



**HAL**  
open science

# Chimie de l'iode dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave : étude de mélanges CsI/MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau

Marion Lacoue-Nègre

## ► To cite this version:

Marion Lacoue-Nègre. Chimie de l'iode dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave : étude de mélanges CsI/MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau. Chimie théorique et/ou physique. Université Lille1 - Sciences et Technologies, 2010. Français. NNT : 2010LIL10163 . tel-01582133

**HAL Id: tel-01582133**

**<https://hal.science/tel-01582133v1>**

Submitted on 5 Sep 2017

**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.

Copyright

# THESE

Pour obtenir le grade de

**Docteur de**

**L'Université des Sciences et Technologies de Lille**

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Filière : Optique et Lasers, Physico-chimie, Atmosphère

**Marion LACOUE-NEGRE**

---

**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**

---

Soutenue le lundi 6 décembre 2010

Mme E. BLANQUET	<i>Directeur de Recherche CNRS (SIMaP, Grenoble)</i>	Rapporteur
M. H. WORTHAM	<i>Professeur (LCP, Marseille)</i>	Rapporteur
M. J-F. PAUWELS	<i>Professeur (PC2A, Lille)</i>	Examineur
M. F. ABRAHAM	<i>Professeur (ENSCL, Lille)</i>	Examineur
M. F. COUSIN	<i>Ingénieur (IRSN, St Paul lez Durance)</i>	Examineur
M. J-C. SABROUX	<i>Ingénieur (IRSN, Gif sur Yvette)</i>	Examineur
Mme S. SOBANSKA	<i>Chargée de Recherche CNRS (LASIR, Lille)</i>	Examineur
M. H. MUTELLE	<i>Ingénieur (IRSN, St Paul lez Durance)</i>	Examineur
M. C. BREMARD	<i>Directeur de Recherche CNRS (LASIR, Lille)</i>	Examineur



# Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UMR CNRS 8516) et le Laboratoire d'Expérimentation en Environnement et en Chimie de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN/DPAM/SERCI/LE2C). Je tiens donc à exprimer mes remerciements à Monsieur Guy BUNTINX et Madame Sylvie FILLET pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire.

Un grand merci à Monsieur Claude BREMARD d'avoir accepté de diriger mon travail. J'exprime ma profonde reconnaissance envers mes deux encadrants, Madame Sophie SOBANSKA et Monsieur Hervé MUTELLE. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir accordé leur confiance, pour leur disponibilité et pour m'avoir fait bénéficier de toutes leurs compétences.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Jean-François PAUWELS pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je remercie également Madame Elisabeth BLANQUET et Monsieur Henri WORTHAM d'avoir accepté de juger mon travail de thèse et pris sur leur temps pour se pencher sur la lecture du présent manuscrit. Je suis très reconnaissante envers Messieurs Francis ABRAHAM, Frédéric COUSIN et Jean-Christophe SABROUX d'avoir examiné ce travail de thèse.

Je tiens à remercier les personnes qui ont participé au bon déroulement de cette thèse et à leur contribution scientifique : Monsieur Jacky LAUREYNS et Madame Myriam MOREAU pour m'avoir aidée à utiliser le microRaman, Monsieur Frédéric COUSIN pour sa précieuse aide et ses conseils sur le module SOPHAEROS, Monsieur Charly TORNABENE pour sa disponibilité et sa patience pour les analyses ICP-MS, Messieurs Bruno MORASSANO et Bernard NOE pour leur aide et leurs conseils techniques sur le banc GAEC.

Et puis viennent ceux sans qui l' « en dehors » de la thèse aurait été morose. Tout d'abord les nordistes qui m'ont accueillie, moi la sudiste avec mes moinssss : les colocataires de bureau Juliette, Manon et Sara autrement appelées « l'équipe des Martines », Ophélie et Florence ; et ceux qui ont été présents et ont amené la bonne humeur lors des pauses : Emilie, Kasia, Manue, Matthieu, Marie, Myriam, Nacer, Nicolas ... Puis, les sudistes qui m'ont à leur tour intégrée parmi eux : les habitants du 327 et du 318 : Anne-Cécile, Bernard, Bruno, Charly, Christian, Doris, Julien, Juliette, Laurent, Mélany, Pauline, Philippe, Séverine, Sylvie... Je n'oublie pas non plus mes compatriotes thésards de l'ASTHEC : Amélie, Ansar, Elisabeth, Névenick, Nicolas, Sandra, Sébastien, Vincent et tous les autres. Merci pour toutes les soirées et les bons moments passés ensemble.

Il y a quelques mentions spéciales pour ceux qui ont été plus que présents en dehors de la thèse. Pauline et Laurent pour les courses communes, les glaces à Manosque et les heures passées à rire ; Sandra pour tout ce qu'on a vécu et partagé, les bons comme les mauvais moments ; Florence pour tout ce que tu m'as apporté durant mes séjours lillois, ton écoute, tes conseils et nos délires du vendredi après-midi. Et enfin, Séverine, tu m'as écoutée, soutenue et remontée le moral durant les moments les plus durs. Merci d'avoir été là. Merci d'avoir été une amie.

Enfin, les plus importants dans mon cœur, ma grand-mère, mes parents et mon frère qui m'ont toujours soutenue et sans qui je n'en serai pas arrivée là, et celui qui m'a accompagnée, m'a soutenue et m'a supportée durant ces trois années.

# Table des matières

<b>Notations mathématiques .....</b>	<b>11</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre 1 : Etat de l'art des connaissances sur la radiochimie des accidents nucléaires</b>	<b>21</b>
<b>1 Fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP). Scénario d'un accident grave de fusion du cœur.....</b>	<b>23</b>
<b>2 La recherche sur les accidents graves .....</b>	<b>27</b>
<b>3 La problématique de l'iode.....</b>	<b>31</b>
<b>4 Etude bibliographique du système {I, Cs, Mo, O, H} .....</b>	<b>34</b>
4.1 Etude bibliographique du système {I, O, H} .....	35
4.2 Etude bibliographique du système {Cs, O, H} .....	35
4.3 Etude bibliographique du système {Mo, O, H} .....	36
4.3.1 <i>Les oxydes de molybdène</i> .....	36
4.4 Etude bibliographique des composés mixtes du système {I, Cs, Mo, O, H} .....	39
4.4.1 <i>L'iodure de césium</i> .....	39
4.4.2 <i>Les molybdates de césium</i> .....	39
<b>Chapitre 2 : La ligne expérimentale GAEC.....</b>	<b>45</b>
<b>1 Description générale et paramètres de fonctionnement .....</b>	<b>47</b>
1.1 Introduction.....	47
1.2 Descriptif des principaux dispositifs composant le banc GAEC .....	50
1.2.1 <i>Générateur de mélange H<sub>2</sub>O/argon</i> .....	50
1.2.2 <i>Injection des réactifs I, Cs et Mo</i> .....	50
1.2.3 <i>Tube d'essai et zone de transport</i> .....	52
1.2.4 <i>Prélèvement des aérosols</i> .....	53
1.2.5 <i>Système de piégeage des gaz</i> .....	54

1.2.6	<i>Système de chauffe</i> .....	54
<b>2</b>	<b>Paramètres principaux de fonctionnement</b> .....	<b>55</b>
2.1	Temps de séjour des réactifs .....	55
2.2	Calcul des concentrations des réactifs injectés dans le banc GAEC .....	56
<b>3</b>	<b>Qualification thermohydraulique du banc GAEC</b> .....	<b>57</b>
3.1	Instrumentation .....	57
3.2	Grille d'essais .....	58
3.3	Résultats.....	59
<b>4</b>	<b>Mode opératoire général d'un essai dans le banc GAEC</b> .....	<b>61</b>
4.1	Etape 1 : Conditionnement thermohydraulique du banc .....	62
4.2	Etape 2 : Mise en position des creusets.....	62
4.3	Etape 3 : Collecte des aérosols et des espèces gazeuses .....	63
4.4	Etape 4 : Fin de la vaporisation, refroidissement du système .....	64
4.5	Etape 5 : Nettoyage du système .....	65
4.5.1	<i>Lixiviation du tube alumine</i> .....	66
4.5.2	<i>Nettoyage des autres parties du banc</i> .....	67
	<b>Chapitre 3 : Matériels et méthodes</b> .....	<b>69</b>
<b>1</b>	<b>Inductively Coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS</b> .....	<b>71</b>
1.1	Principe de l'ICP-MS.....	71
1.2	Les interférences en ICP-MS .....	73
1.3	Protocole d'analyse.....	74
1.4	Validation du protocole opératoire .....	75
1.4.1	<i>Limites de détection et de quantification</i> .....	75
1.4.2	<i>Analyse des blancs des filtres de collecte</i> .....	75
1.4.3	<i>Justesse</i> .....	76
1.4.4	<i>Fidélité</i> .....	76
1.5	Estimation de l'incertitude de mesure.....	76
1.5.1	<i>Incertitude liée à la justesse</i> .....	77
1.5.2	<i>Incertitude liée à la fidélité</i> .....	78
1.5.3	<i>Calcul de l'incertitude-type composée</i> .....	78
<b>2</b>	<b>Microscopie électronique à balayage, MEB</b> .....	<b>79</b>
2.1	Principe de la microscopie électronique et de la spectrométrie X .....	79

2.2	Microscopie électronique environnementale MEBE .....	80
2.3	Microscopie électronique à balayage à émission de champ.....	81
<b>3</b>	<b>Diffraction des rayons X .....</b>	<b>82</b>
3.1	Principe.....	82
3.2	Instrument.....	82
<b>4</b>	<b>Microspectrométrie et Imagerie Raman .....</b>	<b>83</b>
4.1	Principe de la diffusion Raman.....	83
4.2	Microspectrométrie Raman confocale .....	86
4.2.1	<i>Principe</i> .....	86
4.2.2	<i>Microspectromètre Raman LabRAM</i> .....	87
4.3	Traitement par analyse de courbes multivariée (MCR) .....	89
4.4	Spectres Raman des composés de référence .....	92
4.4.1	<i>Etude de l'iodure de césium CsI</i> .....	94
4.4.2	<i>L'hydroxyde de césium CsOH</i> .....	94
4.4.3	<i>Le trioxyde de molybdène MoO<sub>3</sub></i> .....	95
4.4.4	<i>Le dioxyde de molybdène MoO<sub>2</sub></i> .....	96
4.4.5	<i>Le molybdate de césium Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub></i> .....	98
4.5	Spectre Raman des filtres de collecte des particules.....	99
<b>5</b>	<b>Présentation du code de calcul SOPHAEROS .....</b>	<b>100</b>
5.1	Modélisation des différents phases .....	103
5.1.1	<i>La phase gazeuse</i> .....	103
5.1.2	<i>La phase aérosol</i> .....	104
5.2	Phénomènes physicochimiques .....	105
5.2.1	<i>Description des phénomènes se produisant en phase gazeuse</i> .....	105
5.2.2	<i>Description des phénomènes se produisant en phase aérosol</i> .....	107
5.3	Modélisation du banc GAEC à l'aide du code SOPHAEROS.....	110
<b>Chapitre 4 : Sublimation de CsI sous vapeur d'eau .....</b>		<b>113</b>
<b>1</b>	<b>Approche expérimentale.....</b>	<b>115</b>
1.1	Positionnement du creuset de CsI dans le banc GAEC.....	115
1.2	Condensation des espèces du système {I, Cs, O, H} dans le banc GAEC.....	118
1.2.1	<i>Quantités résiduelles de I et Cs à 150°C</i> .....	118
1.2.2	<i>Etude des particules et des gaz à 150°C</i> .....	120
1.2.3	<i>Bilan de matière des éléments I et Cs dans le banc GAEC</i> .....	126

1.3 Synthèse des résultats expérimentaux.....	127
<b>2 Modélisation de la chimie et du transport dans le banc GAEC.....</b>	<b>127</b>
2.1 Equilibres chimiques de sublimation de CsI sous vapeur d'eau .....	127
2.2 Modélisation de la chimie et du transport dans le banc GAEC des espèces du système {I, Cs, O, H} à l'aide du code SOPHAEROS .....	128
2.2.1 Calcul standard.....	129
2.2.2 Modification du profil de température du fluide .....	134
2.2.3 Modification du profil de température des parois internes .....	136
2.2.4 Ajout de particules d'alumine .....	137
<b>3 Conclusions .....</b>	<b>140</b>
<b>Chapitre 5 : Sublimation de MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau .....</b>	<b>141</b>
<b>1 Approche expérimentale.....</b>	<b>143</b>
1.1 Positionnement du creuset de MoO <sub>3</sub> dans le banc GAEC .....	143
1.2 Condensation des espèces du système Mo, O, H dans le banc GAEC.....	145
1.2.1 Quantités résiduelles en Mo à 150°C.....	145
1.2.2 Etude des particules et des gaz à 150°C .....	146
1.2.3 Bilan de matière en Mo dans le banc GAEC.....	153
<b>2 Modélisation de la chimie et du transport dans le banc GAEC.....</b>	<b>153</b>
2.1 Equilibres chimiques de sublimation de MoO <sub>3</sub> sous vapeur d'eau .....	153
2.2 Modélisation de la chimie et du transport dans le banc GAEC des espèces du système {Mo, O, H} à l'aide du code SOPHAEROS .....	154
2.2.1 Calcul standard.....	154
2.2.2 Ajout de particules d'alumine .....	156
2.2.3 Modification du profil de température du fluide .....	158
2.2.4 Modification du profil de température des parois internes .....	160
<b>3 Conclusions .....</b>	<b>161</b>
<b>Chapitre 6 : Co-sublimation de MoO<sub>3</sub> et de CsI sous vapeur d'eau – Mélanges excédentaires en MoO<sub>3</sub>.....</b>	<b>163</b>
<b>1 Approche expérimentale.....</b>	<b>165</b>
1.1 Co-sublimation de CsI et de MoO <sub>3</sub> sous vapeur d'eau dans GAEC .....	165
1.2 Condensation des espèces du système I, Cs, Mo, O, H entre 1100 et 150°C sous vapeur d'eau .....	167

