ 0	~ 0
	Bulleur amont (fritté)	9,24E-05	20,53%	0	0,00%	0	0,00%	~ 0	~ 0
	Bulleur aval	6,41E-08	0,01%	0	0,00%	0	0,00%	~ 0	~ 0
Ligne 3	Tubulure + porte filtre	4,44E-05	13,00%	3,03E-05	9,99%	1,49E-05	26,29%	0,49	0,68
	Filtre amont	2,56E-04	74,93%	2,73E-04	90,01%	4,18E-05	73,71%	0,15	1,07
	Tubulure entre Filtre et bulleur tête	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	0	0,00%	~ 0	~ 0
	Bulleur amont	4,12E-05	12,07%	0,00E+00	0,00%	0	0,00%	~ 0	~ 0
	Bulleur aval	2,18E-08	0,01%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
Ligne 4	Tubulure + porte filtre	2,54E-05	13,20%	2,73E-05	17,15%	8,73E-06	37,61%	0,32	1,08
	Filtre aval	3,17E-05	16,46%	3,04E-05	19,14%	5,12E-06	22,06%	0,17	0,96
	Bulleur amont	1,27E-04	66,01%	9,38E-05	58,96%	8,27E-06	35,63%	0,09	0,74
	Bulleur aval	8,33E-06	4,33%	7,55E-06	4,75%	1,09E-06	4,70%	0,14	0,91

Annexe n° 3 - Tableau 8: Répartition des éléments I, Cs et Mo sur les différentes parties des lignes pour l'essai Mo-2



Mo-3		Iode		Césium		Molybdène		Mo/Cs	Cs/I
		mol	%	mol	%	mol	%		
Ligne by pass	Tubulure + porte filtre	3,65E-05	4,61%	9,90E-06	1,93%	4,27E-05	2,11%	4,31	0,27
	Filtre aval	7,11E-06	0,90%	1,48E-05	2,89%	1,43E-04	7,06%	9,63	2,08
	Bulleur amont	7,39E-04	93,45%	4,59E-04	89,66%	1,78E-03	88,09%	3,88	0,62
	Bulleur aval	8,22E-06	1,04%	2,83E-05	5,52%	5,54E-05	2,74%	1,96	3,44
Ligne 1	Tubulure + porte filtre	2,59E-05	4,99%	1,15E-05	4,43%	1,34E-05	3,61%	1,17	0,44
	Filtre aval	9,25E-08	0,02%	1,38E-07	0,05%	2,61E-07	0,07%	1,90	1,49
	Bulleur amont	4,74E-04	91,42%	2,11E-04	81,52%	3,16E-04	85,23%	1,50	0,45
	Bulleur aval (fritté)	1,85E-05	3,57%	3,62E-05	14,00%	4,10E-05	11,09%	1,13	1,96
Ligne 2	Tubulure + porte filtre	2,23E-05	9,50%	6,73E-06	13,88%	7,13E-06	14,62%	1,06	0,30
	Filtre amont	1,69E-05	7,20%	4,17E-05	86,12%	4,16E-05	85,38%	1,00	2,47
	Bulleur amont (fritté)	1,96E-04	83,25%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
	Bulleur aval	1,04E-07	0,04%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
Ligne 3	Tubulure + porte filtre	1,29E-05	6,40%	2,81E-06	12,16%	1,63E-06	13,44%	0,58	0,22
	Filtre amont	1,42E-05	7,02%	2,03E-05	87,84%	1,05E-05	86,56%	0,52	1,43
	Bulleur amont	1,75E-04	86,38%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
	Bulleur aval	4,05E-07	0,20%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
Ligne 4	Tubulure + porte filtre	1,17E-05	4,86%	1,12E-05	5,16%	5,12E-06	4,00%	0,46	0,96
	Filtre aval	2,33E-05	9,72%	2,97E-05	13,63%	1,38E-05	10,78%	0,46	1,27
	Bulleur amont	2,01E-04	83,91%	1,76E-04	80,69%	1,08E-04	84,54%	0,61	0,87
	Bulleur aval	3,61E-06	1,51%	1,14E-06	0,52%	8,72E-07	0,68%	0,77	0,31

Annexe n° 3 - Tableau 9 : Répartition des éléments I, Cs et Mo sur les différentes parties des lignes pour l'essai Mo-3

Mo-4		Iode		Césium		Molybdène		Mo/Cs	Cs/I
		mol	%	mol	%	mol	%		
Ligne by pass	Tubulure + porte filtre	5,83E-06	0,53%	2,78E-05	8,27%	2,36E-06	0,15%	0,09	4,76
	Filtre aval	4,68E-05	4,24%	6,92E-05	20,60%	2,03E-04	13,15%	2,94	1,48
	Bulleur amont	5,26E-04	47,62%	2,29E-04	68,25%	1,28E-03	82,65%	5,57	0,44
	Bulleur aval	5,26E-04	47,62%	9,70E-06	2,89%	6,25E-05	4,04%	6,44	0,02
Ligne 1	Tubulure + porte filtre	1,32E-05	5,10%	9,25E-06	6,76%	1,66E-05	6,82%	1,80	0,70
	Filtre aval	9,16E-08	0,04%	2,16E-07	0,16%	3,88E-07	0,16%	1,80	2,36
	Bulleur amont	2,40E-04	92,52%	1,02E-04	74,46%	1,79E-04	73,26%	1,75	0,42
	Bulleur aval (fritté)	6,11E-06	2,35%	2,55E-05	18,62%	4,81E-05	19,75%	1,89	4,17
Ligne 2	Tubulure + porte filtre	1,14E-05	4,94%	1,55E-06	1,16%	2,63E-06	1,02%	1,70	0,14
	Filtre amont	3,41E-05	14,72%	1,32E-04	98,84%	2,56E-04	98,98%	1,94	3,87
	Tubulure entre Filtre et bulleur tête	2,82E-08	0,01%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
	Bulleur amont (fritté)	1,86E-04	80,31%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
	Bulleur aval	4,94E-08	0,02%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
Ligne 3	Tubulure + porte filtre	4,21E-05	17,52%	5,24E-06	3,65%	1,54E-06	0,79%	0,29	0,12
	Filtre amont	6,18E-05	25,68%	1,38E-04	96,33%	1,93E-04	99,21%	1,39	2,24
	Tubulure entre Filtre et bulleur tête	1,04E-06	0,43%	3,21E-08	0,02%	0,00E+00	0,00%	~ 0	0,03
	Bulleur amont	1,35E-04	56,31%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
	Bulleur aval	1,60E-07	0,07%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
Ligne 4	Tubulure + porte filtre	1,20E-06	0,67%	1,25E-05	16,10%	8,55E-06	13,59%	0,68	10,43
	Filtre aval	5,48E-06	3,06%	1,10E-05	14,10%	1,18E-05	18,76%	1,08	2,00
	Bulleur amont	1,69E-04	94,48%	5,14E-05	66,20%	4,02E-05	63,86%	0,78	0,30
	Bulleur aval	3,19E-06	1,78%	2,79E-06	3,60%	2,39E-06	3,79%	0,85	0,88

Annexe n° 3 - Tableau 10: Répartition des éléments I, Cs et Mo sur les différentes parties des lignes pour l'essai Mo-4

Mo-5		Iode		Césium		Molybdène		Mo/Cs	Cs/I
		mol	%	mol	%	mol	%		
Ligne by pass	Tubulure + porte filtre	1,32E-06	0,48%	5,55E-06	4,15%	3,35E-05	2,75%	6,04	4,19
	Filtre aval	2,77E-06	1,00%	2,61E-05	19,03%	1,76E-04	14,38%	6,74	9,43
	Bulleur amont	2,72E-04	98,36%	1,00E-04	76,02%	9,90E-04	82,54%	9,86	0,37
	Bulleur aval	4,60E-07	0,17%	1,69E-06	0,77%	1,80E-05	1,15%	10,63	3,68
Ligne 1	Tubulure + porte filtre	1,29E-06	0,83%	4,98E-06	4,95%	2,21E-05	5,28%	4,43	3,86
	Filtre aval	9,93E-09	0,01%	4,75E-08	0,05%	2,53E-07	0,06%	5,32	0,00
	Bulleur amont	1,54E-04	99,03%	8,77E-05	87,18%	3,62E-04	86,75%	4,13	431,21
	Bulleur aval (fritté)	2,03E-07	0,13%	7,87E-06	7,82%	3,30E-05	7,90%	4,19	0,68
Ligne 2	Tubulure + porte filtre	1,16E-05	15,20%	1,26E-06	3,11%	5,63E-06	3,01%	4,47	0,11
	Filtre amont	1,27E-06	1,66%	3,93E-05	96,89%	1,81E-04	96,99%	4,61	31,01
	Tubulure entre Filtre et bulleur tête	1,47E-07	0,19%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
	Bulleur amont (fritté)	6,32E-05	82,65%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
	Bulleur aval	2,38E-07	0,31%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
Ligne 3	Tubulure + porte filtre	1,93E-05	17,82%	1,39E-06	2,99%	5,56E-06	3,83%	4,01	0,07
	Filtre amont	1,35E-06	1,25%	4,50E-05	97,01%	1,40E-04	96,17%	3,11	33,24
	Tubulure entre Filtre et bulleur tête	3,28E-07	0,30%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
	Bulleur amont	8,71E-05	80,60%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
	Bulleur aval	1,88E-08	0,02%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	~ 0	~ 0
Ligne 4	Tubulure + porte filtre	5,07E-07	0,42%	4,00E-06	3,86%	1,16E-05	2,91%	2,89	7,89
	Filtre aval	2,02E-07	0,17%	4,57E-06	4,41%	1,47E-05	3,71%	3,22	22,67
	Bulleur amont	1,16E-04	95,23%	2,34E-05	22,53%	7,54E-05	18,99%	3,23	0,20
	Bulleur aval	5,11E-06	4,19%	7,17E-05	69,20%	2,95E-04	74,39%	4,12	14,04

Annexe n° 3 - Tableau 11 : Répartition des éléments I, Cs et Mo sur les différentes parties des lignes pour l'essai Mo-5

Csl		Iode		Césium		Cs/I
		mol	%	mol	%	
Ligne by pass	Tubulure + porte filtre	1,19E-05	4,05%	1,15E-05	4,53%	0,97
	Filtre aval	5,42E-05	18,46%	4,05E-05	15,93%	0,75
	Bulleur amont	2,25E-04	76,51%	2,00E-04	78,60%	0,89
	Bulleur aval	2,86E-06	0,97%	2,41E-06	0,95%	0,85
Ligne 1	Tubulure + porte filtre	6,54E-06	4,58%	5,30E-06	4,06%	0,81
	Filtre aval	1,83E-07	0,13%	1,45E-07	0,11%	0,79
	Bulleur amont	1,20E-04	84,13%	1,10E-04	84,48%	0,92
	Bulleur aval (fritté)	1,59E-05	11,16%	1,48E-05	11,35%	0,93
Ligne 2	Tubulure + porte filtre	9,00E-07	0,94%	6,32E-07	0,76%	0,70
	Filtre amont	9,26E-05	96,34%	8,24E-05	99,24%	0,89
	Bulleur amont (fritté)	2,52E-06	2,62%	0,00E+00	0,00%	~ 0
	Bulleur aval	9,95E-08	0,10%	0,00E+00	0,00%	~ 0
Ligne 3	Tubulure + porte filtre	1,75E-06	1,42%	1,56E-06	1,47%	0,90
	Filtre amont	1,16E-04	94,66%	1,05E-04	98,11%	0,90
	Tubulure entre Filtre et bulleur tête	4,72E-07	0,38%	0,00E+00	0,00%	~ 0
	Bulleur amont	4,30E-06	3,49%	4,04E-07	0,38%	0,09
	Bulleur aval	5,20E-08	0,04%	4,90E-08	0,05%	0,94
Ligne 4	Tubulure + porte filtre	8,48E-06	9,92%	7,50E-06	10,27%	0,88
	Filtre aval	1,81E-05	21,17%	1,38E-05	18,88%	0,76
	Bulleur amont	5,68E-05	66,46%	4,98E-05	68,20%	0,88
	Bulleur aval	2,10E-06	2,46%	1,94E-06	2,65%	0,92

Annexe n° 3 - Tableau 12: Répartition des éléments I et Cs sur les différentes parties des lignes pour l'essai de vaporisation de Csl

### C.3 DÉBITS MOLAIRES D'ARRIVÉE DES ÉLÉMENTS

		Débit molaire normalisé à ligne by-pass			Rapport molaire	
		I	Cs	Mo	Mo/Cs	Cs/I
Csl	Ligne by-pass	1,00	1,00	—	—	0,867
	Ligne L1	1,12	1,18	—	—	0,916
	Ligne L2	1,00	1,00	—	—	0,864
	Ligne L3	1,29	1,29	—	—	0,868
	Ligne L4	0,89	0,88	—	—	0,855
Mo-1	Ligne by-pass	1,00	1,00	1,00	0,039	0,890
	Ligne L1	0,76	0,67	0,69	0,040	0,786
	Ligne L2	1,14	1,12	1,36	0,047	0,875
	Ligne L3	0,91	0,90	0,99	0,043	0,887
	Ligne L4	0,90	0,68	0,22	0,013	0,677
Mo-2	Ligne by-pass	1,00	1,00	1,00	2,160	0,591
	Ligne L1	0,98	1,27	0,13	0,219	0,767
	Ligne L2	0,61	0,86	0,06	0,148	0,829
	Ligne L3	0,46	0,70	0,06	0,187	0,888
	Ligne L4	0,39	0,55	0,04	0,146	0,827
Mo-3	Ligne by-pass	1,00	1,00	1,00	3,947	0,648
	Ligne L1	1,18	0,91	0,33	1,430	0,499
	Ligne L2	0,71	0,23	0,06	1,006	0,206
	Ligne L3	0,61	0,11	0,01	0,524	0,114
	Ligne L4	1,09	1,53	0,23	0,587	0,908
Mo-4	Ligne by-pass	1,00	1,00	1,00	4,600	0,579
	Ligne L1	1,01	0,92	0,36	1,781	0,527
	Ligne L2	1,20	1,19	0,50	1,939	0,576
	Ligne L3	1,17	1,03	0,27	1,222	0,513
	Ligne L4	1,39	1,04	0,18	0,810	0,434
Mo-5	Ligne by-pass	1,00	1,00	1,00	9,101	0,483
	Ligne L1	1,26	1,69	0,77	4,147	0,649
	Ligne L2	0,83	0,91	0,46	4,610	0,530
	Ligne L3	1,17	1,04	0,36	3,131	0,429
	Ligne L4	1,32	2,33	0,98	3,829	0,850

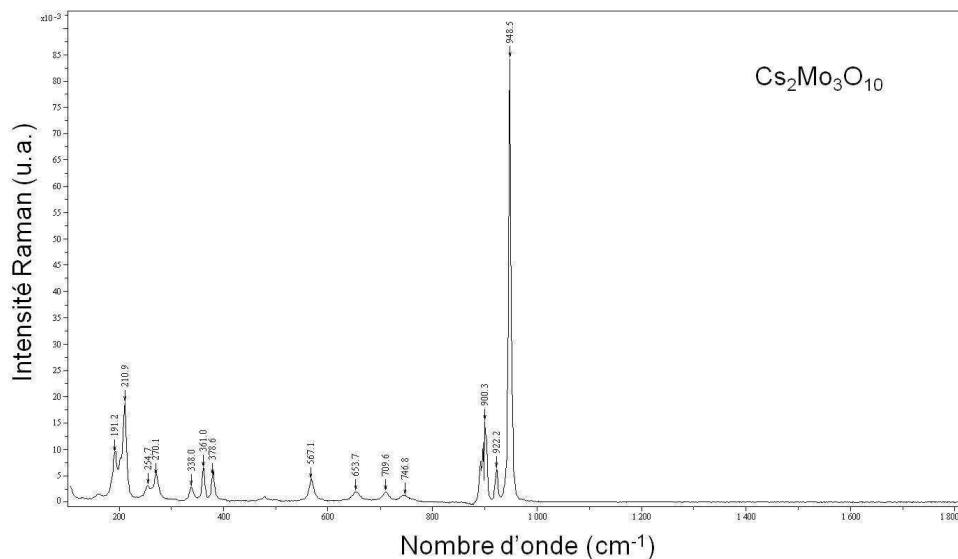
Annexe n° 3 - Tableau 13: Débits molaires d'arrivée des éléments iode, césium et molybdène dans les lignes de prélèvement normalisés au débit d'arrivée dans la ligne by-pass

## C.4 ANALYSE DES SOLUTIONS DES BULLEURS SELECTIFS

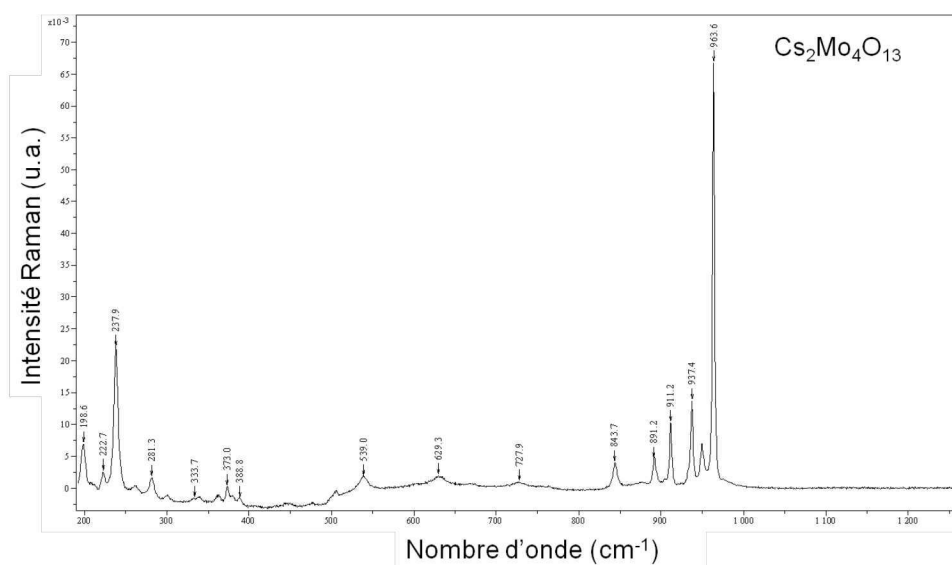
		UV-visible	UV-visible	ICP-MS
Phase analysée		phase organique	phase aqueuse	phase aqueuse
Spéciation de l'iode gazeux		I sous la forme I <sub>2</sub>	I sous la forme I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I total
Mo-5	Ligne 3	8,34E-05 mol	< LD	3,76E-06 mol
	Ligne 4	1,12E-04 mol	< LD	9,16E-06 mol
Mo-4	Ligne 3	1,31E-04 mol	5,16E-08	4,46E-06 mol
	Ligne 4	1,16E-04 mol	< LD	5,61E-05 mol
Mo-3	Ligne 3	1,74E-04 mol	< LD	1,08E-06 mol
	Ligne 4	1,05E-04 mol	< LD	1,00E-04 mol
Mo-2	Ligne 3	3,89E-05 mol	< LD	2,30E-06 mol
	Ligne 4	3,46E-05 mol	< LD	1,01E-04 mol
Mo-1	Ligne 3	7,68E-06 mol	< LD	1,30E-07 mol
	Ligne 4	4,48E-06 mol	< LD	2,28E-05 mol
Csl	Ligne 3	3,71E-06 mol	< LD	6,42E-07 mol
	Ligne 4	3,81E-06 mol	< LD	5,51E-05 mol

Annexe n° 3 - Tableau 14 : Analyses des solutions des bulleurs sélectifs par spectrométrie UV-visible et ICP-MS

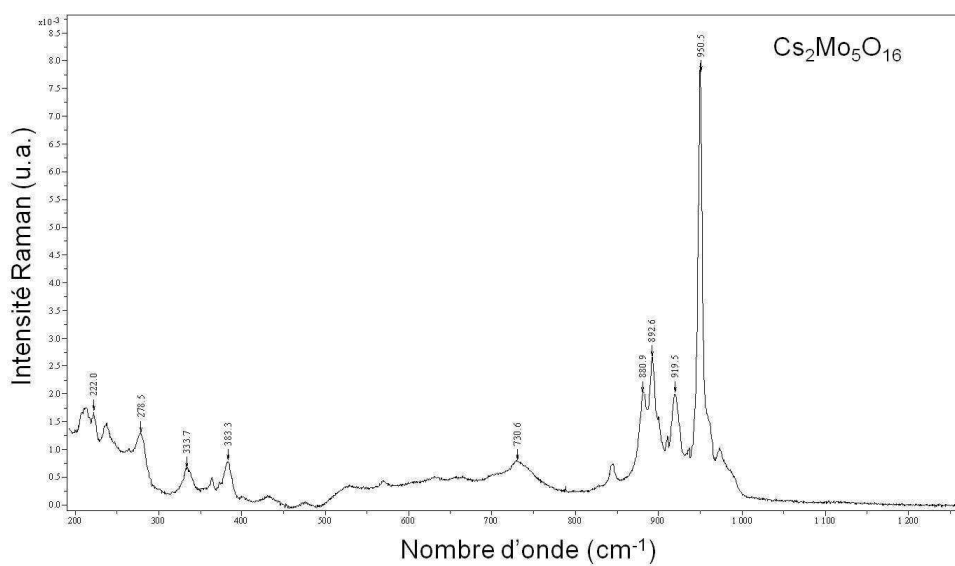
## C.5 SPECTRES RAMAN EXPERIMENTAUX



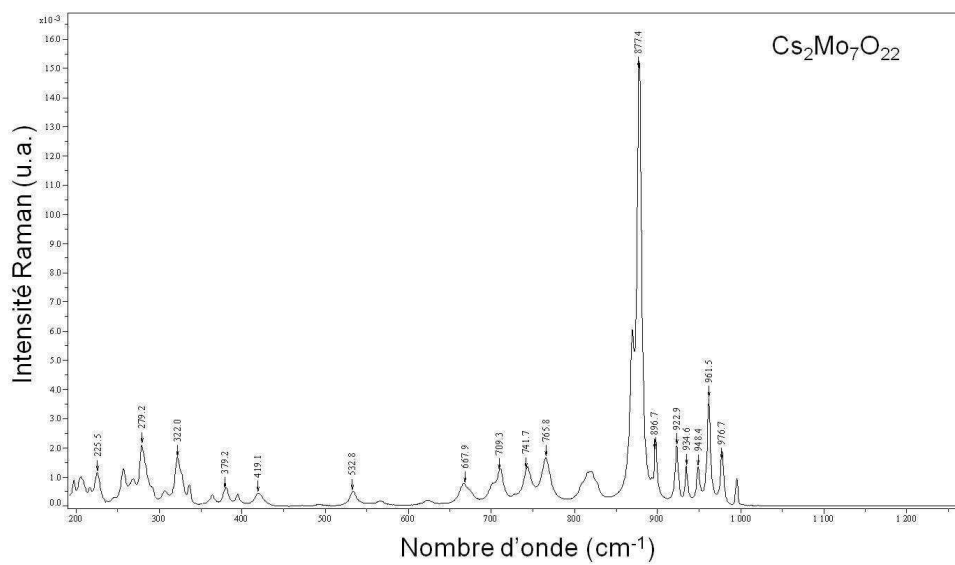
Annexe n°3 - Figure 1 : Spectre Raman expérimental de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  identifié sur la lame n°1 entre 1050 °C et 850 °C



Annexe n°3 - Figure 2 : Spectre Raman expérimental de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  identifié sur la lame n°1 entre 1050 °C et 850 °C