1.2.1	<i>Analyse des dépôts collectés sur les lamelles de quartz.....</i>	167
1.2.2	<i>Quantités résiduelles en I, Cs et Mo à 150°C .....</i>	172
1.2.3	<i>Particules collectées sur les filtres à 150°C.....</i>	173
1.2.4	<i>Réaction entre MoO<sub>3</sub> et CsI déposés sur filtre en présence d'eau liquide .....</i>	176
1.2.5	<i>Quantités résiduelles de Mo, de Cs et de I en aval des filtres .....</i>	177
1.2.6	<i>Bilan de matière des éléments I, Cs et Mo dans le banc GAEC.....</i>	178
1.2.7	<i>Synthèse des résultats expérimentaux .....</i>	179
<b>2</b>	<b>Modélisation de la chimie et du transport dans le banc GAEC.....</b>	<b>180</b>
2.1	Equilibres chimiques en phase gazeuse dans le système {I, Cs, Mo, O, H} .....	180
2.2	Modélisation de la chimie et du transport dans le banc GAEC des espèces du système {I, Cs, Mo, O, H} à l'aide du code SOPHAEROS .....	181
2.2.1	<i>Calcul standard.....</i>	182
2.2.2	<i>Modification du profil de température du fluide .....</i>	189
2.2.3	<i>Modification du profil de température des parois internes .....</i>	191
2.2.4	<i>Ajout de particules d'alumine .....</i>	193
2.2.5	<i>Modification de la tension superficielle de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.....</i>	197
<b>3</b>	<b>Discussion.....</b>	<b>200</b>
<b>4</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>205</b>
<b>Chapitre 7 : Co-sublimation de MoO<sub>3</sub> et de CsI sous vapeur d'eau – Mélanges excédentaires en CsI.....</b>		
<b>207</b>		
<b>1</b>	<b>Approche expérimentale.....</b>	<b>209</b>
1.1	Cosublimation de CsI et de MoO <sub>3</sub> sous vapeur d'eau dans le banc GAEC .....	209
1.2	Cocondensation des espèces du système I, Cs, Mo, O, H sous vapeur d'eau dans le banc GAEC.....	210
1.2.1	<i>Dépôts collectés dans le four entre 1150 et 712°C .....</i>	210
1.2.2	<i>Analyse des quantités résiduelles en I, Cs et Mo à 150°C : ligne 'by-pass'.....</i>	215
1.2.3	<i>Particules collectées sur les filtres à 150°C.....</i>	216
1.2.4	<i>Quantités résiduelles de Mo, de Cs et de I en aval des filtres .....</i>	218
1.2.5	<i>Synthèse des résultats expérimentaux .....</i>	219
<b>2</b>	<b>Modélisation de la chimie et du transport dans la ligne GAEC.....</b>	<b>219</b>
2.1	Equilibres chimiques en phase gazeuse dans le système {I, Cs, Mo, O, H} .....	219
2.2	Modélisation de la chimie et du transport dans le banc GAEC des espèces du système {I, Cs, Mo, O, H} à l'aide du code SOPHAEROS .....	220
2.2.1	<i>Calcul standard.....</i>	221

2.2.2	<i>Modification du profil de température du fluide</i> .....	227
2.2.3	<i>Modification du profil de température des parois internes</i> .....	229
2.2.4	<i>Ajout de particules d'alumine</i> .....	230
2.2.5	<i>Modification de la tension superficielle de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub></i> .....	231
<b>3</b>	<b>Discussion</b> .....	<b>232</b>
<b>4</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>234</b>
	<b>Conclusions et perspectives</b> .....	<b>235</b>
	<b>Annexes</b> .....	<b>243</b>
	<b>Bibliographie</b> .....	<b>249</b>

# Notations mathématiques

$S_b$	Coefficient de saturation des vapeurs sursaturées à la température du fluide
$S_w$	Coefficient de saturation des vapeurs sursaturées à la température des parois
$C_i$	Concentration de l'élément/espèce i (mol/l)
R	Constante des gaz parfaits ( $R=8.314 \text{ J.K}^{-1}$ )
$\dot{n}_i$	Débit molaire de l'élément/espèce i ( $\text{mol.s}^{-1}$ )
$\dot{n}_T$	Débit molaire du fluide porteur ( $\text{mol.s}^{-1}$ )
$Q_v$	Débit volumique du gaz porteur (g/l)
$\dot{Q}_p$	Débit massique de condensation des vapeurs sur les particules (g/s)
$\dot{Q}_w$	Débit massique de condensation des vapeurs sur les parois (g/s)
D	Diamètre interne du tube (m)
$m_i$	Masse de l'élément/espèce i (g)
$M_i$	Masse molaire de l'élément/espèce i (g/mol)
Re	Nombre de Reynolds
P	Pression totale (Pa)
S	Section du tube ( $\text{m}^2$ )
$\tau_s$	Taux de sorbtion des vapeurs sur les parois (/s)
$J_m$	Taux massique de nucléation homogène (kg/s)
$\tau_d$	Taux de dépôt des aérosols sur les parois (/s)
$\bar{\Lambda}$	Taux de resuspension mécanique des aérosols (/s)
T	Température (K)
$t_s$	Temps de séjour (s)
$t_{\text{vap}}$	Temps de vaporisation de l'élément/espèce (s)
$V_f$	Vitesse du gaz porteur (m/s)



*A ma grand-mère*  
*A mes parents*  
*A Max*  
*A David*



# Introduction générale

---



**E**n cas de fusion du cœur d'un Réacteur nucléaire à Eau sous Pression (REP), les Produits issus de la Fission (PF) de l'uranium 235 ( $^{235}\text{U}$ ) peuvent contaminer l'environnement s'ils franchissent la dernière barrière de confinement, à savoir l'enceinte du réacteur. Ce type d'accident, qualifié de grave, a une probabilité d'occurrence faible mais ses conséquences s'avèrent dramatiques comme le démontre la catastrophe de Tchernobyl survenue en 1986.

Lors d'un accident grave, la quantité de radioactivité susceptible de se disperser dans l'atmosphère dépend en tout premier lieu de la cinétique de relâchement des PF depuis le combustible et de leur transport dans les différentes zones qui composent le réacteur. Pour améliorer les connaissances sur ces phénomènes, de nombreux programmes de recherche expérimentaux ont été menés de par le monde. On distingue habituellement les programmes dits analytiques, dédiés à l'étude de certains mécanismes, et les essais intégraux, tels que ceux du programme international « PHEBUS-FP » qui couvrent toutes les étapes d'un accident.

Pour transposer les résultats expérimentaux à l'échelle du réacteur, de nombreux codes de calcul ont été développés par les organismes de sûreté. L'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire) utilise le système ASTEC (*Accident Source Term Evaluation Code*), fruit d'une collaboration avec son homologue allemand GRS (*Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH*). Ce logiciel se compose de plusieurs modules qui traitent spécifiquement les phénomènes qui se produisent dans les différentes parties du REP lors de chaque étape de l'accident. Le module SOPHAEROS modélise ainsi le transport et la physicochimie des PF sous forme gaz ou aérosol dans les circuits primaires et secondaires d'un REP.

L'iode 131 ( $^{131}\text{I}$ ) est l'un des produits de fission le plus étudié du fait de sa radiotoxicité et de sa volatilité qui lui confère un potentiel de dispersion important. L'analyse des essais « PHEBUS-FP » a montré la complexité de la chimie de l'iode dans les conditions d'un accident grave. Ainsi, les calculs réalisés ne permettent pas, à ce jour, de retrouver les fractions d'iode sous forme volatile observées expérimentalement à court terme dans l'enceinte pour les différentes situations accidentelles explorées (Girault, 2009). L'écart entre simulations et mesures pourrait résulter d'un apport direct d'iode gazeux depuis le circuit primaire, apport qui serait mal évalué par les modèles existants.

Pour étayer cette hypothèse, 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 vise à reproduire les réactions physico-chimiques susceptibles d'intervenir

dans le circuit primaire au cours du transport de l'iode depuis sa sortie du cœur du réacteur jusqu'à son arrivée dans l'enceinte de confinement, pour différentes conditions aux limites et pour des systèmes réactionnels complexes. Ces derniers font intervenir jusqu'à une dizaine d'éléments, qui peuvent être des produits de fission (I, Cs, Mo, Rb, Te ...), des éléments de structure et des éléments issus de la dégradation des barres de contrôle (Ag, In, Cd ...).

En parallèle au programme CHIP (Roki, 2009), une étude expérimentale ciblée sur des systèmes chimiques moins complexes a été initiée. L'un des objectifs fixés est d'analyser la composition élémentaire et moléculaire de la phase aérosol afin d'apporter des informations supplémentaires sur les chemins réactionnels ou les processus physicochimiques mis en jeu dans la formation d'iode sous forme gaz. Un autre volet est de comparer les résultats expérimentaux avec ceux issus des simulations réalisées à l'aide du code SOPHAEROS. Ce mémoire de thèse présente les premiers résultats obtenus dans le cadre de cette étude.

Le travail de recherche a été focalisé sur le système chimique {I, Cs, Mo, O, H} à partir des spécifications générales du programme CHIP qui fixent les éléments considérés comme prioritaires pour la chimie de l'iode (Cantrel, 2008).

Ce manuscrit s'articule en huit parties distinctes. Le Chapitre 1 rappelle tout d'abord succinctement la phénoménologie d'un accident grave puis présente les connaissances acquises sur le système {I, Cs, Mo, O, H} dans nos conditions d'étude. Un résumé des travaux publiés sur la chimie des éléments I, Cs et Mo et en particulier sur les phases de MoO<sub>3</sub>, ses hydrates et les polymolybdates de césium complète ce premier chapitre.

La conception et la qualification du banc expérimental qui a servi à la réalisation des essais fait l'objet du Chapitre 2. Le Chapitre 3 fait état des méthodes et des techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Il contient également une brève introduction au module de calcul SOPHAEROS qui a été utilisé pour analyser la physicochimie des écoulements gaz/aérosols dans le banc GAEC.

Dans les Chapitres 4 et 5, les résultats expérimentaux concernant la vaporisation séparée de CsI et de MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau sont décrits et comparés aux simulations SOPHAEROS.

Les Chapitres 6 et 7 concernent les résultats de la vaporisation simultanée sous vapeur d'eau de MoO<sub>3</sub> et de CsI, d'une part, dans le cas d'un excès de MoO<sub>3</sub> (Chapitre 6) et d'autre part, dans le cas d'un excès de CsI (Chapitre 7)

Enfin, dans la conclusion, les apports spécifiques des expériences GAEC sur la compréhension du système {I, Cs, Mo, O, H} dans les conditions d'étude sont rappelés. Des études complémentaires sont proposées afin d'améliorer les modèles implantés dans le logiciel de calcul SOPHAEROS.

Le travail de recherche a été réalisé sur deux sites : le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UMR 8516) Unité mixte de recherche de l'Institut de chimie (INC) du CNRS et de l'Université de Lille1, et le Laboratoire Expérimental en Environnement et en Chimie (L2EC) de l'IRSN à Cadarache.



# Chapitre 1 : Etat de l'art des connaissances sur la radiochimie des accidents nucléaires

---

es incidents et les accidents qui peuvent se produire dans des installations nucléaires sont classifiés selon l'échelle internationale des événements nucléaires (INES *International Nuclear Event Scale*). L'échelle varie du niveau zéro, qui se réfère à

**L** une anomalie sans importance pour la sûreté jusqu'au niveau 7. L'accident du réacteur de Three Mile Island 2 en 1979 aux Etats-Unis et plus récemment, l'explosion en 1986 du réacteur 4 de la centrale de Tchernobyl en Ukraine, sont des exemples d'accidents classés respectivement aux niveaux 5 et 7. De tels accidents, qualifiés de graves, se distinguent par l'émission potentielle ou effective de produits radioactifs dans l'environnement. Dans le cas de Tchernobyl, l'explosion et l'incendie ont propulsé dans l'atmosphère des quantités massives de gaz radioactifs, krypton, xénon, iode principalement, et des poussières contenant entre autres du césium 137 ( $^{137}\text{Cs}$ ) et de l'iode 131 ( $^{131}\text{I}$ ). Les produits gazeux radioactifs ont été rapidement dispersés sur de grandes distances dans l'atmosphère.