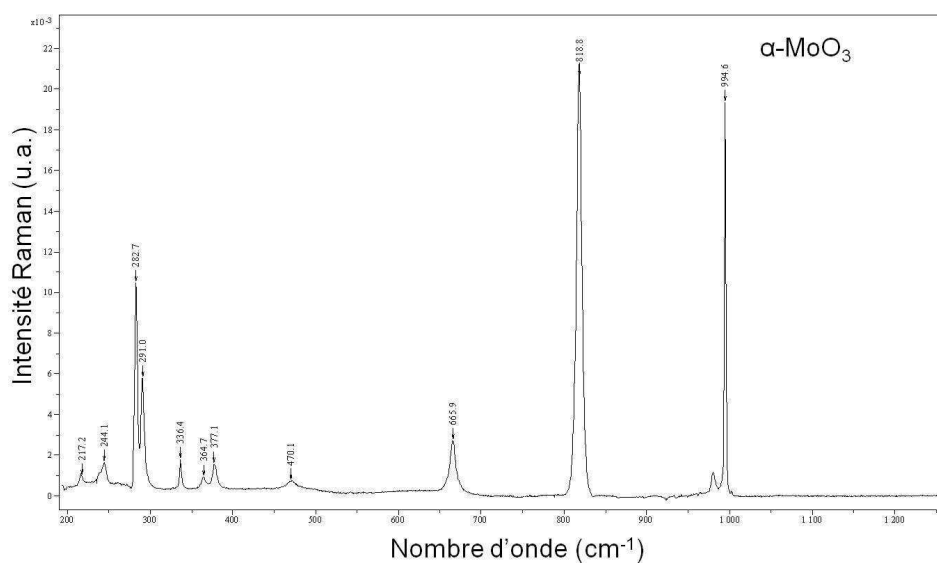


Annexe n°3 - Figure 3: Spectre Raman expérimental de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  identifié sur la lame n°2 entre  $800^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$

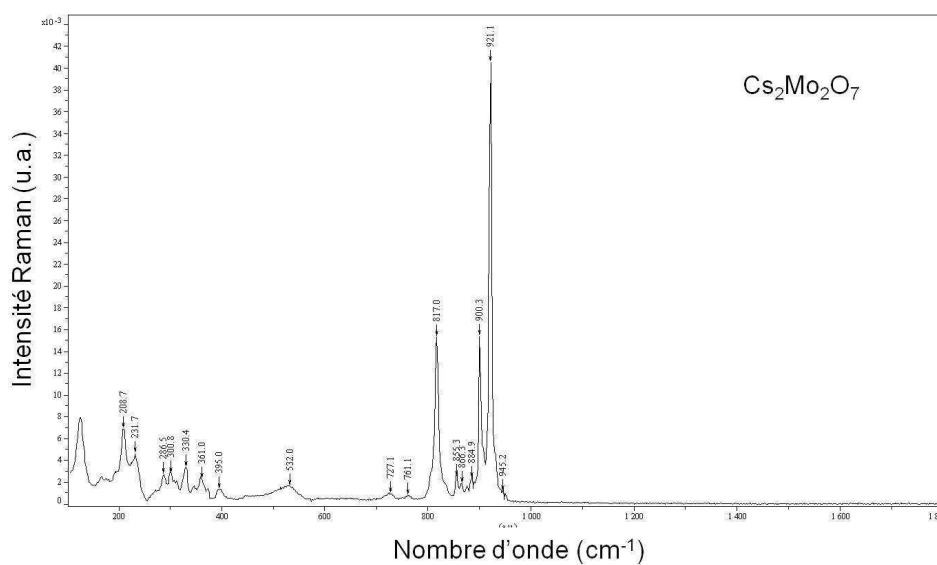


Annexe n°3 - Figure 4 : Spectre Raman expérimental de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$  identifié sur la lame n°2 entre  $800^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$

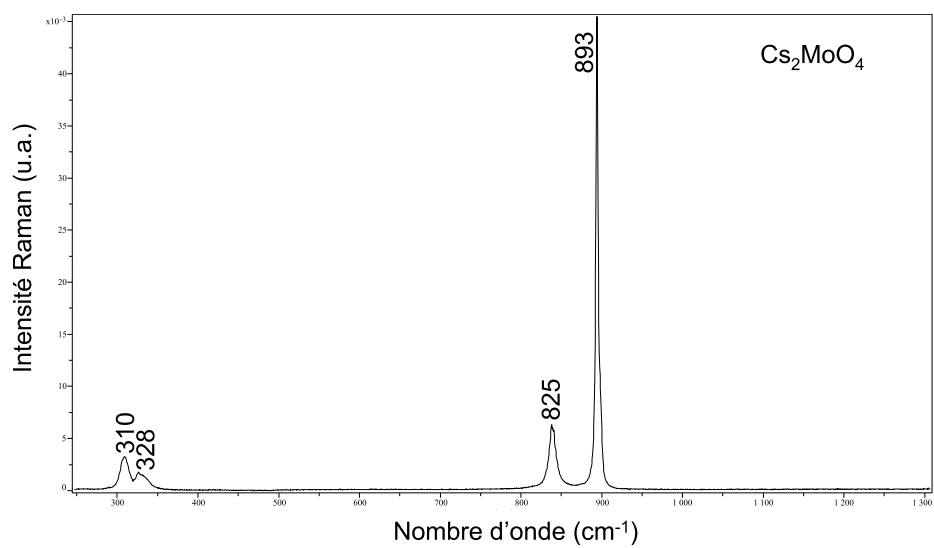




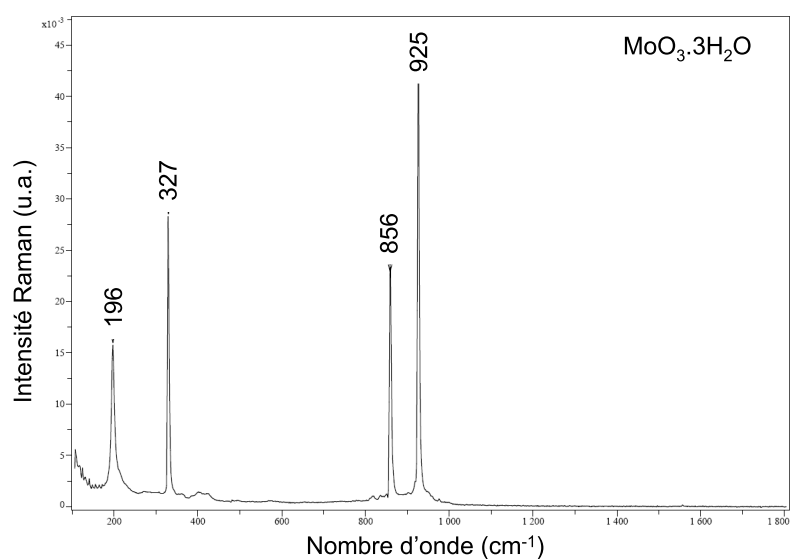
Annexe n°3 - Figure 5 : Spectre Raman expérimental de  $\alpha\text{-MoO}_3$  identifié sur la lame n°2 entre 800°C et 600°C



Annexe n°3 - Figure 6: Spectre Raman expérimental de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  identifié sur la lame n°2 entre 800°C et 600°C

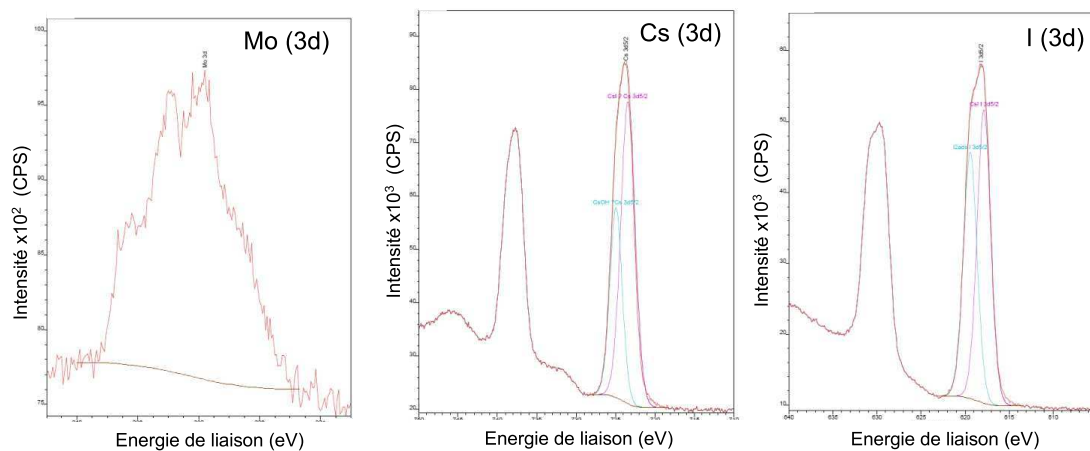


Annexe n° 3 - Figure 7 : Spectre Raman expérimental de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  identifié sur la lame n° 1 entre 1050 °C et 850 °C

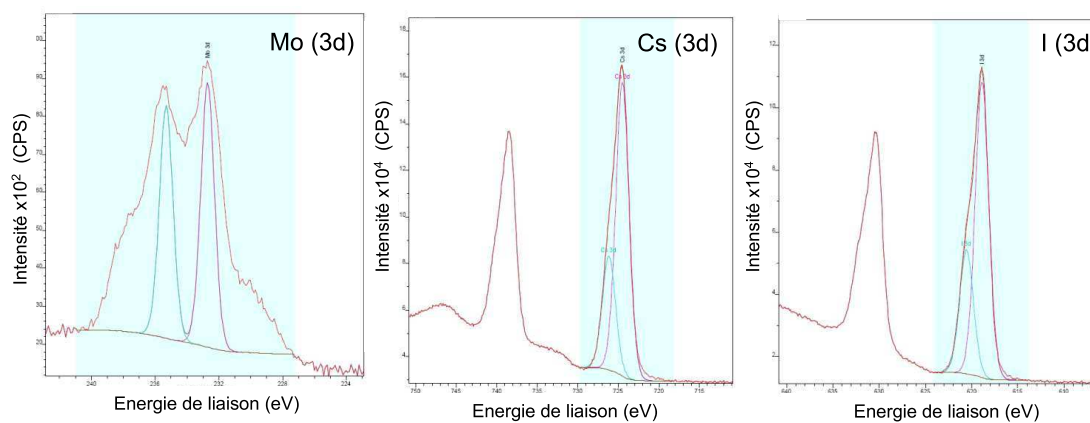


Annexe n° 3 - Figure 8 : Spectre Raman expérimental de  $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  identifié sur les filtres des lignes L2 et L3

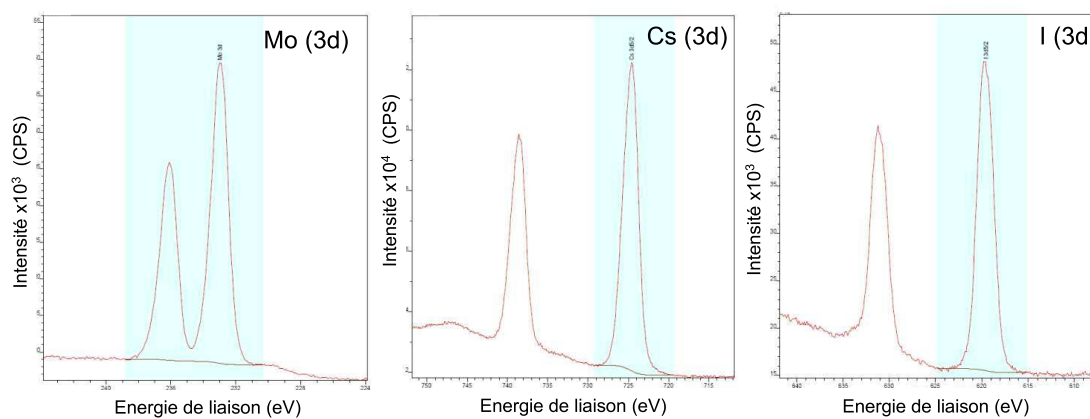
## C.6 SPECTRES XPS EXPÉRIMENTAUX



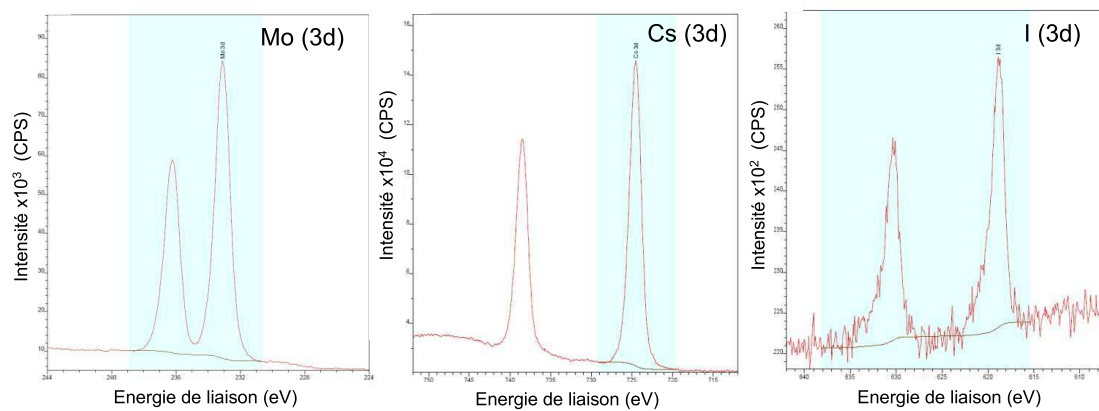
Annexe n°3 - Figure 9 : Spectres XPS issu de l'analyse du filtre de l'essai Mo-1



Annexe n°3 - Figure 10 : Spectres XPS issu de l'analyse du filtre de l'essai Mo-2



Annexe n°3 - Figure 11 : Spectres XPS issu de l'analyse du filtre de l'essai Mo-3



Annexe n° 3 - Figure 12 : Spectres XPS issu de l'analyse du filtre de l'essai Mo-4

# D ANNEXES N° 4

## D.1 SOPHAEROS STANDARD

### Modélisation des différents phénomènes modélisés

#### 1) La phase vapeur

La composition chimique de la phase gazeuse est calculée dans chaque volume de contrôle en supposant que les espèces et éléments sont à l'équilibre thermodynamique. La fonction de Gibbs du mélange gazeux est minimisée en considérant l'ensemble des produits susceptibles de se former. Ces produits sont présents dans une base de données contenant les données thermodynamiques nécessaires à la procédure de calcul, à savoir : les pressions de vapeur saturantes, les enthalpies libres des différentes phases... La spéciation chimique de la phase gazeuse peut évoluer en fonction de la température du fluide, de la composition et de la nature du gaz porteur et des concentrations des différentes espèces composant la phase gazeuse.

Outre l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique, il est admis que la composition du gaz porteur ne change pas, même s'il participe aux réactions chimiques, et que l'énergie impliquée dans les réactions chimiques est négligeable.

#### 2) La phase aérosol

Dans le module SOPHAEROS, les aérosols sont caractérisés par leur densité  $\rho$  (par défaut,  $\rho = 4500 \text{ kg/m}^3$ ), par leur conductivité thermique  $Kp$  (par défaut,  $Kp = 3,5 \text{ W/m/K}$ ) et par leur facteur de forme pour calculer les mécanismes de dépôts et l'agglomération des aérosols. Par défaut, les aérosols sont considérés comme sphériques. Deux populations d'aérosols sont prises en compte : les aérosols en suspension dans le gaz porteur et les aérosols déposés sur les parois du circuit. Chaque population est représentée par un nombre fini de classes de tailles appelé  $Nc$ . On considère par défaut que les aérosols vont se répartir sur 20 classes de taille  $i$ , dont le rayon varie entre  $1.10^{-9}$  et  $2.10^{-5}$  m.

Dans chaque volume et pour chaque classe de taille. la distribution en nombre  $f_{n,i}^\varphi$  ( $\#/m^3/\mu\text{m}$ ) et la distribution en masse  $f_{m,i}^\varphi$  ( $\#/m^3/\mu\text{m}$ ) des aérosols dans la phase  $\varphi$  considérée sont définies à partir des équations (1) et (2).

$$f_{n,i}^\varphi = \frac{1}{\rho_p G} \frac{2m_i}{v_i(r_{i+1} - r_{i-1})} \quad (1)$$

$$f_{m,i}^\varphi = \frac{1}{G} \frac{2m_i}{(r_{i+1} - r_{i-1})} \quad (2)$$

Dans lesquelles :

- $\rho_p$  est la densité de la particule ( $\text{kg/m}^3$ ).

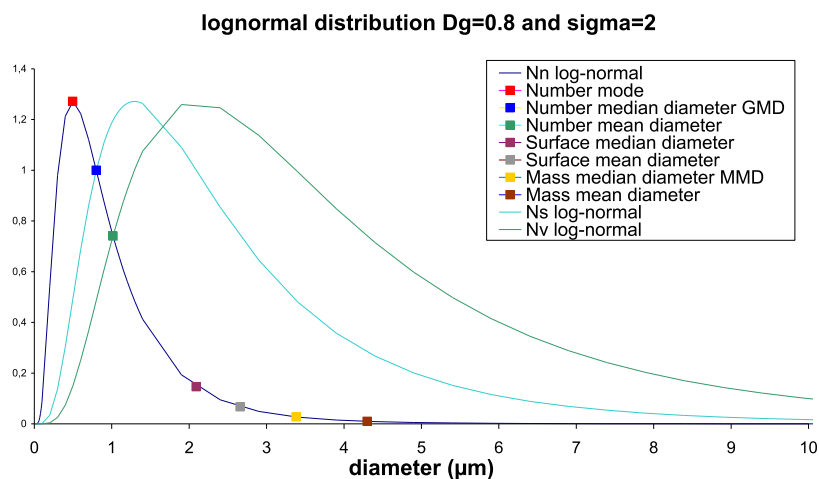
- $G$  est la grandeur géométrique caractéristique : l'aire totale  $A_t$  ( $m^2$ ) de la surface du volume de contrôle pour les aérosols déposés ou, le volume  $\Omega$  ( $m^3$ ) du volume de contrôle considéré pour les aérosols en suspension dans le gaz vecteur,
- $m_i$  est la masse de l'espèce  $i$  dans la population considérée (kg),
- $v_i$  est le volume de la particule dans la classe de taille  $i$  ( $m^3$ ),
- $r_i$  est le rayon de la particule dans la classe de taille  $i$  (m).

A partir de ces distributions, il est possible de déterminer le diamètre géométrique moyen, GMD, et le diamètre massique moyen, MMD. Le GMD correspond au diamètre des aérosols en dessous duquel on trouve la moitié des particules et au-dessus duquel on trouve l'autre moitié des particules. Il est calculé dans chaque volume et pour chaque classe de taille à partir de l'équation (3).

$$\log(\overline{d}_g^\varphi / 2) = \frac{1}{\rho_p G n^\varphi} \sum_{i=1}^{N_c} \frac{m_i \log r_i}{v_i} \quad (3)$$

Où  $\overline{d}_g^\varphi$  est le diamètre géométrique moyen des aérosols dans la phase  $\varphi$  (phase en suspension ou phase déposée) (m), et  $n^\varphi$  est le nombre d'aérosols dans la phase  $\varphi$  considérée dans le volume de contrôle ( $/m^3$ ). De la même manière, le MMD correspond au diamètre en dessous duquel on trouve la moitié en masse de particules, l'autre moitié se situant au dessus de ce diamètre.

**Remarque :** Sur *Annexe n°4 - Figure 1*, les distributions en nombre, masse et volume des aérosols en fonction du diamètre ont été tracés pour une distribution log normale type, correspondant à un diamètre géométrique moyen  $Dg = 0,8 \mu m$  et un écart-type  $s = 2$ . Le mode principal (*Number mode*) est inférieur au diamètre géométrique moyen et le MMD est nettement supérieur au diamètre géométrique, du fait que les grosses particules sont porteuses de l'essentiel de la masse de la population d'aérosols.



*Annexe n°4 - Figure 1 : Exemple de distributions en nombre, masse et volume des aérosols en fonction du diamètre et caractéristiques physiques*

## Phénomènes physicochimiques

### 1) Description des phénomènes se produisant en phase gazeuse

#### **Sorption des vapeurs sur les parois**

La vitesse de sorption  $v_{sw}$  (m/s) des vapeurs sur les parois est définie comme une fonction empirique de la température des parois  $T_w$  pour chaque espèce. Cette corrélation est issue d'essais expérimentaux :

$$v_{sw} = A \exp\left(\frac{B}{T_w}\right) + CT_w + DT_w^2 \quad (4)$$

Les coefficients  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  sont définis par défaut dans le code pour certaines espèces, telles que CsOH, I monoatomique, I<sub>2</sub> et HI. Ils sont nuls pour tous les autres composés du système d'étude, traduisant l'absence de sorption sur les parois.

#### **Condensation de la vapeur sur les parois**

Les vapeurs de produits de fission et de matériaux de structure peuvent se déposer par condensation sur les parois lorsque le coefficient de saturation de la paroi,  $S_w$ , devient supérieur à 1. Ce coefficient est défini comme le rapport de la pression partielle de l'espèce volatile sur la pression de vapeur saturante de l'espèce, à la température de la paroi  $T_w$  considérée. Le taux de condensation  $\tau_{cw}$  (/s) de la vapeur sur les surfaces est calculé pour chaque espèce volatile à partir de l'équation (5).

$$\tau_{cw} = \frac{A_t}{\Omega} v_{cw} \quad (5)$$

$v_{cw}$  est la vitesse de condensation/évaporation (m/s). Elle est calculée pour chaque espèce volatile en utilisant l'analogie de Chilton-Colburn entre le transfert de masse et le transfert de chaleur selon l'équation (6).

$$v_{cw} = \frac{Nu_{cw}}{D_h} \left( \frac{k_f}{\rho_f C_p} \right)^{1/3} D_m^{2/3} \quad (6)$$

Dans cette équation, on distingue :  $Nu_{cw}$ , le nombre de Nusselt de l'écoulement calculé à la température  $T_w$ ,  $D_h$ , le diamètre hydraulique du volume de contrôle (m),  $k_f$ , la conductivité thermique du gaz porteur (J/s/m/K),  $\rho_f$ , la densité du gaz porteur,  $C_p$  la capacité thermique (J/kg/K) et  $D_m$ , la diffusivité (m<sup>2</sup>/s) de l'espèce volatile considérée à la température moyenne entre le fluide et la paroi.

#### **Condensation des vapeurs sur les aérosols**

Les vapeurs émises depuis le cœur peuvent aussi se condenser sur les aérosols présents dans le circuit. Cette condensation est appelée nucléation hétérogène. Le taux de condensation  $\tau_{cp,i}$  (/s)

correspondant est calculé pour chaque classe de taille de particules  $i$ , pour chaque espèce volatile et dans chaque volume de contrôle, en utilisant la relation suivante :

$$\tau_{cp,i} = \frac{3m_{2,i}}{\rho_p r_i^2} \frac{f_{K,i}}{f_T} \frac{D^f}{\Omega} \quad (7)$$

Où  $m_{2,i}$  (kg) représente la masse d'aérosols en suspension pour chaque classe de taille de particules  $i$  dans le volume de contrôle considéré,  $\rho_p$  (kg/m<sup>3</sup>) la densité de la particule,  $r_i$  (m) le rayon de la classe de taille de particules  $i$  considérée,  $f_{K,i}$  le facteur de correction dû à l'effet Fuchs pour chaque classe de taille  $i$  et  $D^f$  la diffusivité (m<sup>2</sup>/s) de l'espèce volatile à la température du gaz porteur  $T_f$ .