Un accident grave a généralement pour origine un défaut de refroidissement du cœur du réacteur. La structure des éléments combustibles peut alors se dégrader mécaniquement puis fondre. La fusion du cœur entraîne une série de phénomènes physiques et chimiques complexes qui se traduisent par l'émission de produits de fission et de structure dans l'enceinte en béton du réacteur. En cas de perte d'intégrité de cette enceinte, il y a alors relâchement de produits radioactifs dans l'environnement. Les conséquences radiologiques d'un tel accident sont telles que la plupart des pays ayant un programme électronucléaire important, tels que les Etats-Unis, le Japon, l'Allemagne, la Belgique, le Canada, la Corée du sud, la Suisse, la Suède, la Russie et la France, ont engagé des programmes de recherche nationaux et internationaux sur ce sujet. Ces programmes de recherche ont débouché notamment sur l'élaboration de codes de calcul permettant de simuler un transitoire accidentel à l'échelle du réacteur.

Dans ce chapitre, on présente tout d'abord brièvement le fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP) et la formation des produits de fission au niveau du combustible, puis on décrit de manière simplifiée le déroulement d'un accident dit de fusion du cœur. Dans une deuxième partie, sont présentés les principaux programmes de recherche relatifs aux accidents graves en se focalisant plus particulièrement sur le programme expérimental PHEBUS-FP et sur le code de calcul ASTEC. Les principaux résultats obtenus lors des essais PHEBUS-FP et des simulations par le code ASTEC sont rappelés, et la chimie des produits de fission dans le circuit primaire lors d'un accident grave est brièvement résumée.

La troisième partie fait état des connaissances relatives à la chimie de l'iode dans le circuit

primaire de refroidissement. On justifie le choix du système chimique pour étudier la chimie de l'iode à partir de mélanges CsI-MoO<sub>3</sub> dans des conditions expérimentales représentatives du circuit primaire de refroidissement. Enfin une revue bibliographique donne un aperçu des principales propriétés physico-chimiques et spectroscopiques des produits susceptibles de se former dans les conditions hydrothermales qui existent dans le circuit primaire.

## **1 Fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP). Scénario d'un accident grave de fusion du cœur**

Un réacteur nucléaire est un système de production d'énergie qui utilise comme combustible des matériaux fissiles. Le combustible est constitué soit d'oxyde d'uranium, soit d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium. Il est conditionné sous la forme de pastilles qui sont 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. Le cœur est refroidi par un fluide caloporteur qui circule dans un circuit fermé appelé circuit primaire. Les réacteurs nucléaires en fonctionnement sur le sol français utilisent tous comme fluide caloporteur de l'eau sous pression. L'eau joue à la fois le rôle de fluide réfrigérant en extrayant l'énergie produite par le combustible, et de modérateur en ralentissant les neutrons. Dans le circuit primaire, l'eau est pressurisée à 15 MPa pour être maintenue en phase liquide à la température de fonctionnement de 300°C. Le circuit primaire, constitué de trois ou quatre boucles, transmet l'énergie à un circuit secondaire par le biais de générateurs de vapeur disposés sur chaque boucle. L'eau du circuit secondaire, pressurisée à 6 MPa, se vaporise au contact des tubes du générateur de vapeur. La vapeur ainsi générée actionne une turbine qui entraîne un alternateur produisant ainsi de l'électricité. L'ensemble du circuit primaire est confiné dans une enceinte en béton où seules les tubulures d'entrée et de sortie du circuit secondaire communiquent avec l'extérieur. Il existe donc trois barrières de confinement dans un Réacteur à Eau sous Pression (REP) :

- La première, constituée par le gainage métallique des crayons,
- La seconde, par le circuit primaire de refroidissement du cœur,
- Enfin, l'enceinte de confinement en béton.

Les réactions nucléaires opérant dans les pastilles de combustible génèrent des produits de

fission (PF) essentiellement sous forme gaz, tels que les gaz rares krypton et xénon, ou volatils, tels que I, Cs, Br, Rb, Te, Sb. Les PF sont créés pendant l'irradiation selon un rendement spécifique à chacun d'eux et dépendent du type de fission. Un des paramètres clé gouvernant la chimie des PF dans le combustible est le potentiel oxygène. Dès que la fission commence, il y a en effet génération d'oxydes. Certains de ces oxydes sont solubles dans le réseau de  $UO_2$  (lanthanides, Y, Nb, Zr, et dans une moindre mesure Mo), d'autres sont insolubles (Ba, Sr). Les autres PF peu sensibles aux teneurs en oxygène restent sous forme d'éléments et diffusent dans les pastilles de combustible. Le Tableau 1.1 (Bowsher, 1987) regroupe les PF selon leurs propriétés chimiques, ainsi que leur spéciation attendue dans le combustible. Les espèces indiquées dans le tableau proviennent, soit de mesures expérimentales réalisées après analyse de pastilles de combustible, soit par calcul thermodynamique à l'équilibre.

*Tableau 1.1: Classification des PF et leurs possibles formes chimiques dans une pastille de combustible de  $UO_2$  dans un réacteur en fonctionnement (Bowsher, 1987)*

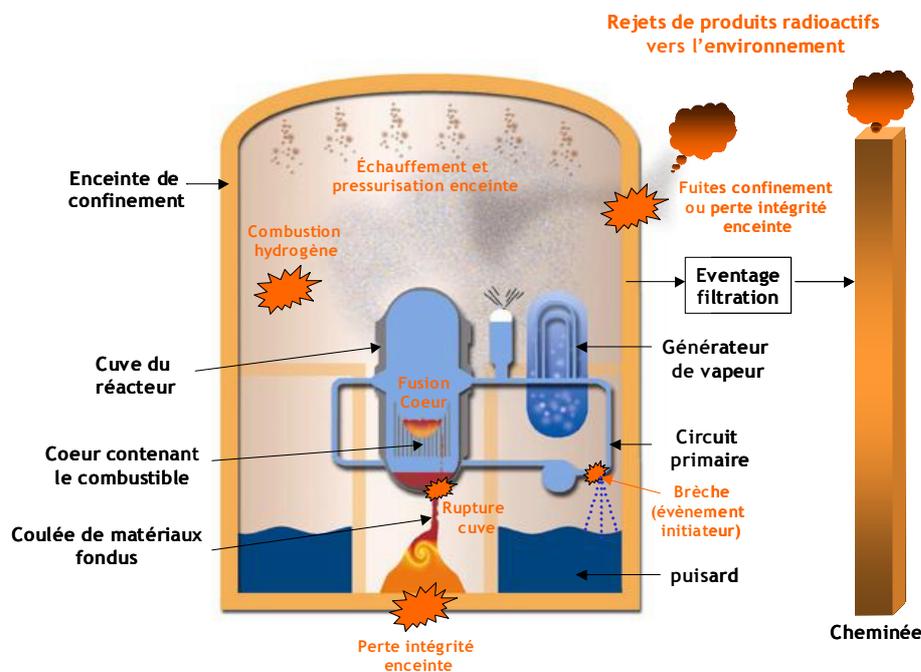
Ordre d'importance	PF	Forme chimique
1	Xe, Kr	Xe, Kr
2	I, Br	Solution solide halide, CsI, I, $I_2$
3	Cs, Rb	Cs, CsI, $Cs_2UO_{3.56}$ , $Cs_2UO_4$ , $Cs_2Te$ , $Cs_2MoO_4$
4	Te, Se	phases chalcogénures, $Cs_2Te$
5	Ba, Sr	oxydes dissous dans les pastilles de combustible, ou en phases séparées : BaO, $Ba_2(ZrUPu)O_3$
6	Mo	alliage métallique, $MoO_2$ , $Cs_2MoO_4$
7	Tc, Ru, Rh, Pd	alliage métallique
8	La, Y, Zr, Nb, lanthanides, actinides	oxydes dissous dans les pastilles de combustible
9	Ag, Cd, In, Sn, Sb	non déterminé

La chimie des PF volatils (Br, Rb, Te, I, Cs) se produisant dans le cœur d'un réacteur en fonctionnement est assez complexe : leur état chimique n'est pas complètement clarifié à ce jour. L'hypothèse de formation de composés définis tels que CsI,  $Cs_2MoO_4$  ou des uranates de césium a été souvent formulée, mais n'a pas été confirmée expérimentalement (Bowsher, 1987; IRSN/CEA, 2006).

Les PF radiologiquement significatifs sont l'iode, le césium et le tellure, et dans une moindre mesure, le baryum, le strontium, le molybdène et les lanthanides.

L'occurrence d'un accident grave de réacteur conduisant à la fusion du cœur est de très faible probabilité car elle suppose une combinaison de défaillances des systèmes de sécurité du réacteur et/ou d'erreurs humaines, et l'impossibilité de ramener le réacteur dans une situation stable (en ordre de grandeur,  $10^{-5}$  par réacteur et par an). Cependant, un tel accident peut conduire à des rejets radioactifs importants dans l'environnement. Une séquence d'évènements typiques pouvant survenir dans un accident grave de réacteur qui conduirait à la rupture de confinement peut être décrite de la manière suivante (Figure 1.1).

Figure 1.1 : Réacteur nucléaire à eau pressurisée – Scénario d'accident de fusion du cœur



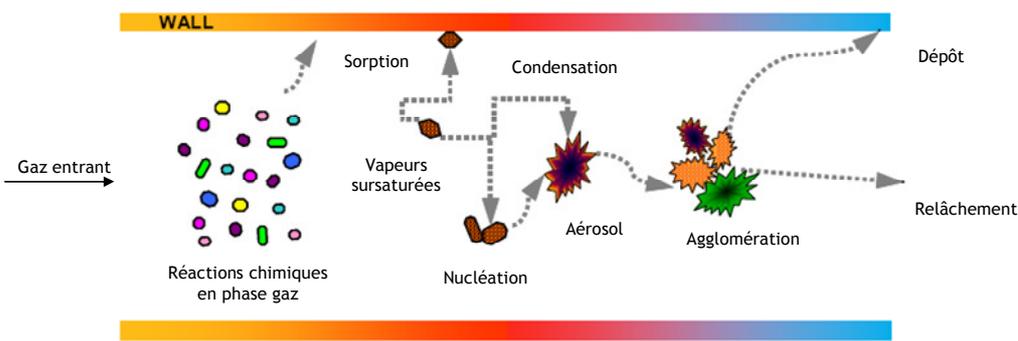
L'évènement initiateur peut être une rupture de canalisation (brèche) au sein du circuit primaire provoquant le déversement de l'eau de refroidissement dans le puisard de l'enceinte de confinement, le dénoyage du cœur, l'augmentation de température du cœur et la chute de pression dans le circuit primaire, et donc la vaporisation de l'eau du circuit primaire. On parle de brèche en branche chaude, lorsque la brèche se situe entre l'entrée du circuit primaire (alors à  $1600^{\circ}\text{C}$ ) et le générateur de vapeur, les températures dans cette partie du circuit primaire varient de  $900$  à  $700^{\circ}\text{C}$ . Une brèche en branche froide se situe après le générateur de vapeur d'eau, le fluide caloporteur ayant transféré ses calories, la température est alors de

150°C.

Lors du dénoyage prolongé du cœur, le combustible s'échauffe progressivement sous l'effet de la puissance résiduelle, provenant essentiellement de l'activité des produits de fission, qui n'est plus évacuée. Le dénoyage du cœur ne mène à sa fusion, et donc à l'accident grave, que s'il n'est plus possible d'injecter dans la cuve un débit d'eau suffisant pour refroidir le cœur intact. Le dénoyage du cœur peut être atteint en quelques minutes ou plusieurs heures, voire plusieurs jours. Les gaines de zircaloy contenant le combustible du cœur, qui sont en fonctionnement normal à une température inférieure ou égale à 350°C, se déforment à partir de 700 à 900°C, en raison de la dégradation de leurs propriétés mécaniques. En fonction de la différence de pression entre la cuve et les gaz contenus dans les crayons (principalement composés du gaz neutre et des gaz rares, xénon et krypton en particulier), les gaines vont se déformer, puis se rompre. A partir de 1100°C, une réaction exothermique d'oxydation des gaines par la vapeur d'eau se produit, menant à une production importante d'hydrogène et d'un fort dégagement thermique. Sous l'effet de l'échauffement, la rupture des gaines (première barrière de confinement) libère les gaz rares (Xe, Kr), les produits de fission (PF) les plus volatils (I, Cs, Mo, Rb, Te) et les éléments issus de la dégradation des matériaux de structure (B, Ag, In, Cd) qui vont être transportés, principalement sous forme gaz, au sein d'un mélange gazeux H<sub>2</sub>O ou H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O dans le circuit primaire. La dégradation du cœur peut également entraîner la formation de mélanges de matières en fusion (corium) lesquelles s'écoulent à travers le cœur, et vont s'accumuler en partie basse de la cuve, pouvant provoquer sa rupture. 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).

Lors de leur transport depuis le cœur vers l'enceinte, les PF et matériaux de structure subissent de nombreuses transformations physiques et chimiques dans le circuit primaire. Les principaux phénomènes intervenant dans cette partie du réacteur sont schématisés Figure 1.2.

Figure 1.2 : Phénomènes physiques mis en jeu dans le circuit primaire



Lorsque la température diminue, les vapeurs sursaturées se condensent sur les parois froides, et/ou s’y adsorbent. Elles peuvent également former des aérosols par nucléation homogène ou se condenser sur des particules déjà présentes dans le circuit (nucléation hétérogène). La taille des aérosols va évoluer le long du circuit par condensation des vapeurs et/ou par agglomération. Ces aérosols peuvent se déposer sur les parois du circuit par différents mécanismes (principalement par sédimentation gravitationnelle ou par thermophorèse) ou être relâchés dans l’enceinte de confinement, via la brèche initiatrice.

Le comportement des PF et matériaux de structure dans le circuit primaire dépend des paramètres physiques et chimiques régnant au sein de circuit. La vaporisation, la formation et le transport des aérosols ainsi que des PF gazeux seront dépendant des paramètres thermohydrauliques tels que la température, la pression et les débits gazeux, alors que leur chimie sera surtout affectée par les conditions de température et le taux d’hydrogène présent dans le circuit. Ces conditions varient selon les conditions d’accidents.

## 2 La recherche sur les accidents graves

Depuis l’accident du réacteur n° 2 de la centrale nucléaire américaine de Three Mile Island, le 28 mars 1979, qui s’est traduit par la fusion de la moitié du cœur du réacteur et des rejets de produits de fission limités, un ensemble de programmes expérimentaux de recherche en sûreté a été réalisé par de nombreux organismes internationaux à travers le monde. De nombreux modèles de simulation ont également été développés pour calculer le déroulement de tels accidents, en évaluer les conséquences et apprécier l’efficacité des différentes mesures qui pourraient être mises en œuvre pour en limiter les effets.

Le programme expérimental PHEBUS-FP, conduit dans le réacteur PHEBUS 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). L'installation PHEBUS (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 la partie primaire du générateur de vapeur et d'un réservoir de 10 m<sup>3</sup> simulant l'enceinte de confinement. Ce réacteur expérimental permet d'étudier, dans des conditions expérimentales représentatives de celles d'un réacteur nucléaire à eau sous pression (Schwarz, 1999), 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 PHEBUS-FP comprend 5 essais qui ont été réalisés avec succès de 1993 à 2004. Un premier groupe de 3 essais (FPT-0, FPT-1, FPT-2) 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 essais ont été réalisés avec une barre de commande en alliage Ag-In-Cd. Un quatrième essai (FPT-4) 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. Enfin, le cinquième essai (FPT-3) 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.

Un essai se déroule en deux phases successives. La première phase dite de 'dégradation' dure quelques heures, au cours de laquelle la puissance du cœur du réacteur est augmentée conduisant à une augmentation de la température du combustible, jusqu'à la liquéfaction et la délocalisation des matériaux (entre 2300 et 2500°C). La dégradation du cœur entraîne le relâchement des produits de fission et leur transport dans le circuit et dans l'enceinte de confinement. A la fin de cette phase, le réacteur PHEBUS est arrêté. La seconde phase est appelée phase 'enceinte', au cours de laquelle les grandeurs d'intérêt sont mesurées pour permettre une meilleure compréhension des phénomènes de transport et de dépôt des PF et des produits de dégradation des matériaux dans le circuit primaire ainsi que leur comportement dans l'enceinte. Une attention particulière a été portée à la compréhension du comportement de l'iode, compte tenu de sa complexité et de l'impact radiologique

prépondérant à court terme de cet élément. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que les fractions des produits de fission relâchés du combustible vers le circuit primaire sont, de manière générale, similaires pour les essais FPT-0-1-2.

Ces essais ont permis de classer schématiquement les produits et les gaz de fission en 4 catégories de volatilités décroissantes :

- les gaz de fission et PF volatils (Kr, Xe, I, Cs, Br, Rb, Te, Sb, Ag). La cinétique de relâchement de ces éléments est accélérée en conditions oxydantes ;
- les PF semi volatils (Mo, Ba, Y, Rh) caractérisés par un relâchement très élevé sensible aux conditions oxydo-réductrices ;
- les PF peu volatils (Sr, Nb, Ru, La, Ce, Eu, Np) caractérisés par un relâchement faible mais significatif pendant la phase de dégradation des crayons de combustible ;
- les PF non volatils (Zr et Nd) qui sont les PF les plus réfractaires.

Dans les essais PHEBUS-FP, les formes chimiques ne sont pas mesurées directement, compte tenu des limites de détection des différentes techniques sur des matériaux radioactifs en faible quantité molaire. En revanche, des indications indirectes sont fournies par la volatilité des éléments (température où ils se condensent) et leur solubilité dans l'eau ou l'acide. La spéciation chimique des PF sous forme gazeuse est en principe calculable à l'équilibre si on connaît la concentration des différents éléments et les propriétés thermodynamiques des différentes espèces susceptibles de se former. Ce dernier point pose une difficulté pratique liée à l'exhaustivité des bases de données et aux incertitudes subsistant sur certaines données. Par ailleurs l'équilibre thermodynamique n'est pas toujours atteint. Si c'est probablement le cas à haute température au voisinage du cœur, ça ne l'est probablement pas aux températures en branche froide. Ceci implique que des phénomènes de cinétique chimique dans les zones de variation de température vont influencer sur la nature des espèces formées. Une revue complète de la chimie des PF dans le circuit primaire d'un REP a été réalisée par Bowsher (Bowsher, 1987). Les formes chimiques supposées dans le passé ont été remise en cause par les résultats des essais PHEBUS-FP montrant par exemple que le césium était sous forme condensée à 700°C, ce qui est incompatible avec la forme hydroxyde (CsOH) prédit dans les travaux antérieurs. Les essais ont également mis en évidence des relâchements de molybdène, en atmosphère oxydante, en quantité bien plus importante que prévu et que le molybdène se trouvait en excès par rapport au césium, favorisant la formation de molybdates de césium. Pour ce qui concerne l'iode, les essais PHEBUS-FP montrent que, suivant les conditions, on peut avoir absence ou présence de CsI et d'au moins une espèce plus volatile. Cette spéciation

chimique n'est actuellement pas reproduite par les modèles.

L'émission des aérosols de matériaux de structure est également à prendre en compte dans l'interprétation des phénomènes se produisant lors d'un accident. Ils constituent une part importante des aérosols circulant dans le circuit primaire et relâchés dans l'enceinte de confinement. De plus, certains d'entre eux peuvent réagir avec les PF, comme l'argent avec l'iode, et peuvent ainsi influencer sur le comportement des PF dans le circuit primaire.

Exceptés I, Cs et Cd, la plupart des éléments sont transportés sous forme condensée dans la branche chaude du circuit primaire, régulée à 700°C. On retient deux zones de rétention dans le circuit primaire : la portion de la branche chaude située au-dessus de la grappe de combustible, où le gradient de température varie de 1700°C à 700°C, et la branche ascendant du générateur de vapeur (Clément, 2003). La taille et la composition des aérosols ont pu être évaluées au cours des essais PHEBUS par des prélèvements ponctuels effectués en branche chaude et en branche froide grâce à l'utilisation d'impacteurs. Les résultats évoluent sensiblement en fonction de l'essai (FPT-0-1-2), et aussi du moment de la collecte dans l'essai. De manière générale, et pour chacun des trois essais, l'analyse des impacteurs indique une population d'aérosols quasi log-normale en branche froide, avec un diamètre aérodynamique médian en masse (AMMD) compris entre 1,4 µm et 3 µm. En branche chaude, les aérosols sont sensiblement plus petits, de l'ordre de 1,5 à 2 µm. La taille des aérosols est dépendante du temps de transit. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de quelques plateaux d'impacteur montre des particules agglomérées, dont la taille élémentaire est évaluée entre 0,1 et 0,5 µm (Kissane, 2008). En ce qui concerne la composition élémentaire des aérosols, les analyses montrent que les particules sont majoritairement composées d'éléments des matériaux de structure. Le césium est présent sous forme condensée dès 700°C, et en plus grande quantité que l'iode, indiquant qu'il doit être présent à l'entrée du circuit sous une forme moins volatile que CsI (Clément, 2003).

Pour transposer les résultats obtenus à échelle réduite au cas réacteur, des codes de calculs sont développés, dont le logiciel ASTEC est développé en commun par l'IRSN et GRS pour simuler l'ensemble d'un accident grave dans un réacteur à eau légère. Le logiciel ASTEC capitalise, sous forme de modèles mathématiques, les connaissances acquises 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.

Parmi les différents modules du code ASTEC, le module SOPHAEROS calcule le transport

des produits de fission dans le circuit primaire. Il modélise la chimie en phase vapeur, la formation des aérosols et leur évolution. Il permet la prédiction des proportions et spéciations chimiques des espèces formées en phase gaz en supposant que le mélange est à l'équilibre thermodynamique. Les capacités du module SOPHAEROS à simuler le transport des produits de fission dans un REP sont données dans une publication récente (Cousin, 2008).

La validation du code SOPHAEROS s'effectue principalement en comparant les prévisions aux résultats expérimentaux obtenus lors des essais PHEBUS-FP. La confrontation des résultats portent principalement sur la volatilité des produits de fission. Les principaux phénomènes physiques et chimiques dans la phase gaz et les aérosols, caractérisant la rétention des produits de fission dans le circuit primaire et leur transport vers l'enceinte, sont reproduits de façon raisonnable par le code SOPHAEROS. Les interprétations des essais FPT0 et FPT1 ont été réalisés récemment par Bujan (Bujan, 2010). Mais certaines discordances entre expérimentation et simulation numérique demeurent concernant particulièrement la prévision de la fraction d'iode sous forme gazeuse rejetée vers l'enceinte, qui est sous évaluée par le code.

L'amélioration de la modélisation de la chimie par le logiciel SOPHAEROS passe par la prise en compte d'un nombre plus grand de paramètres ce qui nécessite des expériences complémentaires qui sont réalisées dans le programme expérimental CHIP (Roki, 2009) conduit au SERCI/L2EC ainsi que dans le cadre de cette thèse. Le module SOPHAEROS du logiciel ASTEC qui est largement utilisé dans le travail de thèse sera détaillé dans le Chapitre 3.

### **3 La problématique de l'iode**

Une attention particulière est accordée au comportement de l'iode du fait des conséquences radiologiques importantes en cas d'émission de cet élément dans l'environnement dans les jours qui suivent la fusion du cœur. A ce titre la fraction d'iode sous forme gazeuse parvenant dans l'enceinte a un intérêt majeur.

Un des résultats les plus inattendus et ayant un impact pour la sûreté est la mise en évidence expérimentale d'une fraction d'iode volatil à basse température dans l'enceinte de confinement très tôt durant les essais PHEBUS-FPT -0-1-2-3 (Tableau 1.2) (Girault, 2010).

Le Tableau 1.2 présente les fractions d'iode mesurées dans l'enceinte de confinement durant les essais PHEBUS-FP, FPT0 à FPT3. Deux valeurs sont renseignées. Il s'agit premièrement de la fraction d'iode totale (sous forme gaz et aérosol) relâchée dans l'enceinte, qui est 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. La fraction d'iode gazeux évolue en fonction des phénomènes physicochimiques intervenant dans l'enceinte (influence des parois de l'enceinte, de la solution (puisard) contenue au fond de l'enceinte, des phénomènes de radiolyse.....etc).

Une attention particulière est accordée au comportement de l'iode du fait des conséquences radiologiques importantes en cas d'émission de cet élément dans l'environnement dans les jours qui suivent la fusion du cœur. A ce titre la fraction d'iode sous forme gazeuse parvenant dans l'enceinte est d'intérêt majeur.

*Tableau 1.2: Fraction d'iode mesurée par prélèvements dans l'enceinte de confinement durant les essais PHEBUS FPT 0 à FPT3*

	FPT0	FPT1	FPT2	FPT3
Inventaire enceinte total de I (%)	63	64	56	34
Fraction d'iode sous forme gaz (%)	1	0.14	0.3	7.5

Les principales formes physicochimiques de l'iode présentes dans l'enceinte de confinement sont l'iode moléculaire gazeux ( $I_2$ ), l'iode particulaire (sous forme d'aérosols de CsI par exemple) et l'iode organique gazeux ( $ICH_3$  par exemple).

Le gaz  $I_2$  peut s'adsorber rapidement sur les peintures des parois de l'enceinte de confinement et réagir avec ces peintures pour créer de l'iode organique gazeux, qui à son tour peut se transformer, sous l'effet des rayonnements, en oxydes d'iode, assimilés à des aérosols très fins qui vont pouvoir se déposer dans l'enceinte. Le diiode gazeux peut également se déposer dans l'eau des puisards de l'enceinte en cas de fonctionnement du système d'aspersion. Dans le cas extrême, cette phase gazeuse radiotoxique peut être rejetée à l'extérieur de l'enceinte, par des fuites directes ou filtrées.