Le taux de condensation global  $\bar{\tau}_{cp}$  des vapeurs sur les particules est égal à la somme des taux de condensation pour chaque classe de taille, soit :

$$\bar{\tau}_{cp} = \sum \tau_{cp,i} \quad (8)$$

## 2) Description des phénomènes se produisant en phase aérosol

### **Formation des aérosols par nucléation homogène**

La nucléation homogène est un phénomène de condensation en masse qui conduit à la génération d'aérosols nanométriques à partir de vapeurs sursaturées, thermodynamiquement instables. Une vapeur est dite sursaturée lorsque le taux de saturation,  $S_b$ , défini comme le rapport de la pression de vapeur  $p$  et de la pression de vapeur saturante  $p_s$  à la température  $T_f$  du fluide, est supérieur à 1 :

$$S = \frac{p}{p_s} > 1 \quad (9)$$

Si le taux de saturation est inférieur à un, la vapeur est dite sous-saturée. Pour démarrer, la nucléation homogène nécessite en général des sursaturations importantes [1], nécessaires pour que les molécules de gaz s'associent entre elles et forment les premiers embryons de nucléation. Plusieurs approches sont possibles pour calculer le taux de nucléation. Dans l'approche dite classique, on considère que la formation de germes à partir de  $n$  molécules de gaz s'accompagne d'un changement d'enthalpie libre  $\Delta G$  :

$$\Delta G = n(\mu_l - \mu_v) + 4\pi\sigma R^2 \quad (10)$$

Dans cette relation :

- $n$  est le nombre de précurseurs de volume  $v_l$  et de rayon  $R$  et est défini selon l'équation (11)



$$n = \frac{4\pi R^3}{3v_l} \quad (11)$$

- le terme  $(\mu_l - \mu_v)$  est la différence de potentiel entre la phase liquide et la phase vapeur, qui peut également s'écrire selon l'équation (12).

$$(\mu_l - \mu_v) = -kT_f \ln S_b \quad (12)$$

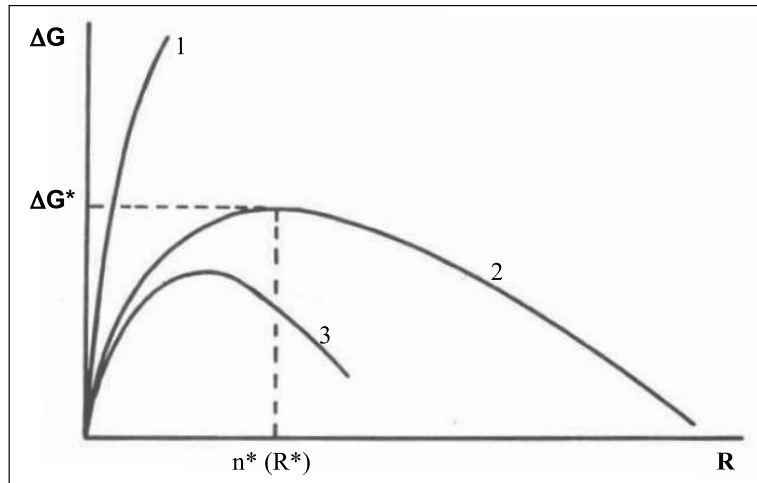
- $\sigma$  est la tension de surface du germe.

La variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  de formation d'un germe s'écrit donc :

$$\Delta G = 4\pi\sigma R^2 - \frac{4\pi R^3 kT_f}{3v_l} \ln S_b \quad (13)$$

Le premier terme, fonction de la tension de surface, correspond à l'enthalpie libre de formation de l'interface liquide-vapeur (absorbant de l'énergie) et le second correspond à la transition vapeur-liquide (libérant de l'énergie).

La variation d'enthalpie libre en fonction du rayon du germe,  $R$ , pour trois cas pris dans des conditions de saturation différentes :  $S_3 > S_2 > 1$  et  $S_1 < 1$  est représentée (Annexe n°4 - Figure 2). La formation des germes nécessite le passage par un maximum d'enthalpie libre de réaction, qui correspond à un point d'équilibre instable caractéristique de la formation du complexe activé. A ce maximum est associé un rayon critique  $R^*$  et un nombre de précurseurs  $n^*$ .



Annexe n°4 - Figure 2: Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe en fonction du rayon des germes

D'après l'équation de Gibbs-Thompson, et pour un embryon sphérique, le rayon critique s'écrit selon l'équation (14) et le nombre de précurseurs se traduit par l'équation (15).

$$R^* = \frac{2\sigma v_l}{kT_f \ln S_b} \quad (14)$$

$$n^* = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{2\sigma}{kT_f \ln S_b} \right)^3 v_l^2 \quad (15)$$

La variation d'enthalpie libre pour ce point s'écrit alors :

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi R^{*2} \sigma \quad (16)$$

Le taux de nucléation homogène  $J$  représente le nombre de germes de rayon  $R^*$  formés par unité de temps et de volume. Il dépend de la probabilité thermodynamique de formation des germes, du nombre de germes formés et du taux de collision entre les molécules gazeuses et les germes. Il s'exprime sous la forme :

$$J = \frac{p}{(2\pi m_l kT_f)^{1/2}} 4\pi R^{*2} n_l \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT_f}\right) \quad (17)$$

Dans le code SOPHAEROS, la relation utilisée pour calculer le taux de nucléation  $J$  est tirée des travaux de Girshick et Chui [26]. Elle s'inspire de l'approche classique mais avec une constante de normalisation  $N$  différente qui s'exprime sous la forme :

$$N = n_l \frac{1}{S_b} \exp\left(\frac{4\pi\sigma\left(\frac{3v_l}{4\pi}\right)^{2/3}}{kT_f}\right) \quad (18)$$

Le taux de nucléation s'exprime alors selon l'équation (19).

$$J = \frac{1}{S_b} \exp\left[\frac{4\pi\sigma\left(\frac{3v_l}{4\pi}\right)^{2/3}}{kT_f}\right] \frac{p}{\sqrt{2\pi m_l kT_f}} 4\pi R^{*2} n_l \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT_f}\right) \quad (19)$$

Un débit massique de nucléation,  $J_m$  peut alors être exprimé en fonction de la masse d'une molécule en phase vapeur,  $m_l$  (kg) :

$$J_m = J \cdot n^* \cdot m_l \quad (20)$$

Dans l'expression du débit massique de nucléation  $J_m$ , on constate que ce dernier dépend non seulement de la pression de saturation via le nombre  $S_b$  mais également de la tension superficielle  $\sigma$ . Cette tension superficielle a notamment une influence très importante sur le taux de nucléation [27]. Or dans le code SOPHAEROS, seules les tensions de surface des espèces CsI et CsOH sont correctement renseignées. Pour toutes les autres, leur tension superficielle est prise comme étant égale à la tension de surface de l'oxyde d'uranium  $UO_2$ .

### **Coagulation**

Au cours de leur transport, les aérosols formés par nucléation sont soumis à un mouvement relatif par rapport au fluide vecteur qui conduit à des collisions entre particules, ce qui entraîne leur agglomération (coagulation). On assiste alors à un grossissement des particules au cours de leur transport, avec une taille typique comprise entre quelques centaines de nanomètre et 1  $\mu\text{m}$ . Trois mécanismes différents d'agglomération sont pris en compte, chaque noyau d'agglomération est calculé dans chaque volume de contrôle entre deux classes de particules  $i$  et  $j$  :

- *la coagulation brownienne* : elle est liée au mouvement brownien des particules présentes en forte concentration dans un gaz ;
- *l'agglomération gravitationnelle* : elle résulte des différences de densité entre le fluide et les particules. Dans le cas où deux particules n'ont pas la même taille, elles n'ont pas le même comportement dans le fluide ce qui peut entraîner leur collision ;
- *l'agglomération turbulente* : elle est liée aux fluctuations de vitesse au sein du fluide qui peuvent influencer sur le mouvement des particules, dans le cas d'un régime turbulent

### **Mécanismes de dépôt des aérosols**

Différents mécanismes de dépôts entrent en jeu lors du transport des aérosols dans le circuit primaire :

- dépôt par sédimentation ou gravité : les particules d'aérosols sont soumises à l'action de la gravité qui dévie leur trajectoire vers le bas. Sous cet effet, les particules peuvent se déposer sur les surfaces horizontales ;
- dépôt par diffusion brownienne ou turbulente : le mouvement brownien des particules peut les amener en contact avec les parois où elles se déposent. Ce phénomène n'est actif qu'en régime laminaire. De même, la diffusion turbulente n'est significative qu'en régime turbulent ;
- dépôt par impaction : ce phénomène est surtout actif dans le cas de changement de géométrie (coudes, obstacles, changement de section...). Il concerne en particulier les grosses particules ;
- dépôt par thermophorèse : ce phénomène est basé sur l'attraction par une paroi froide de particules se déplaçant sous l'action d'un gradient thermique
- dépôt par diffusiophorèse : c'est l'entraînement des aérosols par condensation de la vapeur, lorsque la paroi est plus froide que la température de saturation de la vapeur d'eau.

## D.1 BASE DE DONNÉES MDB

Système O-H		Système I-O-H		Système Cs-O-H		Système Mo-O-H		Système I-Cs-Mo-O-H	
Espèce	Gibbs (J/mol)	Espèce	Gibbs (J/mol)	Espèce	Gibbs (J/mol)	Espèce	Gibbs (J/mol)	Espèce	Gibbs (J/mol)
H(g)	183763.7927	HI(g)	-35267.08243	Cs(g)	24144.42892	Mo(g)	603318.0498	CsI(g)	-236371.4202
H2(g)	-38962.242	I(g)	52826.02517	Cs(s)	-25411.33024	Mo(s)	-8516.798993	CsI(l)	-365562.3309
H2O(g)	-298128.646	I2(g)	-15330.93224	Cs2H2O2(g)	-755595.5705	MoO(g)	284094.2054	CsI(s)	-384802.4409
O(g)	201088.139	IO(g)	58488.47626	Cs2(g)	24523.11821	MoO2(g)	-101476.0316	Cs2I2(g)	-592922.0531
O(s)	19418.23062			Cs2O(g)	-254406.9482	MoO2(s)	-603350.5658	Cs2I2(s)	NON EXISTANT
O2(g)	-61164.57805			Cs2O(s)	-389769.3034	MoO3(g)	-447127.0089	I2Mo(g)	158803.2143
				Cs2O2(g)	163707.8021	MoO3(s)	-767754.2943	I2Mo(s)	-154722.507
				Cs2O2(s)	-493666.9966	Mo2O6(g)	-1265510.211	I2MoO2(g)	-581781.5127
				CsH(g)	51792.94731	Mo3O9(g)	-2054530.889	Cs2MoO4(g)	-1333774.165
				CsH(s)	-75804.95114	Mo4O12(g)	-2763063.99	Cs2MoO4(s)	-1588545.581
				CsHO(g)	-332965.7867	Mo5O15(g)	-3483994.125		
				CsHO(s)	-447473.2077	HMoO(g)	263658.5919		
				CsO(g)	-35972.09825	HMoO2(g)	-217121.6531		
						H2MoO2(g)	-148973.7019		
						H2MoO4(g)	-951464.1266		

Annexe n°4 - Tableau 1: Espèces chimiques du système d'étude {I, Cs, Mo, O, H} prises en compte dans la base de données MDB

Système O-H		Système I-O-H		Système Cs-O-H		Système B-O-H		Système I-Cs-B-O-H	
Espèce	Gibbs (J/mol)	Espèce	Gibbs (J/mol)	Espèce	Gibbs (J/mol)	Espèce	Gibbs (J/mol)	Espèce	Gibbs (J/mol)
H(g)	183763.7927	HI(g)	-35267.08243	Cs(g)	24144.42892	B(g)	519220.0977	BCsO2(g)	-790910.8749
H2(g)	-38962.242	I(g)	52826.02517	Cs(s)	-25411.33024	B(s)	-1762.577263	BCsO2(c)	-1008219.031
H2O(g)	-298128.646	I2(g)	-15330.93224	Cs2H2O2(g)	-755595.5705	B2(g)	774803.4753	BI(g)	245766.301
O(g)	201088.139	IO(g)	58488.47626	Cs2(g)	24523.11821	B10H14(g)	-57697.22886	BI2(g)	134691.0502
O(s)	19418.23062			Cs2O(g)	-254406.9482	B2H4O4(g)	-1379596.049	BI3(g)	NON EXISTANT
O2(g)	-61164.57805			Cs2O(s)	-389769.3034	B2H6(g)	-32682.98068	BI3(c)	NON EXISTANT
				Cs2O2(g)	163707.8021	B2O(g)	104181.1161	B2Cs2O4(c)	NON EXISTANT
				Cs2O2(s)	-493666.9966	B2O2(g)	-532134.4904		
				CsH(g)	51792.94731	B2O3(g)	-920594.4657		
				CsH(s)	-75804.95114	B2O3(s)	-1289586.79		
				CsHO(g)	-332965.7867	B3H3O3(g)	-1289030.053		
				CsHO(s)	-447473.2077	B3H3O3(s)	-1312257.166		
				CsO(g)	-35972.09825	B3H3O6(g)	-2371001.741		
						B5H9(g)	-8867.41811		
						BH(g)	394919.7465		
						BH2(g)	260610.4005		
						BH2O(g)	-129058.7535		
						BH2O2(g)	-513137.9043		
						BH3(g)	32074.82937		
						BH3O(g)	-358459.4098		
						BH3O2(g)	-721040.3032		
						BH3O3(g)	-1084284.678		
						BHO(g)	-271030.1006		
						BHO2(g)	-631984.0053		
						BO(g)	-50816.69129		
						BO2(g)	-377708.9397		