L'iode gazeux mesuré dans l'enceinte de confinement à court terme a été interprété comme provenant du circuit primaire, contrairement aux modèles de thermochimie qui prévoyaient

que tout l'iode se trouverait sous forme condensée CsI à la sortie du circuit. Des limitations d'ordre cinétique dans les réactions chimiques en phase gazeuse sont l'explication la plus plausible puisqu'aucun des calculs présupposant un équilibre chimique dans le gaz ne permet de reproduire les résultats expérimentaux (Cantrel, 2003; Girault, 2006). Ces limitations peuvent être induites par les conditions spécifiques régnant dans le circuit primaire lors des essais PHEBUS, avec en particulier de forts gradients thermiques à la sortie du dispositif d'essai et à l'entrée du générateur de vapeur. Ces limitations sont également plus importantes pour les concentrations en produits de fission les plus faibles, ce qui expliquerait la plus forte fraction d'iode volatile mesurée lors de l'essai FPT0 réalisé avec du combustible très faiblement irradié, et donc environ 50 fois moins de produits de fission en comparaison avec les autres essais. Une autre explication avancée pour expliquer les différences observées entre les résultats expérimentaux et les résultats des calculs, concernant la fraction calculée dans l'enclaustré, est liée au relâchement du cadmium, qui peut réagir dans le circuit primaire avec l'iodure d'hydrogène, HI, pour former  $CdI_2$ .

La chimie de l'iode dans le circuit primaire est complexe et fait intervenir un grand nombre d'éléments, qui sont directement ou indirectement impliqués dans les réactions chimiques, parmi lesquels on trouve, entre autres, H, O, I, Cs, Rb, Te, Sb, Sn, Ba, Mo, Ag, Cd, In, Ru, etc.

Les résultats des calculs effectués à l'aide du module SOPHAEROS pour les essais PHEBUS montrent que l'iode est principalement transporté dans le circuit primaire sous la forme d'aérosols de CsI. Cependant, la formation de CsI dépend notamment de la présence dans le circuit primaire du molybdène. Les calculs prédisent la formation du molybdate de césium  $Cs_2MoO_4$ , en plus de celle de CsI (Girault, 2010, 2009).

Afin de mieux comprendre et prédire le transport des produits de fission dans le circuit primaire et l'impact sur le relâchement de l'iode, l'étude expérimentale CHIP (CHimie de l'iode dans le circuit Primaire) a été lancée par l'IRSN/DPAM.

Le programme CHIP vise à la fois à définir les espèces chimiques influençant la présence d'iode volatil au niveau de la brèche du circuit primaire, et à préciser les constantes cinétiques et thermodynamiques des réactions chimiques associées.

La ligne phénoménologique CHIP est un banc prototype spécialisé dans l'identification des éléments chimiques susceptibles d'intervenir dans les quantités finales d'iode gazeux. Il

reproduit aussi bien le cas d'une brèche de circuit primaire de réacteur nucléaire à un niveau où sa température est élevée (de 700 à 900°C, «branche chaude») que celui d'une brèche se produisant dans une partie plus froide (150°C, «branche froide»). Son tube simulant un circuit de REP peut recevoir des systèmes réactionnels impliquant jusqu'à 10 éléments chimiques représentatifs des produits de dégradation du combustible, des barres de contrôle ou des structures.

Dans le cadre de ce programme, le travail de thèse a contribué à fournir des informations sur la chimie des aérosols et des gaz dans le circuit primaire par la réalisation et l'interprétation d'essais paramétriques simples portant sur les principaux éléments relâchés lors d'une fusion de cœur et susceptibles d'influencer le comportement de l'iode à savoir le Cs et le Mo.

Le choix de CsI et de MoO<sub>3</sub> comme précurseurs des espèces chimiques représentatives des éléments I, Cs et Mo rejetés dans le circuit primaire est justifié par les considérations suivantes. La nature des espèces chimiques de l'iode, du césium et du molybdène dans le combustible est très complexe (McFarlane, 2002; Girault, 2010). Toutefois dès le contact du combustible avec la vapeur du circuit primaire, la spéciation des éléments va être profondément modifiée. Il est raisonnable a priori de considérer CsI comme un précurseur modèle des émissions des éléments Cs et I dans le circuit primaire. De même MoO<sub>3</sub> est un précurseur représentatif des émissions de Mo dans les conditions oxydantes de la vapeur d'eau pure à haute température. La stœchiométrie Cs/I=1 de CsI n'est pas représentative des quantités totales de Cs et de I dans le bilan des produits de fission (Cs/I ~9) d'un réacteur mais est pertinente dans les conditions réactionnelles (McFarlane, 2002). Dans les expérimentations, différents rapports CsI/MoO<sub>3</sub> ont été utilisés pour leur impact potentiel sur la nature et la quantité des gaz et des particules d'aérosol.

#### **4 Etude bibliographique du système {I, Cs, Mo, O, H}**

L'étude bibliographique s'est principalement focalisée sur les composés susceptibles de se former dans le processus réactionnel entre CsI et MoO<sub>3</sub> dans les conditions hydrothermales rencontrées dans le banc GAEC lors des essais. Néanmoins, la vapeur d'eau étant omniprésente dans le circuit primaire en cas d'accident grave et les aérosols étant souvent

hygroscopiques (Chung, 1985; Papakondylis, 1996; Gulbinski, 2001), il nous a semblé intéressant d'apporter des informations mêmes succinctes sur les espèces en phase aqueuse.

#### 4.1 Etude bibliographique du système {I, O, H}

L'iode est l'élément central de l'étude. Cependant, sa chimie est très complexe du fait d'un grand nombre de degrés d'oxydation, compris entre -1 et +7, sans compter l'existence d'espèces radicalaires fortement instables à température et pression ambiantes (Cantrel, 1997). On notera que la grande majorité des composés existe en solution. Les composés stables identifiés à l'état solide sont le diiode  $I_2$  et le pentoxyde d'iode  $I_2O_5$ . De plus, trois composés sont identifiés à l'état gazeux à température ambiante, à savoir HOI, HI et  $I_2$ .

Le diiode  $I_2$  à l'état solide est un composé très volatil et sublimable à température ambiante (température de fusion =  $113,7^\circ C$ ). Il est relativement peu soluble en milieux aqueux, la cinétique de dissolution est lente pour atteindre l'équilibre. Par contre, la solubilité croît cependant très fortement avec la température (Cantrel, 1997). L'iode  $I_2$  cristallise dans un système orthorhombique à face centrées, de groupe d'espace  $Cmca (D_{4h}^{18})$ . Il possède 2 modes normaux actifs en Raman, situés à basse fréquence ( $178$  et  $189\text{ cm}^{-1}$ ) (Congeduti, 2002).

En ce qui concerne le pentoxyde d'iode  $I_2O_5$ , il se présente sous la forme d'un cristal blanc hygroscopique, qui cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace (Selte, 1970)  $P2_1/c (C_{2h}^5)$ . Les données Raman sont fournies dans la littérature scientifique par Ellestad et al. (Ellestad, 1981). Deux autres oxydes d'iode sont également mentionnés dans la littérature comme relativement stables,  $I_4O_9$  et  $I_2O_4$  (Selte, 1970; Lehmann, 1987) qui se décomposent respectivement à  $75^\circ C$  et à  $135^\circ C$  en  $I_2O_5$  avec dégagement d'iode  $I_2$ .

#### 4.2 Etude bibliographique du système {Cs, O, H}

Le principal composé qui nous intéresse dans le système {Cs-O-H} est l'hydroxyde de césium CsOH qui en solution est une base forte. La température de fusion du composé est égale à  $342^\circ C$ . Du fait de sa forte affinité pour l'eau, on trouve uniquement dans le commerce de l'hydroxyde de césium mono-hydraté  $CsOH.H_2O$  (on notera qu'il est également fait mention dans la littérature de composés di-hydratés et tri-hydratés). Compte tenu de la présence de vapeur d'eau dans le circuit primaire, il est probable que l'hydroxyde de césium soit présent à l'état particulaire sous cette forme.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de données vibrationnelles sur l'hydroxyde de césium solide anhydre. Konings et al. (Konings, 1990) font état de deux structures cristallines, une structure orthorhombique et une structure cubique, la transition de la première vers la seconde intervenant vers 225°C. S'agissant du monohydrate (Cerny, 2002), dans les conditions normales de température et de pression, il possède une structure tétragonale de groupe d'espace  $I4_1/amd$  ( $D_{4h}^{19}$ ). En dessous de 0°C, il cristallise dans un système monoclinique et on le trouve sous une forme purement hexagonale au-dessus de 60°C. En ce qui concerne les données vibrationnelles, des expériences (Odde, 2004) ont montré que la bande caractéristique de l'élongation de la liaison Cs-O dans le monohydrate se situe à 336  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.3 Etude bibliographique du système {Mo, O, H}

#### 4.3.1 Les oxydes de molybdène

Les deux oxydes de molybdène principaux sont le dioxyde de molybdène  $\text{MoO}_2$  et le trioxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ , correspondant respectivement aux degrés d'oxydation (+IV) et (+VI). Des expériences ont mis en évidence la formation d'autres oxydes, tels que  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  et  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ , dont les degrés d'oxydation sont intermédiaires entre ceux de  $\text{MoO}_2$  et  $\text{MoO}_3$  (Magnéli, 1948; Kihlberg, 1959; Pascal, 1959; Kihlberg, 1960).

Le groupe d'espace dans lequel cristallise  $\alpha\text{-MoO}_3$  est  $D_{2h}^{16}$  (Pbnm) et la maille orthorhombique élémentaire contient 4 motifs ( $Z=4$ ). La théorie des groupes prévoit 45 modes optiques : 24 actifs en diffusion Raman ( $8A_g + 8B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g}$ ), 17 actifs en absorption IR ( $3B_{1u} + 7B_{2u} + 7B_{3u}$ ) et 4 inactifs ( $4A_u$ ). Les données vibrationnelles issues de la littérature sont présentées dans le Tableau 1.3.

Tableau 1.3: Données vibrationnelles caractéristiques de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> issues de la littérature

Mode de vibration	Symétrie	Intensité	Réf. a	Réf. b	Réf. c	Réf. d
$\nu(O = Mo)$	A <sub>g</sub>	F	995	995	995	996
$\nu(OMo_2)$	A <sub>g</sub>	TF	819	820	819	822
$\nu(OMo_3)$	B <sub>2g</sub>	m	667	666	666	667
$\nu(OMo_3)$	A <sub>g</sub>	f	471	458	473	473
$\delta(O = Mo)$	B <sub>1g</sub>	f	378		379	380
$\delta(O = Mo)$	A <sub>g</sub>	tf				
$\delta(OMo_3)$	B <sub>1g</sub>	m	336	337	338	334
$\delta(O = Mo)$	B <sub>3g</sub>	m		289	291	293
$\delta(O = Mo)$	B <sub>3g</sub>	m	283		283	285
$\delta(OMo_2)$	B <sub>3g</sub>	f	245	245	246	247
$\delta(OMo_2)$	A <sub>g</sub>	f	216		217	216
$\delta(OMo_2)$	B <sub>2g</sub>	f	198	198	198	197
Réf. a : (Ding, 2006) Réf. b : (McEvoy, 2005) Réf. c : (Seguin, 1995) Réf. d : (Dieterle, 2001) F (forte) TF (très forte) m (moyenne) f (faible) tf (très faible) $\nu$ (élongation) $\delta$ (déformation)						

De nombreuses publications concernent la régénération sous vapeur de catalyseurs d'oxydation contenant des oxydes de molybdène. Toutefois, il n'existe pas à notre connaissance d'étude spécifique par spectrométrie Raman du comportement de MoO<sub>3</sub> ou de MoO<sub>2</sub> sous vapeur d'eau. Mais il existe dans la bibliographie un nombre important de travaux concernant les différentes phases du trioxyde de MoO<sub>3</sub> ainsi que les hydrates associés (MoO<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O ; x= 2, 1, 0,5 ; 0,33) qui sont susceptibles de se former dans les conditions du banc GAEC (Hard, ; Boudjada, 1993; Seguin, 1995; Liu, 2009; Liu, 2009). Les principales caractéristiques cristallographiques et spectroscopiques des hydrates de MoO<sub>3</sub> sont rassemblées dans le Tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Caractéristiques structurales et vibrationnelles de MoO<sub>3</sub> hydraté (Seguin, 1995)

Formule	β-MoO <sub>3</sub> ,1H <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub> ,2H <sub>2</sub> O	α-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					
v(Mo=O)	925	934	967,922	986, 981, 925, 908	968, 922, 905
v(OMo <sub>2</sub> )	724, 691, 626	771, 729, 627			822, 710, 671
v(OMo <sub>3</sub> )			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

Par contre la structure de l'acide molybdique, souvent écrit H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, obtenu par acidification des molybdates alcalins est moins bien décrite et correspondrait à une forme plus hydratée probablement MoO<sub>3</sub>,3H<sub>2</sub>O (Oyerinde, 2008).

Le dioxyde de molybdène MoO<sub>2</sub> cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c (C<sub>2h</sub><sup>5</sup>), et dont les données vibrationnelles sont bien connues de la littérature (Dieterle, 2001; Kumari, 2007).

Il existe aussi un nombre conséquent de travaux utilisant la spectrométrie Raman, en particulier sur les oxydes de molybdène déficitaire en oxygène MoO<sub>3-x</sub> (Dieterle, 2002). Ces composés ainsi que MoO<sub>2</sub> peuvent se former selon le pouvoir réducteur de mélanges H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O et la température, mais ne sont pas attendus sous vapeur d'eau. Les recherches dans le domaine des dérivés de MoO<sub>3-x</sub> et MoO<sub>2</sub> ont été surtout motivées par les applications de ces composés comme matériaux pour électrodes ou comme catalyseurs d'oxydation.

## 4.4 Etude bibliographique des composés mixtes du système {I, Cs, Mo, O, H}

### 4.4.1 L'iodure de césium

L'iodure de césium, de formule CsI, cristallise dans un système cubique centré, de type CsCl, de groupe d'espace  $I_{23} (T^3)$  (Buchanan, 1974; Balamurugan, 2006). C'est un solide ionique dont les seuls modes de vibration se situent à basse fréquence et correspondent à des modes de réseau (Odagi, 1990).

L'iodure de césium CsI est un composé détecté expérimentalement lors des essais intégraux PHEBUS-FP (Clément) et est donc important en ce qui concerne la chimie de l'iode dans le circuit primaire. C'est un solide ionique qui fond à 630°C. Sa solubilité à 35,6°C est de 106 g pour 100 g d'eau. La littérature scientifique fait mention d'autres polyiodures tels que CsI<sub>3</sub> et CsI<sub>4</sub> (Bredig, 1955). D'autres polyiodures de césium existent, tels que CsI<sub>5</sub>, CsI<sub>7</sub> et CsI<sub>9</sub>, notamment en solution, mais leur stabilité dans les conditions normales de température et de pression est encore incertaine. Enfin, il est à noter que CsI<sub>4</sub> se dimérise facilement en Cs<sub>2</sub>I<sub>8</sub>.

Buckle et al. (Buckle, 1991; Buckle, 1991; Buckle, 1991) ont largement étudié la formation d'aérosols par évaporation du sel pur, contenu dans un creuset en nickel et chauffé entre 700 et 1000°C, dans un gaz porteur composé d'argon ou d'azote, chimiquement inertes vis-à-vis de CsI. Les aérosols formés ont une forme sphérique, dont le diamètre géométrique moyen augmente avec la température de chauffe du creuset. Ils ont également mis en avant la fusion des particules de CsI produites, formant des chaînes, en particulier lorsque la quantité de particules produites et de temps d'échantillonnage sont importants.

Il a été démontré dans des travaux antérieurs que la sublimation de CsI sous vapeur d'eau et sous argon conduit à des particules de CsI dans un large domaine de taille allant de la centaine de  $\mu\text{m}$  à la dizaine de nm. Aucune décomposition chimique n'a été observée sous vapeur d'eau et à haute température (Maruyama, 1999). Il est à signaler également que la présence simultanée d'air et de vapeur d'eau conduit à des particules chargées de CsOH et de I<sub>2</sub>, voire de d'oxydes d'iode (Kulyukhin, 2004).

### 4.4.2 Les molybdates de césium

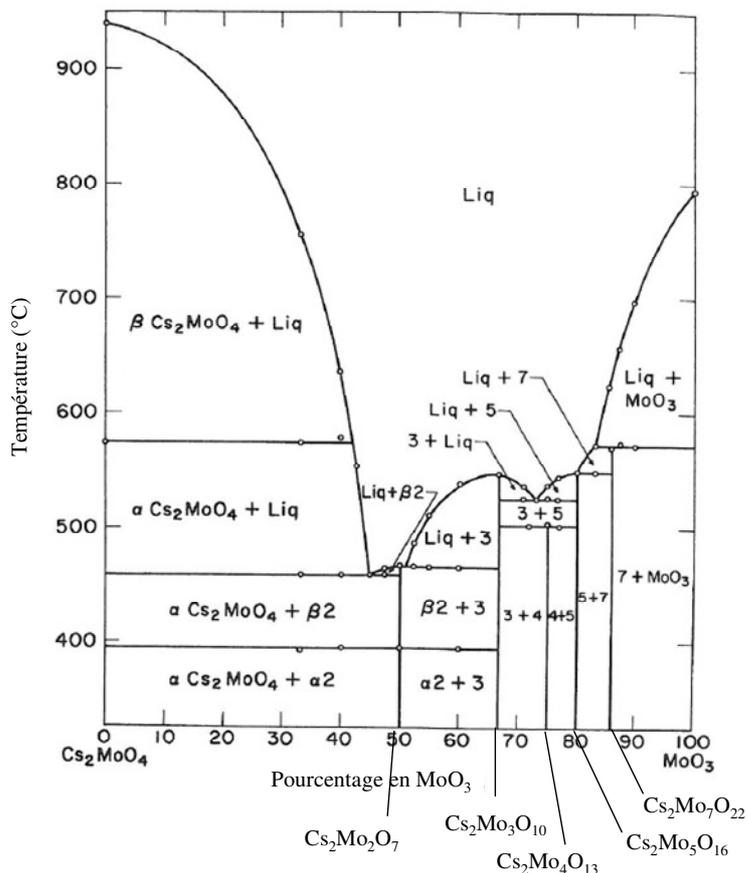
Les molybdates de césium forment une grande famille de composés, de formule générale Cs<sub>2</sub>Mo<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>, où n=1-5,7 (Hoekstra, 1973). Les polymolybdates de césium peuvent être synthétisés par voie solide à partir du mélange Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-MoO<sub>3</sub> (Hoekstra, 1973; Bazarova,

1990; Fabrichnaya, 2007).

Le polymolybdate de césium le plus étudié est  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , il revêt un intérêt particulier dans cette étude puisqu'il a été identifié lors des essais PHEBUS-FP. Il cristallise dans un système orthorhombique, noté  $\alpha$ - $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , de groupe d'espace  $\text{Pmcn}$  (Kools, 1970). C'est un solide qui fond à partir de  $950^\circ\text{C}$ . Il existe une transition de phase à  $568^\circ\text{C}$ . Au-delà de cette température, c'est la forme hexagonale de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  (Konings, 1988; Fabrichnaya, 2007), notée  $\beta$ - $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  qui prédomine.

La Figure 1.3 présente le diagramme de phase correspondant obtenu par Hoekstra et al. (Hoekstra, 1973). Les bandes Raman des composés purs sont disponibles sous la référence (Hoekstra, 1973) et retranscrites dans le Tableau 1.5.

Figure 1.3: Diagramme de phase du système  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ - $\text{MoO}_3$  (Hoekstra, 1973)



Les structures cristallines des molybdates de césium sont les suivantes :

- $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace  $\text{P2}_1/c$  ( $C_{2h}^5$ ). Une transition de phase est mentionnée (Enjalbert, 1999). Il fond à partir de  $460^\circ\text{C}$ .

- $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  cristallise dans un système monoclinique (Enjalbert, 1999) de groupe d'espace  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$ ). (Hoekstra, 1973). Il fond à partir de  $540^\circ\text{C}$ .
- $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  : Hoekstra (Hoekstra, 1973) en 1973 puis Misra et al. (Misra, 1999) en 1999 ont synthétisé  $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ . Plusieurs phases ont été mises en évidence. (Hoekstra, 1973) (Misra, 1999). Il se décompose à partir de  $460^\circ\text{C}$ .
- $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$  : cristallisent dans un système monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$ ). (Hoekstra, 1973; Enjalbert, 1999). Ils fondent à partir de  $540^\circ\text{C}$  et de  $570^\circ\text{C}$ , respectivement.

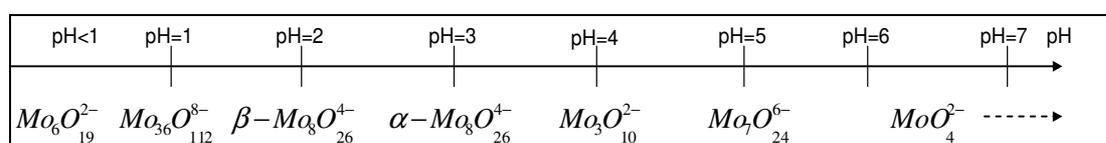
Tableau 1.5 : Spectres Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des molybdates de césium (les nombres entre parenthèses indiquent l'intensité relative)

	$\alpha\text{-Cs}_2\text{MoO}_4$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{(A)}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{(B)}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$	$\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$
Attribution des bandes Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) 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)
				615(8)		671(6)	
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)	
				186(19)	187(23)		

Les modes  $\nu(\text{Mo-O})$  se répartissent en  $A_1+A_2+E$  modes dans la symétrie locale  $D_{2d}$ . La bande Raman la plus intense ( $883 \text{ cm}^{-1}$ ) est attribuée au mode d'élongation totalement symétrique  $A_1$  de  $\text{MoO}_4^{2-}$ . La distribution du Mo dans les différents isotopes naturels :  $^{92}\text{Mo}$  (14.8%),  $^{94}\text{Mo}$  (9,1%),  $^{95}\text{Mo}$  (16.7 %),  $^{97}\text{Mo}$  (9.5%),  $^{98}\text{Mo}$  (24.4%), et  $^{100}\text{Mo}$  (9.6%) contribue à l'élargissement des bandes Raman (Nagarathna, 1984). Il est à noter que les molybdates alcalin présentent un polymorphisme riche et que les microcristaux ont des morphologies très diverses (Kools, 1970).

Les isopolymolybdates sont aussi obtenus en solution aqueuse par acidification du molybdate. Leur stabilité en solution aqueuse dépend du pH et de la concentration en molybdène, comme schématisé Figure 1.4 (Aveston, 1964; Tytko, 1976; Johansson, 1979; Rocchiccioli-Deltcheff, 1982; Murata, 1983; Ng, 1984; Ozeki, 1987; Jolivet, 1994; Himeno, 1997; Dieterle, 2001; Maksimovskaya, 2007; Oyerinde, 2008).

Figure 1.4: Formation des isopolymolybdates en solution ( $[\text{Mo}] > 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) en fonction du pH



La formation de ces ions a principalement été étudiée par spectroscopie Raman, et les bandes caractéristiques de chaque isopolymolybdate en solution sont répertoriées dans les travaux cités en référence (Tableau 1.6) (Aveston, 1964; Rocchiccioli-Deltcheff, 1982; Murata, 1983; Ng, 1984; Ozeki, 1987; Himeno, 1997)

Tableau 1.6 : Données Raman des isopolymolybdates en solution (les valeurs en rouge dans le texte correspondent aux bandes de plus forte intensité)

Anions	Déplacements Raman (cm <sup>-1</sup> )	Références
$MoO_4^{2-}$	897,841,318	(Dieterle, 2001)
$Mo_7O_{24}^{6-}$	939	(Himeno, 1997)
	943,903,840,790,560,422,362,219	(Dieterle, 2001)
	944,900,360,218	(Johansson, 1979)
$Mo_3O_{10}^{2-}$	950,918,901,874	(Himeno, 1997)
$\alpha - Mo_8O_{26}^{4-}$	959,918	(Himeno, 1997)
$\gamma - Mo_8O_{26}^{4-}$	963,943,922,912,840	(Himeno, 1997)
$\beta - Mo_8O_{26}^{4-}$	971,943,915,904	(Himeno, 1997)
$Mo_{36}O_{112}^{8-}$	983,957,899	(Himeno, 1997)
	982,955,901	(Dieterle, 2001)
$Mo_6O_{19}^{2-}$	985,958	(Himeno, 1997)



# Chapitre 2 : La ligne expérimentale

## GAEC

---



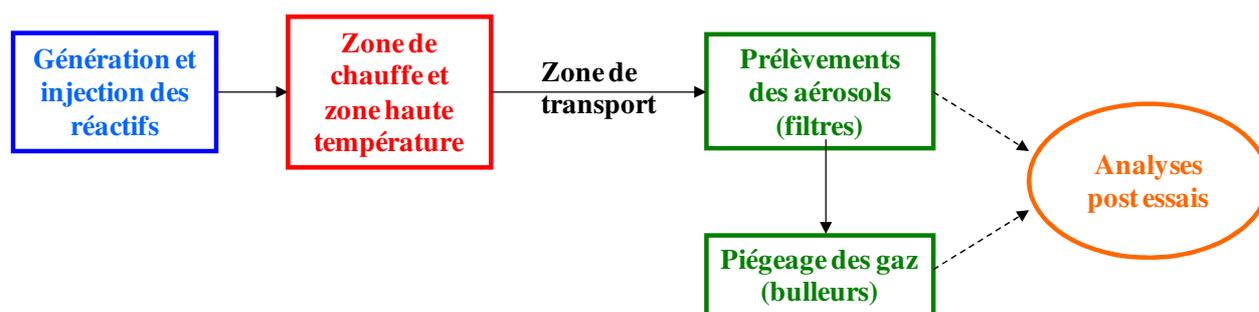
Dans ce chapitre nous présenterons le banc GAEC (**G**énération d'**A**érosols dans le **C**ircuit primaire) qui a été développé dans le cadre de cette thèse. Nous détaillerons plus particulièrement les principaux paramètres de fonctionnement de l'installation ainsi que les essais de qualification thermohydraulique qui nous ont permis de fixer les conditions aux limites pour les simulations menées avec le code SOPHAEROS. Enfin, nous terminerons par le descriptif du mode opératoire suivi lors des essais.