Annexe n°4 - Tableau 2: Espèces chimiques du système d'étude {I, Cs, B, O, H} prises en compte dans la base de données MDB

### D.3 CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE DE RETOUR

réaction unimoléculaire $A \leftrightarrow B + C$	$k_r = K_{eq,p} \times \frac{k_d}{R \times T}$
réaction bimoléculaire $A + B \leftrightarrow C + D$	$k_r = K_{eq,p} \times k_d$
réaction trimoléculaire $A + B + C \leftrightarrow D + E$	$k_r = K_{eq,p} \times k_d \times R \times T$
<p><math>K_{eq,p}</math>: constante d'équilibre</p> <p><math>k_r</math>: constante de vitesse retour (m<sup>3</sup>/mol/s)</p> <p><math>k_d</math>: constante de vitesse directe réaction</p> <p>R : constantes des gaz parfait (8,314 J/mol/K)</p> <p>T : température (K)</p>	

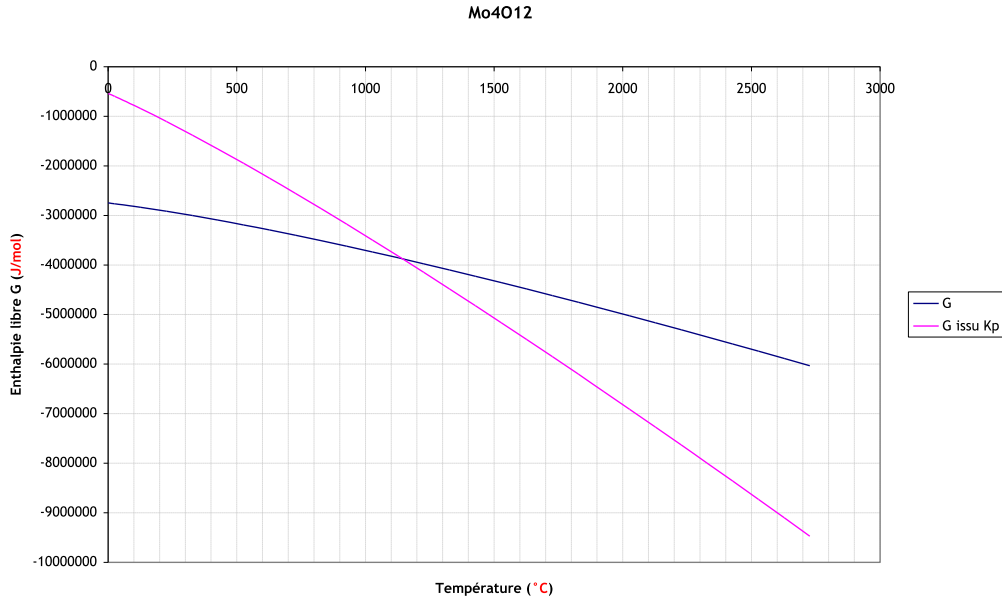
Annexe n°4 - Tableau 3: Calcul de constante de vitesse de retour en fonction du type de réaction

## D.4 CINETIQUE DU SYSTEME {I, O, H}

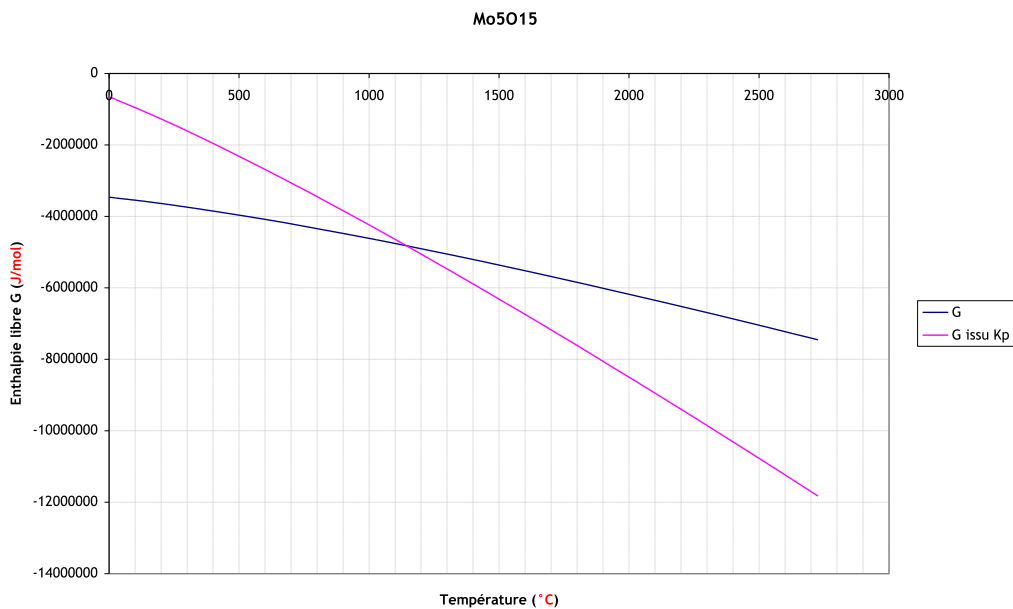
Numéro	Réactions	k (s <sup>-1</sup> ou m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
1	$I + H_2 \rightarrow HI + H$	$2.4 \times 10^2 \times T^{1.93} \times \exp(-137000/RT)$
2	$I + H_2O \rightarrow HI + HO$	$3.1 \times 10^1 \times T^{2.26} \times \exp(-184700/RT)$
3	$I + HI \rightarrow H + I_2$	$5.8 \times 10^2 \times T^{1.72} \times \exp(-164200/RT)$
4	$I + HO \rightarrow HI + O$	$2.8 \times 10^2 \times T^{1.70} \times \exp(-127700/RT)$
5	$IO + H_2 \rightarrow HIO + H$	$7.2 \times 10^{-7} \times T^{3.98} \times \exp(-44400/RT)$
6	$I + HIO \rightarrow HI + IO$	$2.2 \times T^{2.29} \times \exp(-119400/RT)$
7	$HO + IO \rightarrow HIO + O$	$7.2 \times 10^{-12} \times T^{5.18} \times \exp(-11900/RT)$
8	$HO + HIO \rightarrow IO + H_2O$	$2.2 \times 10^{-9} \times T^{4.41} \times \exp(19900/RT)$
9	$HO_2 + I \rightarrow HI + O_2$	$9.0 \times 10^6 \times \exp(-9060/RT)$
10	$HO_2 + IO \rightarrow HIO + O_2$	$8.4 \times 10^6 \times \exp(4490/RT)$
11	$O + I_2 \rightarrow I + IO$	$8.4 \times 10^7$
12	$I_2 + H_2 \rightarrow HI + HI$	$1.9 \times 10^8 \times \exp(-171000/RT)$
13	$O + IO \rightarrow I + O_2$	$8.4 \times 10^7$
14	$HIO + H \rightarrow I + H_2O$	$6.0 \times 10^2 \times T^{1.55} \times \exp(-13100/RT)$
15	$I_2 + HO \rightarrow HIO + I$	$1.2 \times 10^1 \times T^{1.90} \times \exp(12000/RT)$
16	$HO + HI \rightarrow HIO + H$	$9.0 \times 10^{-1} \times T^{2.28} \times \exp(-103600/RT)$
17	$HO + I \rightarrow IO + H$	$1.5 \times 10^8 \times \exp(-267500/RT)$
18	$HO_2 + I \rightarrow HO + IO$	$2.5 \times 10^7 \times \exp(-3700/RT)$
19	$I + I \rightarrow I_2$	$2.0 \times 10^2 \times \exp(4780/RT)$
20	$I + H \rightarrow HI$	$2.0 \times 10^9 \times T^{-1.87}$
21	$I + HO \rightarrow HIO$	$1.0 \times 10^3$

Annexe n° 4 - Tableau 4: Liste des réactions du système réactionnel {I, O, H} et leur constante cinétique associée k [28]

## D.5 ENTHALPIES LIBRES DE $\text{Mo}_4\text{O}_{12}$ ET $\text{Mo}_5\text{O}_{15}$ - COMPARAISON DES DONNEES MDB



Annexe n° 4 - Figure 3: Evolution de l'enthalpie libre de Gibbs en fonction de la température de l'espèce  $\text{Mo}_4\text{O}_{12}$ , La courbe bleue représente les données modifiées dans MDB et la courbe rose, les valeurs des G déterminés à partir de la constante d'équilibre  $K_p$  utilisée par Marion Lacoue-Nègre [1]



Annexe n° 4 - Figure 4: Evolution de l'enthalpie libre de Gibbs en fonction de la température de l'espèce  $\text{Mo}_5\text{O}_{15}$ , La courbe bleue représente les données modifiées dans MDB et la courbe rose, les valeurs des G déterminés à partir de la constante d'équilibre  $K_p$  utilisée par Marion Lacoue-Nègre [1]



## E ANNEXES N° 5

### E.1 REPARTITION DES ELEMENTS DANS LE BANC DETERMINEE APRES LIXIVIATION

	nB (mol)	% B
Ligne pré canule (de la fin du four au début canule)	1,84E-03	<b>29,20</b>
Canule / nacelle	7,51E-04	11,90
Tube	9,35E-05	1,48
Bride de sortie	1,16E-04	1,84
Nourrice en PFA	2,29E-04	3,64
Partie métallique après tube	1,87E-04	2,96
Ligne L0 (45')	1,18E-03	<b>18,73</b>
Ligne L1 (2*10')	3,68E-04	5,84
Ligne L2 (15')	3,35E-04	5,31
Ligne L3 (15')	7,01E-04	11,12
Ligne L4 (15')	5,03E-04	7,97
Total recueilli dans le banc	6,31E-03	
Total injecté déterminé par perte de masse des creusets	6,90E-03	
Bilan de matière	<b>91,39</b>	

Annexe n°5 - Tableau 1: Bilan de matière pour l'essai de vaporisation de  $H_3BO_3$  sous vapeur d'eau

	nl (mol)	% I	nCs (mol)	% Cs	Cs/I
Ligne pré canule (de la fin du four au début canule)	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	0,0
Canule / nacelle	2,95E-04	<b>42,76</b>	2,90E-04	<b>45,62</b>	0,98
Tube	1,57E-04	<b>22,78</b>	1,60E-04	<b>25,22</b>	1,02
Bride de sortie	7,46E-06	1,08	7,13E-06	1,12	0,95
"Splitter" en PFA	8,45E-06	1,23	7,41E-06	1,16	0,88
Partie métallique après tube	4,05E-06	0,59	2,50E-06	0,39	0,62
Ligne L0 (45')	4,15E-05	6,02	3,84E-05	6,04	0,93
Ligne L1 (2*10')	2,64E-05	3,83	2,44E-05	3,84	0,92
Ligne L2 (15')	3,15E-05	4,57	2,82E-05	4,43	0,90
Ligne L3 (15')	5,24E-05	7,60	3,37E-05	5,30	0,64
Ligne L4 (15')	6,57E-05	9,54	4,37E-05	6,87	0,66
Total recueilli dans le banc	6,89E-04		6,36E-04		0,92
Total injecté déterminé par perte de masse des creusets	6,85E-04		6,85E-04		
Bilan de matière	<b>100,65</b>		<b>92,90</b>		