## 1 Description générale et paramètres de fonctionnement

### 1.1 Introduction

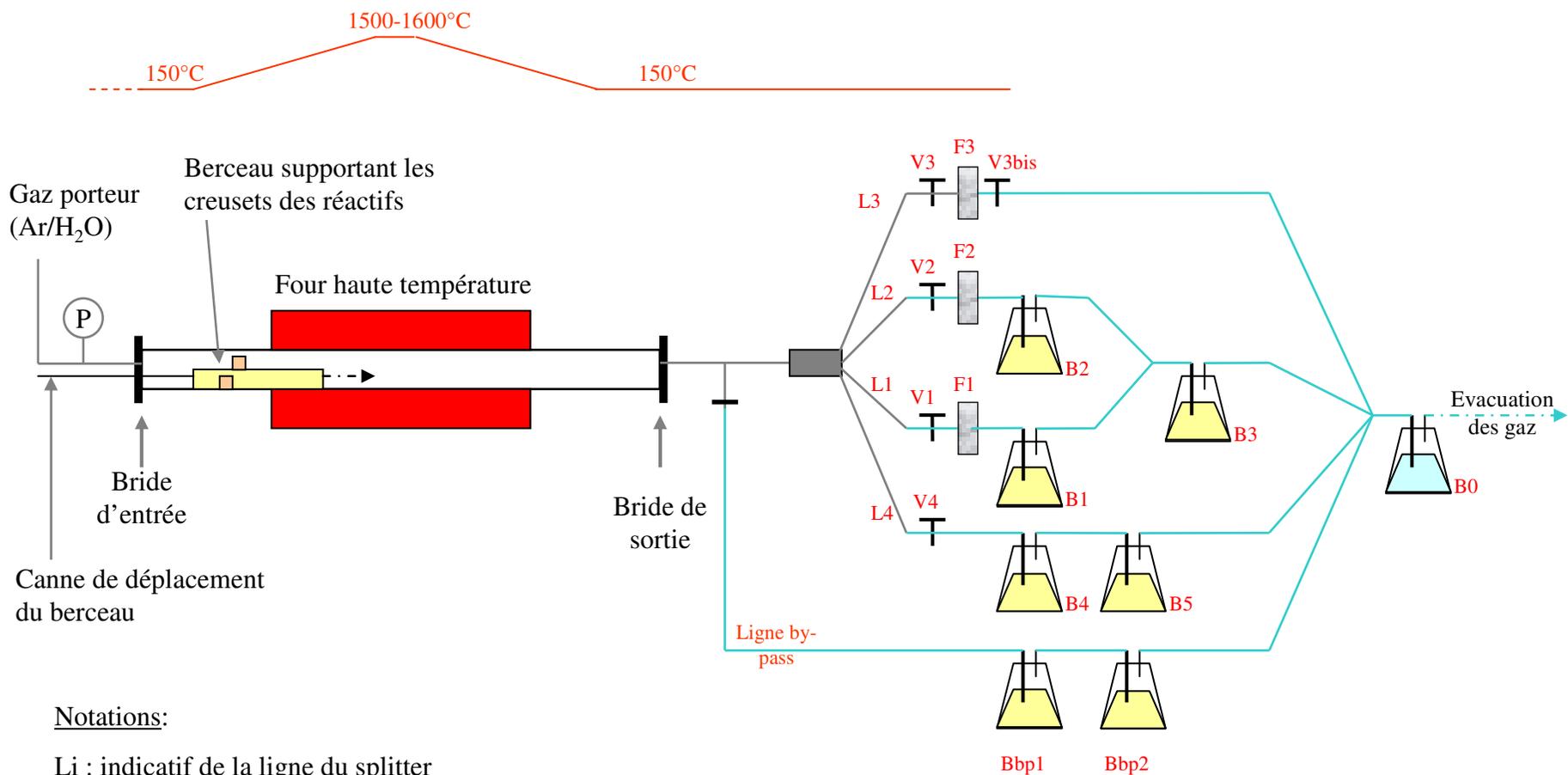
Le banc GAEC est un réacteur ouvert dont le principe général de fonctionnement est schématisé Figure 2.1. Les réactifs chimiques sont chauffés jusqu'à leur température de vaporisation et injectés sous forme gaz dans une zone haute température (1500°C-1600°C) où ils se mélangent. En aval de la zone haute température, dans la zone dite de transport, des prélèvements de la phase condensée et de la phase gazeuse sont réalisés et analysés après chaque essai.

Figure 2.1: Schéma de principe général du banc GAEC



Un schéma plus détaillé du banc est donné Figure 2.2. La ligne principale se compose d'un tube rectiligne en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 1 m de long, placé dans un four haute température dans lequel circule à pression atmosphérique un flux d'argon et de vapeur d'eau délivré par un générateur spécifique (Bronkhorst). Le mélange argon/vapeur d'eau qui constitue le gaz porteur est injecté à 150°C en entrée du tube. Les réactifs iode, césium et molybdène sont

Figure 2.2 : Schéma de principe de fonctionnement du banc GAEC



Notations:

Li : indicatif de la ligne du splitter

Vi : indicatif de la vanne

Bi : indicatif du bulleur

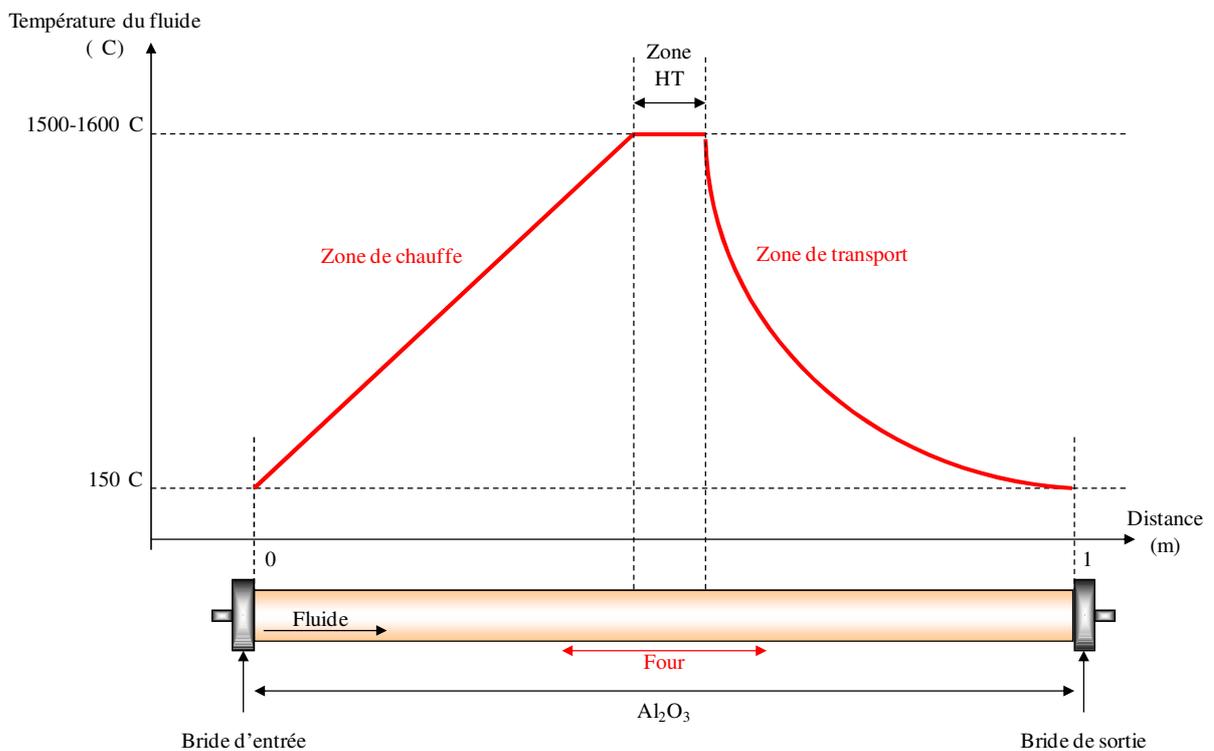
Fi : indicatif du filtre

— Tubes métalliques

— Tubes PFA

introduits dans la veine fluide sous forme de poudres de CsI et de MoO<sub>3</sub> dans des creusets en alumine. Les creusets sont déplacés dans le tube au cours de l'essai à l'aide d'une canne vers des niveaux de température permettant de les vaporiser avec les concentrations souhaitées. Le mélange gaz porteur/réactifs est chauffé progressivement à 1500-1600°C, ce qui correspond au niveau de température rencontré à l'entrée du circuit primaire en cas de fusion du cœur (Schwartz, 1999 ; Girault, 2006). Cette partie de la ligne correspond à la zone haute température (HT). La température décroît ensuite continument dans la zone de transport pour atteindre 150°C en sortie du tube alumine. Ce niveau de température est caractéristique des températures du fluide rencontrées au niveau d'une brèche en branche froide. La Figure 2.3 donne le profil général des températures mesurées au sein du tube en alumine.

Figure 2.3: Profil général de température mesurée au sein du tube en alumine



En aval du tube en alumine, le fluide est maintenu à 150°C grâce à des chauffants souples jusqu'au dispositif de filtration des aérosols et jusqu'à l'entrée des bulleux. Les espèces condensées (sous forme d'aérosols) sont recueillies sur des filtres en microfibrilles de verre et les espèces volatiles sont piégées dans des bulleux remplis d'une solution de soude. Ces bulleux permettent également de piéger la vapeur d'eau injectée dans le banc.

## 1.2 Descriptif des principaux dispositifs composant le banc GAEC

### 1.2.1 Générateur de mélange H<sub>2</sub>O/argon

Le mélange vapeur d'eau/argon est délivré à pression atmosphérique à partir d'un générateur spécifique dénommé « Mini-Geysier » (Bronkhorst) placé à l'extérieur du tube d'essai. L'eau et l'argon, en quantités contrôlées, sont amenés séparément au niveau d'une vanne de mélange où un brouillard est créé. Ce brouillard est ensuite vaporisé dans une chambre et le mélange gazeux ainsi obtenu est transféré vers le tube en alumine via un flexible chauffant dont la température est maintenue à 150°C afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau. Les caractéristiques du générateur de mélange sont répertoriées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1: Caractéristiques du générateur de mélange « Mini-Geysier » (Bronkhorst)

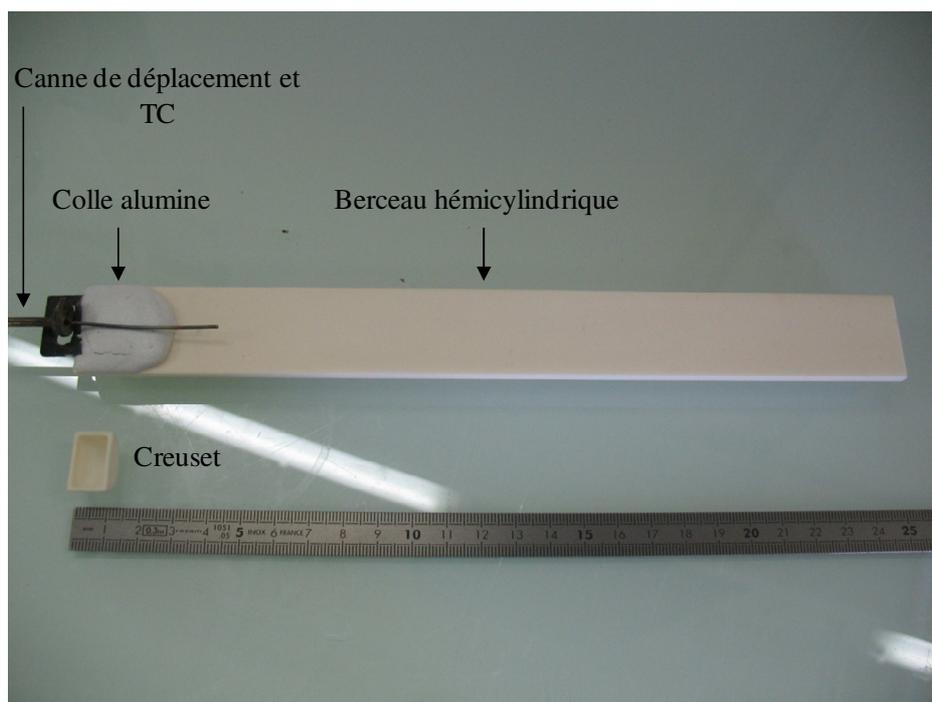
Caractéristique	Marque - Type	Gamme	Précision
Débitmètre argon	Instrutec EL Flow - F201C	0,2 à 10 Nl/min	±0,4% de la pleine échelle + 1% de l'affichage
Débitmètre eau	Bronkhorst Liquiflow - L1-FAC-33-0	2 à 100 g/h	±1 g/h sur toute la gamme

### 1.2.2 Injection des réactifs I, Cs et Mo

Les réactifs sont placés sous forme de poudre de CsI (AlfaAesar, 99,999%) et de MoO<sub>3</sub> (AlfaAesar, 99,995%) dans deux creusets hémicylindriques distincts en alumine pure (99,8% en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de diamètre externe 18,5±0,9 mm et de longueur 12±1 mm, avec 1 mm d'épaisseur de paroi (Anderman Ceramics).