Annexe n°5 - Tableau 2: Bilan de matière pour l'essai de vaporisation de Csl sous vapeur d'eau

Essai B-1	nl (mol)	% I	nCs (mol)	% Cs	nB (mol)	% B	B/Cs	Cs/I
Ligne pré canule (de la fin du four au début canule)	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	1,12E-04	3,63	–	–
Canule / nacelle	2,80E-05	<b>16,23</b>	2,52E-05	<b>20,71</b>	0,00E+00	0,00	0,00	0,90
Tube	3,10E-06	1,80	5,97E-06	4,91	4,51E-06	0,15	0,75	1,93
Bride de sortie	3,18E-06	1,85	3,04E-06	2,50	6,86E-05	2,22	22,59	0,95
"Splitter" en PFA	3,18E-06	1,84	3,66E-06	3,00	2,15E-04	6,96	58,84	1,15
Partie métallique après tube	7,14E-07	0,41	7,56E-07	0,62	1,75E-05	0,57	23,13	1,06
Ligne L0 (45')	6,40E-05	<b>37,12</b>	3,61E-05	<b>29,63</b>	1,15E-03	<b>37,23</b>	31,90	0,56
Ligne L1 (2*10')	1,71E-05	9,93	1,50E-05	12,29	6,34E-04	<b>20,52</b>	42,36	0,87
Ligne L2 (15')	1,38E-05	8,01	1,00E-05	8,22	1,29E-04	4,19	12,93	0,72
Ligne L3 (15')	1,94E-05	11,25	9,18E-06	7,55	4,08E-04	13,21	44,45	0,47
Ligne L4 (15')	1,99E-05	1,16E+01	1,29E-05	10,57	3,50E-04	11,33	27,20	0,65
Total recueilli dans le banc	1,72E-04		1,22E-04		3,09E-03		25,38	0,71
Total injecté déterminé par perte de masse des creusets	2,54E-04		2,54E-04		3,24E-03			
Bilan de matière	<b>67,92</b>		<b>47,95</b>		<b>95,27</b>			

Annexe n°5 - Tableau 3: Bilan de matière pour l'essai B-1

Essai B-2	nl (mol)	% I	nCs (mol)	% Cs	nB (mol)	% B	B/Cs	Cs/I
Ligne pré canule (de la fin du four au début canule)	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00	1,12E-04	3,84	–	–
Canule / nacelle	5,49E-05	<b>75,87</b>	5,76E-05	<b>84,77</b>	0,00E+00	0,00	0,00	1,05
Tube	4,96E-06	6,85	7,00E-06	<b>10,30</b>	5,47E-05	1,88	7,82	1,41
Bride de sortie	1,24E-07	0,17	1,19E-07	0,17	9,61E-07	0,03	8,09	0,95
"Splitter" en PFA	3,90E-08	0,05	2,33E-07	0,34	0,00E+00	0,00	0,00	5,96
Partie métallique après tube	3,34E-07	0,46	6,70E-08	0,10	7,42E-05	2,54	1107,33	0,20
Ligne L0 (45')	5,08E-06	<b>7,03</b>	8,76E-07	1,29	1,76E-03	<b>60,47</b>	2015,34	0,17
Ligne L1 (2*10')	2,24E-06	3,09	5,98E-07	0,88	3,94E-04	<b>13,49</b>	658,58	0,27
Ligne L2 (15')	1,28E-06	1,77	4,98E-07	0,73	1,67E-04	5,72	334,70	0,39
Ligne L3 (15')	1,91E-06	2,64	5,60E-07	0,82	2,15E-04	7,36	383,85	0,29
Ligne L4 (15')	1,49E-06	2,06	4,00E-07	0,59	1,36E-04	4,67	340,90	0,27
Total recueilli dans le banc	7,23E-05		6,80E-05		2,92E-03		42,95	0,94
Total injecté déterminé par perte de masse des creusets	9,23E-05		9,23E-05		3,10E-03		33,61	1,00
Bilan de matière	<b>78,36</b>		<b>73,61</b>		<b>94,08</b>			

Annexe n°5 - Tableau 4: Bilan de matière pour l'essai B-2

## E.2 REPARTITION DES ELEMENTS SUR LES DIFFERENTES PARTIES DES LIGNES DE PRELEVEMENT

H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> pur		Bore	
		mol	%
Ligne by pass	Tubulure + porte filtre	8,40E-05	7,11%
	Filtre aval	5,19E-06	0,44%
	Bulleur tête	1,09E-03	92,34%
	Bulleur	1,25E-06	0,11%
Ligne 1	Tubulure + porte filtre	5,36E-05	14,56%
	Filtre aval	1,24E-05	3,38%
	Bulleur tête	3,02E-04	82,06%
	Bulleur (fritté)	0,00E+00	0,00%
Ligne 2	Tubulure + porte filtre	9,72E-07	0,29%
	Filtre amont	1,32E-04	39,46%
	Tubulure entre Filtre et bulleur tête	2,07E-05	6,16%
	Bulleur tête (fritté)	1,81E-04	54,08%
	Bulleur	0,00E+00	0,00%
Ligne 3	Tubulure + porte filtre	0,00E+00	0,00%
	Filtre amont	8,33E-05	11,88%
	Tubulure entre Filtre et bulleur tête	7,55E-05	10,76%
	Bulleur tête	5,41E-04	77,09%
	Bulleur	1,88E-06	0,27%
Ligne 4	Tubulure + porte filtre	5,93E-05	11,80%
	Filtre aval	2,15E-05	4,27%
	Bulleur tête	4,21E-04	83,76%
	Bulleur	8,44E-07	0,17%

Annexe n°5 - Tableau 5 : Répartition de l'élément B sur les différentes parties des lignes pour l'essai de vaporisation H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> pur

Csl pur		Iode		Césium		Cs/I
		mol	%	mol	%	
Ligne by pass	Tubulure + porte filtre	1,90E-06	4,59%	1,76E-06	4,59%	0,93
	Filtre aval	9,48E-06	22,84%	8,55E-06	22,26%	0,90
	Bulleur tête	2,83E-05	68,31%	2,65E-05	69,00%	0,93
	Bulleur	1,77E-06	4,26%	1,59E-06	4,14%	0,90
Ligne 1	Tubulure + porte filtre	1,64E-06	6,19%	1,52E-06	6,23%	0,93
	Filtre aval	5,76E-07	2,18%	5,44E-07	2,23%	0,94
	Bulleur tête	1,99E-05	75,35%	1,82E-05	74,48%	0,91
	Bulleur (fritté)	4,30E-06	16,28%	4,17E-06	17,06%	0,97
Ligne 2	Tubulure + porte filtre	6,94E-08	0,22%	6,73E-08	0,24%	0,97
	Filtre amont	2,98E-05	94,58%	2,81E-05	99,75%	0,95
	Tubulure entre Filtre et bulleur tête	1,09E-07	0,35%	2,23E-09	0,01%	0,02
	Bulleur tête (fritté)	1,53E-06	4,85%	0,00E+00	0,00%	0,00
	Bulleur	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	0,00
Ligne 3	Tubulure + porte filtre	7,61E-08	0,15%	7,48E-08	0,22%	0,98
	Filtre amont	3,55E-05	67,76%	3,37E-05	99,78%	0,95
	Tubulure entre Filtre et bulleur tête	3,66E-08	0,07%	0,00E+00	0,00%	0,00
	Bulleur tête	1,68E-05	32,00%	0,00E+00	0,00%	0,00
	Bulleur	1,19E-08	0,02%	0,00E+00	0,00%	0,00
Ligne 4	Tubulure + porte filtre	2,45E-06	3,72%	2,32E-06	5,31%	0,95
	Filtre aval	6,03E-06	9,17%	5,67E-06	12,97%	0,94
	Bulleur tête	5,66E-05	86,12%	3,51E-05	80,36%	0,62
	Bulleur	6,49E-07	0,99%	5,94E-07	1,36%	0,92

Annexe n°5 - Tableau 6 : Répartition des éléments I et Cs sur les différentes parties des lignes pour l'essai de vaporisation Csl pur

B-1		Iode		Césium		Bore		B/Cs	Cs/l
		mol	%	mol	%	mol	%		
Ligne by pass	Tubulure + porte filtre	5,20E-07	0,81%	9,67E-07	2,68%	1,61E-05	1,40%	16,65	1,86
	Filtre aval	5,04E-06	7,88%	6,95E-06	19,27%	3,44E-06	0,30%	0,49	1,38
	Bulleur tête	5,72E-05	89,35%	2,62E-05	72,75%	1,13E-03	98,30%	43,10	0,46
	Bulleur	1,25E-06	1,96%	1,91E-06	5,30%	0,00E+00	0,00%	0,00	1,52
Ligne 1	Tubulure + porte filtre	2,05E-06	11,99%	2,97E-06	19,81%	1,46E-04	23,08%	49,35	1,44
	Filtre aval	1,72E-07	1,01%	1,84E-07	1,23%	4,39E-07	0,07%	2,39	1,07
	Bulleur tête	1,31E-05	76,56%	9,77E-06	65,31%	4,87E-04	76,85%	49,84	0,75
	Bulleur (fritté)	1,79E-06	10,44%	2,04E-06	13,64%	0,00E+00	0,00%	0,00	1,14
Ligne 2	Tubulure + porte filtre	1,63E-07	1,18%	1,35E-07	1,36%	9,21E-07	0,71%	6,80	0,83
	Filtre amont	8,47E-06	61,35%	9,85E-06	98,64%	1,14E-05	8,79%	1,15	1,16
	Tubulure entre Filtre et bulleur tête	1,40E-07	1,01%	0,00E+00	0,00%	2,81E-05	21,72%	_	0,00
	Bulleur tête (fritté)	5,02E-06	36,36%	0,00E+00	0,00%	8,89E-05	68,78%	_	0,00
	Bulleur	1,36E-08	0,10%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	_	0,00
Ligne 3	Tubulure + porte filtre	6,10E-07	3,15%	5,45E-07	5,94%	3,67E-05	10,48%	67,37	0,89
	Filtre amont	6,98E-06	35,99%	8,64E-06	94,06%	1,82E-06	0,52%	0,21	1,24
	Tubulure entre Filtre et bulleur tête	1,39E-07	0,72%	0,00E+00	0,00%	7,15E-05	20,42%	_	0,00
	Bulleur tête	1,09E-05	56,23%	0,00E+00	0,00%	2,40E-04	68,58%	_	0,00
	Bulleur	7,60E-07	3,92%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	_	0,00
Ligne 4	Tubulure + porte filtre	1,38E-06	6,94%	2,00E-06	15,56%	1,32E-04	37,79%	66,06	1,45
	Filtre aval	1,78E-06	8,92%	1,95E-06	15,19%	3,04E-06	0,87%	1,56	1,10
	Bulleur tête	1,66E-05	83,22%	8,73E-06	67,82%	2,14E-04	61,29%	24,58	0,53
	Bulleur	1,83E-07	0,92%	1,85E-07	1,44%	1,96E-07	0,06%	1,06	1,01

Annexe n°5 - Tableau 7: Répartition des éléments I, Cs et B sur les différentes parties des lignes pour l'essai B-1

B-2		Iode		Césium		Bore		B/Cs	Cs/l
		mol	%	mol	%	mol	%		
Ligne by pass	Tubulure + porte filtre	3,10E-07	6,11%	6,40E-08	7,31%	1,97E-05	1,11%	307,05	0,21
	Filtre aval	8,34E-09	0,16%	8,25E-08	9,43%	1,12E-06	0,06%	13,59	9,90
	Bulleur tête	4,74E-06	93,30%	6,63E-07	75,70%	1,74E-03	98,48%	2621,85	0,14
	Bulleur	2,18E-08	0,43%	6,63E-08	7,57%	6,11E-06	0,35%	92,24	3,04
Ligne 1	Tubulure + porte filtre	1,82E-07	8,13%	8,02E-08	13,41%	2,73E-05	6,92%	339,83	0,44
	Filtre aval	1,67E-08	0,75%	1,38E-08	2,30%	6,25E-07	0,16%	45,40	0,83
	Bulleur tête	1,99E-06	89,18%	4,07E-07	68,10%	3,58E-04	90,93%	879,38	0,20
	Bulleur (fritté)	4,34E-08	1,94%	9,68E-08	16,18%	7,81E-06	1,98%	80,77	2,23
Ligne 2	Tubulure + porte filtre	4,49E-08	3,51%	3,51E-08	6,90%	0,00E+00	0,00%	0,00	0,78
	Filtre amont	1,07E-08	0,83%	2,81E-07	55,25%	1,52E-06	0,91%	5,43	26,31
	Tubulure entre Filtre et bulleur tête	4,46E-08	3,48%	9,75E-09	1,92%	4,64E-06	2,78%	476,06	0,22
	Bulleur tête (fritté)	1,18E-06	92,18%	1,83E-07	35,93%	1,55E-04	93,06%	850,23	0,15
	Bulleur	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	5,42E-06	3,25%	—	—
Ligne 3	Tubulure + porte filtre	3,26E-08	1,71%	4,29E-09	0,77%	0,00E+00	0,00%	0,00	0,13
	Filtre amont	3,57E-08	1,87%	4,17E-07	74,46%	1,85E-06	0,86%	4,44	11,66
	Tubulure entre Filtre et bulleur tête	3,93E-07	20,59%	1,39E-07	24,77%	3,34E-05	15,53%	240,64	0,35
	Bulleur tête	1,38E-06	72,51%	0,00E+00	0,00%	1,80E-04	83,61%	—	0,00
	Bulleur	6,32E-08	3,31%	0,00E+00	0,00%	0,00E+00	0,00%	—	0,00
Ligne 4	Tubulure + porte filtre	8,73E-08	5,85%	8,35E-08	20,88%	3,86E-05	28,34%	462,73	0,96
	Filtre aval	3,30E-09	0,22%	7,45E-08	18,64%	9,80E-07	0,72%	13,15	22,62
	Bulleur tête	1,38E-06	92,28%	2,02E-07	50,47%	9,67E-05	70,94%	479,15	0,15
	Bulleur	2,46E-08	1,65%	4,00E-08	10,01%	0,00E+00	0,00%	0,00	1,63

Annexe n°5 - Tableau 8 : Répartition des éléments I, Cs et B sur les différentes parties des lignes pour l'essai B-2



### E.3 ANALYSE DES SOLUTIONS DES BULLEURS SELECTIFS

Phase analysée		UV-visible	UV-visible	ICP-MS
		phase organique	phase aqueuse	phase aqueuse
Spéciation de l'iode gazeux		I sous la forme I <sub>2</sub>	I sous la forme I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I total
Csl	Ligne 3	1,64E-05 mol	< LD	3,66E-07 mol
	Ligne 4	2,05E-05 mol	< LD	3,68E-05 mol
B/Cs = 15	Ligne 3	1,05E-05 mol	< LD	1,17E-06 mol
	Ligne 4	9,27E-06 mol	< LD	7,50E-06 mol
B/Cs = 90	Ligne 3	9,56E-07 mol	< LD	4,90E-07 mol
	Ligne 4	1,08E-06 mol	< LD	3,21E-07 mol

Annexe n°5 - Tableau 9 : Analyses des solutions des bulleurs sélectifs par spectrométrie UV-visible et ICP-MS,

## Références

- [1] Lacoue-Nègre, M., *Chimie de l'iode dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave - Etude de mélanges CsI/MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau*, in *Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement*. 2010, Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille. p. 251.
- [2] Galeener, F.L., G. Lucovsky, and J.C. Mikkelsen, *Vibrational spectra and the structure of pure vitreous B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. *Physical Review B*, 1980. **22**(8): p. 3983.
- [3] Bertoluzza, A., et al., *Infrared and raman spectra of orthorhombic, monoclinic and cubic metaboric acid and their relation to the "strength" of the hydrogen bond present*. *Journal of Molecular Structure*, 1980. **64**: p. 123-136.
- [4] Zachariasen, W., *The crystal structure of monoclinic metaboric acid*. *Acta Crystallographica*, 1963. **16**(5): p. 385-389.
- [5] Zachariasen, W., *The crystal structure of cubic metaboric acid*. *Acta Crystallographica*, 1963. **16**(5): p. 380-384.
- [6] Touboul, M., N. Penin, and G. Nowogrocki, *Borates: a survey of main trends concerning crystal-chemistry, polymorphism and dehydration process of alkaline and pseudo-alkaline borates*. *Solid State Sciences*, 2003. **5**(10): p. 1327-1342.
- [7] Nowogrocki, G., N. Penin, and M. Touboul, *Crystal structure of Cs<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>12</sub> containing a new large polyanion with 63 boron atoms*. *Solid State Sciences*, 2003. **5**(5): p. 795-803.
- [8] Wu, Y., et al., *CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>: A new nonlinear optical crystal*. *Applied Physics Letters*, 1993. **62**(21): p. 2614-2615.
- [9] Penin, N., et al., *Crystal structure of a new form of Cs[B<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O and thermal behavior of M[B<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O (M=Cs, Rb, Tl)*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002. **334**(1-2): p. 97-109.
- [10] Penin, N., et al., *Crystal structures of three MB<sub>5</sub>O<sub>8</sub> (M=Cs, Rb) borates ([alpha]-CsB<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, [gamma]-CsB<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, and [beta]-RbB<sub>5</sub>O<sub>8</sub>)*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001. **161**(2): p. 205-213.
- [11] Voronko, Y.K., et al., *Study of the boron-oxygen units in crystalline and molten barium metaborate by high temperature Raman spectroscopy*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1993. **54**(11): p. 1579-1585.
- [12] Bril, T.W., *Raman spectroscopy of crystalline and vitreous borates*, in *Department of Chemical Engineering*. 1976. p. 0-127.
- [13] Sinclair, R.N., et al., *Neutron spectroscopic studies of caesium borate crystals and glasses*. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 2006. **47**(4): p. 405-411.
- [14] Zhihong, L., et al., *FT-IR and Raman spectroscopic analysis of hydrated cesium borates and their saturated aqueous solution*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2003. **59**(12): p. 2741-2745.
- [15] Boulyga, S.F., et al., *Application of ICP-MS for multielement analysis in small sample amounts of pathological thyroid tissue*. *Microchimica Acta*, 2000. **134**(3): p. 215-222.
- [16] Benesi, H.A. and J.H. Hildebrand, *A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons*. *Journal of the American Chemical Society*, 1949. **71**(8): p. 2703-2707.
- [17] Cantrel, L., *Caractérisation de l'acide hypoiodéux. Réactions d'oxydation de l'iode*. 1997, Université de Droit, d'Economie et de Sciences d'Aix-Marseille III. p. 203.
- [18] Windig, W. and J. Guilment, *Interactive self-modeling mixture analysis*. *Analytical chemistry*, 1991. **63**(14): p. 1425-1432.
- [19] Sobanska, S., et al., *Chemistry at level of individual aerosol particle using multivariate curve resolution of confocal Raman image*. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2006. **64A**(5): p. 1102-1109.

- [20] Duponchel, L., et al., *Multivariate curve resolution methods in imaging spectroscopy: Influence of extraction methods and instrumental perturbations*. Journal of Chemical Information and Computer Sciences, 2003. 43(6): p. 2057-2067.
- [21] Lamaison, L., *Caractérisation des particules atmosphériques et identification de leurs sources dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle*. 2006, Université des Sciences & Technologies de Lille: Lille. p. 284.
- [22] EURACHEM/CITAC, *Guide EURACHEM/CITAC: Quantifier l'incertitude dans les Mesures Analytiques - Deuxième Edition*. 2000: Traduit en Français sous l'égide du Laboratoire National d'Essais. Téléchargeable sur le site [www.lne.fr](http://www.lne.fr).
- [23] Akerlof, G. and G. Kegeles, *The density of aqueous solutions of sodium hydroxide*. Journal of the American Chemical Society, 1939. 61(5): p. 1027-1032.
- [24] Louvel, D., *Etalonnage d'une balance par les utilisateurs*. Sciences et Techniques de l'Ingénieur, 2010. R 1734: p. 1-25.
- [25] Weast, R.C. and S.M. Selby, *Handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 48th ed. 1967-1968, Cleveland, Ohio: The Chemical Rubber Co.
- [26] Girshick, S.L., C.P. Chiu, and P.H. McMurry, *Time-dependent aerosol models and homogeneous nucleation rates*. Aerosol Science and Technology, 1990. 13: p. 465-477.
- [27] Martin, F., *La nucléation homogène: étude des interactions vapeurs-aérosols dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire lors d'un accident grave*. 1997, Université de Provence Aix-Marseille 1. p. 110.
- [28] Xerri, B., et al., *Ab initio calculations and iodine kinetic modeling in the reactor coolant system of a pressurized water reactor in case of severe nuclear accident*. Computational and Theoretical Chemistry, 2012(0).

## **Chimie de l'iode et composition des aérosols dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave**

En cas d'accident grave sur un réacteur à eau sous pression, l'évaluation de la quantité d'iode susceptible d'être rejetée dans l'environnement revêt une grande importance du fait de la radiotoxicité et du caractère volatil de cet élément. Le rejet d'iode du cœur du réacteur endommagé et son transport dans les différentes parties du réacteur jusqu'à l'enceinte de confinement, ont été largement étudiés, en particulier dans les expériences Phébus-FP. A ce jour, les connaissances acquises et les modèles utilisés ne permettent pas de rendre compte complètement du comportement de l'iode observé lors d'essais à grande échelle. Une hypothèse est que l'iode gazeux proviendrait du circuit primaire à cause de processus qui limiteraient la formation d'iodure de césium. La formation d'iodure de césium pourrait être réduite à cause de la présence d'éléments qui piègeraient le césium (molybdène, bore) ou de limitations cinétiques. Des expériences de laboratoire dans un montage spécialement conçu reproduisent la chimie de mélanges  $\text{CsI}/\text{MoO}_3$  et  $\text{CsI}/\text{H}_3\text{BO}_3$  sous vapeur d'eau entre  $1600^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ . Les aérosols et les gaz présents à  $150^\circ\text{C}$  sont piégés séparément. Les analyses des phases condensées et aérosols par MEBE-EDX, microspectrométrie Raman, ICP-MS et XPS ont permis d'identifier des particules d'aérosols submicroniques collectés à  $150^\circ\text{C}$ . Les analyses des gaz piégés en solution par ICP-MS et spectroscopie UV-visible traduisent l'existence d'iode gazeux pour les deux systèmes étudiés {Cs, I, Mo, O, H} et {Cs, I, B, O, H}. Pour les deux systèmes, la chimie et le transport des espèces gazeuses et particulières dans la ligne expérimentale ont été modélisés à l'aide du code SOPHAEROS développé à l'IRSN. Les résultats expérimentaux ont ainsi pu être comparés aux résultats des simulations.

## **Iodine Chemistry and aerosol composition in the reactor coolant system of a nuclear power plant in case of a severe accident**

In case of a severe accident on a nuclear reactor, radioactive iodine may be released into the environment, impacting significantly the radiological consequences. Determination of the amount released, and of the physical state of iodine (gaseous form or solid aerosol form), is thus a major issue. The release of iodine from the damaged reactor core and its transport in the different parts of the reactor up to the reactor containment, have been extensively studied, particularly in the Phébus-FP large scale experiments. Phébus-FP results notably showed that a significant fraction of iodine under gaseous form can reach the containment. The models used in severe accident codes did not (and still does not) fully account for this iodine speciation. A likely explanation is that iodine keeps a gaseous form up to the containment due to some processes that limit the formation of caesium iodide in the reactor coolant system (RCS) (caesium iodide was assumed to be the dominant form of iodine in the RCS). Caesium iodide formation would be limited due to chemical kinetic limitations and due to the presence of other elements (molybdenum or boron) responsible for "trapping" the caesium. An experimental research program has been developed with the aim to study the chemical behaviour of iodine during its transport in the RCS, with presence of water steam, caesium and molybdenum or boron. Experiments are compared to calculations performed with the IRSN severe accident code ASTEC where a chemical kinetic model has been implemented.