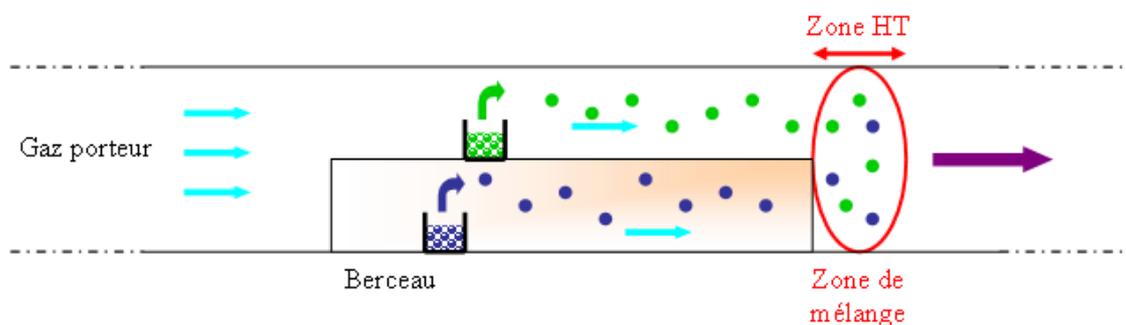
Les creusets sont placés sur et à l'intérieur d'un berceau hémicylindrique composé d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pure (Anderman Ceramics). Ce berceau de 250±1 mm de longueur et de 28±0,2 mm de diamètre externe, avec une épaisseur de 3±0,5 mm, est déplacé dans le tube en alumine grâce à une canne. Cette canne est fixée au berceau à l'aide d'une colle composée d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> résistant jusqu'à 1700°C (Resbond 908, Crotonics) (cf. Figure 2.4). Un thermocouple de type K est inséré dans la canne et vient au contact du creuset placé sur le plateau supérieur du berceau.

Figure 2.4: Photo du creuset et du berceau hémicylindrique



Une fois la température du four stabilisée, le berceau est déplacé dans le tube de telle sorte que l'extrémité aval se situe dans la zone haute température. Les espèces vaporisées depuis les creusets et mélangées au gaz porteur arrivent ainsi séparément sous forme gaz dans la zone haute température où elles se mélangent. Il y a donc aucune interaction entre les réactifs avant la zone haute température (cf. Figure 2.5).

Figure 2.5: Schéma représentant l'injection et le mélange des réactifs dans le banc GAEC-Berceau en position de vaporisation



### 1.2.3 Tube d'essai et zone de transport

L'utilisation d'un four HT permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 1600°C nécessite l'utilisation d'un tube en céramique. L'alumine  $Al_2O_3$  pure a été retenue du fait notamment de son faible coût et de sa faible réactivité chimique, à priori, avec les réactifs de l'étude. Le tube (Anderman Ceramics) de 1 m de long et de 30 mm de diamètre interne (3 mm d'épaisseur) est équipé en amont et en aval de brides métalliques recouvertes en PFA, de diamètre interne 16 mm.

En sortie du tube alumine, les particules et les gaz formés dans le tube sont transportés vers cinq lignes (Ligne by pass, L1, L2, L3 et L4) grâce à des vannes TOR (Figure 2.2).

Une ligne dite 'by-pass' est utilisée durant les phases de montée et descente en température du banc. Elle est composée de deux bulleurs (Bbp1 et Bbp2) montés en série et contenant une solution de soude NaOH, de concentration 0,1 mol/L. L'ouverture de cette ligne est contrôlée par la vanne Vbp1.

Les quatre autres lignes (L1, L2, L3 et L4) sont placées en aval d'un séparateur de débit aussi appelé 'splitter' dans la suite du texte (Flow Splitter, Model 3708, TSI). Cet élément est entièrement composé d'acier Inox 316L, de 13,3 cm de long. Le diamètre d'entrée est de 10 mm et le diamètre des lignes de sortie est de 6 mm (Figure 2.6). Il est conçu pour diviser le débit d'entrée en quatre lignes distinctes, avec un minimum de pertes de particules.

Lors d'un essai, le mélange gaz/aérosols est séquentiellement introduit vers chacune des lignes grâce au maniement de vannes placées en entrée de chaque ligne (Figure 2.2) :

- Lignes 1 et 2 (L1 et L2) : elles sont chacune composées d'un filtre en fibres de quartz supporté par un porte filtre, en sortie duquel se trouve un bulleur, muni d'un fritté en verre (porosité 3), contenant de la soude 0,1 mol/l pour piéger les espèces gazeuses iodées ( $I_2$  et HI). Le filtre et le bulleur de la ligne 1 (respectivement 2) seront appelés par la suite filtre F1 (respectivement F2) et bulleur B1 (respectivement B2). Un bulleur appelé B3 est placé en aval de B1 et de B2 pour vérifier que toutes les espèces ont été piégées dans les deux premiers. L'ouverture de L1 et L2 est respectivement contrôlée par les vannes V1 et V2. L'objectif de ces deux lignes est de séparer les gaz des aérosols en piégeant les particules sur les filtres et les gaz dans le bulleur pour un temps de vaporisation de 10 minutes. Les particules sont ensuite caractérisées par différentes techniques (cf. Chapitre 3) et les solutions de piégeage sont analysées par ICP-MS. Les 10 minutes de collecte des aérosols sur les filtres permettent d'obtenir une forte concentration en particules, idéale pour les analyses élémentaires et moléculaires.

- Ligne 3 : elle comporte uniquement un porte-filtre muni d'un filtre, appelé F3, et de deux vannes (V3 et V3bis) permettant le contrôle du temps de prélèvement. Le temps de collecte des particules sur le filtre F3 est de 30 secondes. Ce court temps de prélèvement permet, autant que possible, de collecter des particules isolées les unes des autres sur le filtre, et ainsi d'obtenir une caractérisation moléculaire des particules individuelles.
- Ligne 4 : deux bulleurs (B4 et B5) contenant de la soude 0,1 mol/L constituent cette ligne qui permet de piéger les gaz et aérosols en sortie du banc GAEC. L'analyse de la solution est un moyen de connaître les quantités élémentaires totales en I, Cs et Mo en sortie du banc GAEC.

Figure 2.6: Photo du montage 'splitter'



#### 1.2.4 Prélèvement des aérosols

Le prélèvement des aérosols est réalisé à l'aide de filtres en fibres de quartz (FisherBrand), supportés par des porte-filtres en acier Inox 316 (Sartorius Stedim). Les caractéristiques des filtres utilisés lors de nos expériences sont présentées dans le Tableau 2.2. Le choix du média filtrant repose sur le fait que le quartz ne présente pas de bandes intenses en diffusion Raman qui pourraient masquer les bandes caractéristiques des composés présents, et qu'il est chimiquement inerte à basse température vis-à-vis des espèces du système I, Cs, Mo, O, H étudié. La porosité du filtre a été choisie pour avoir une efficacité de collecte des aérosols importante sur la gamme 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ .

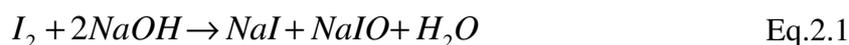
Tableau 2.2: Caractéristiques des filtres utilisés (FisherBrand)

Caractéristique	Dimension
Diamètre	47 mm
Porosité	0,3 µm
Epaisseur	0,26 mm

### 1.2.5 Système de piégeage des gaz

Des bulleurs placés en aval des filtres de collecte des particules ont pour but de piéger les espèces gazeuses présentes lors des essais en sortie du banc GAEC.

La soude a été choisie pour piéger les composés volatils de l'iode. En effet, la réaction de NaOH avec l'iode moléculaire  $I_2$  sous forme gaz est très rapide, le phénomène limitant étant la diffusion de la phase gaz à l'interface gaz/liquide (Michel, 1977). Les réactions principales d'espèces iodées et de la soude sont :



La seconde réaction est beaucoup plus lente que la première ce qui conduit à la présence des trois formes d'iode en solution :  $I^-$ ,  $IO^-$  et  $IO_3^-$ . Ces trois formes ne sont pas volatiles en milieu basique.

En ce qui concerne la réaction entre la soude et HI, qui constitué l'autre espèce volatile d'iode attendue en sortie du banc GAEC, il s'agit d'une réaction entre un acide fort HI et une base forte NaOH. La constante d'équilibre de la réaction qui peut s'écrire :



est supérieure à  $10^{14}$ . Il s'agit d'une réaction totale dont la cinétique est limitée par la diffusion du gaz HI à l'interface gaz/liquide.

### 1.2.6 Système de chauffe

Le système de chauffe (Four Haute Température) est schématisé en annexe, Figure A.1. Il comprend :

- un four tubulaire résistif (Four HT) (VECSTAR VTF7) de 500 mm de longueur et de puissance 3,5 kW, pouvant atteindre 1600°C. Il est utilisé avec une rampe de chauffe de 10°C par minute.

- des manchettes chauffantes ‘Isopad Heating Jacket’ (Tyco Thermal Control) disposées, en amont et en aval du four HT, autour du tube en alumine (puissance : 80W, température maximale : 450°C). Le reste du système (lignes, brides, portes-filtres, etc) est chauffé grâce à des chauffants souples ‘Stretch-To-Length’ (Watlow) (puissance : 35W, température maximale : 200°C). La température est régulée à 150°C sur l’ensemble de la ligne, exceptés les portes-filtres qui sont régulés à 170°C pour éviter toute condensation de la vapeur d’eau. De plus, trois thermocouples de type K, reliés au logiciel d’acquisition ont été placés à différents endroits du système en aval du four HT pour contrôler les températures durant tout l’essai.

## 2 Paramètres principaux de fonctionnement

Les paramètres définis durant un essai sont :

- la pression partielle en vapeur d’eau dans le système ;
- la concentration et le temps de séjour des réactifs dans le réacteur (le banc GAEC);
- le profil de température le long du tube.

Ces paramètres dépendent eux-mêmes de :

- la pression totale : elle est de 1 bar au sein du banc GAEC. Dans le cas d’un réacteur à eau pressurisée (REP), la pression atteint 2 bar en cas de grosse brèche. Cette différence de pression n’a à priori pas de conséquences importantes sur les phénomènes chimiques qui pourraient intervenir, notamment sur les aspects cinétiques ;
- le débit de gaz porteur et sa composition en vapeur d’eau ;

Le temps de séjour des espèces dans le banc est fonction du débit de gaz porteur et du profil de température.

### 2.1 Temps de séjour des réactifs

L’un des paramètres importants de la grille d’essais est le temps mis par le fluide pour circuler dans la zone de transport (zone comprise entre 1600°C et 150°C), appelé ‘temps de séjour’ et noté  $t_s$ . Il est calculé à partir de l’équation (Eq.2.4) suivante :

$$t_s = \frac{P.S}{R.\dot{n}_f} \int \frac{dx}{T} \quad \text{Eq.2.4}$$

où  $P$  est la pression totale (Pa),  $S$  est la section du tube ( $m^2$ ),  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R=8.314 \text{ J.K}^{-1}$ ),  $\dot{n}_f$  est le débit molaire du fluide porteur ( $\text{mol.s}^{-1}$ ),  $T$  est la température (K) et  $dx$  est le pas entre deux mesures de températures (m).

On peut distinguer deux temps de séjour  $t_s$  : un temps de séjour que l'on qualifiera de chimique et un second qualifié de physique.

Le temps de séjour chimique correspond au temps de parcours du fluide entre le point le plus chaud de la ligne GAEC (à savoir  $1527^\circ\text{C}$ ) et le premier point à  $150^\circ\text{C}$  qui correspond à la sortie du tube alumine. Le qualificatif chimique a été utilisé dans la mesure où les réactions entre les composés sont fortement dépendantes des niveaux de température et s'opèrent probablement dans cette zone du banc GAEC.

Le temps de séjour physique correspond au temps mis par le fluide pour atteindre les filtres aérosols depuis la zone HT. Le qualificatif physique indique que les processus de transport des aérosols (sédimentation notamment) ne s'arrêtent pas à la sortie du tube alumine mais existent jusqu'à la collecte des particules.

## 2.2 Calcul des concentrations des réactifs injectés dans le banc GAEC

Les gammes de concentration en réactifs injectés dans le banc GAEC sont définies d'après les gammes des concentrations en iode, césium et molybdène attendues dans le circuit primaire à haute température en conditions d'accident, (Cantrel, 2007; Cantrel, 2008) à savoir :

- iode :  $3.10^{-8} < [I] < 5.10^{-5} \text{ mol/l}$
- césium :  $4.10^{-7} < [Cs] < 6.10^{-4} \text{ mol/l}$
- molybdène :  $3.10^{-7} < [Mo] < 8.10^{-4} \text{ mol/l}$

On visera une concentration en I, Cs et Mo de l'ordre de  $1.10^{-6} \text{ mol/l}$  à  $1600^\circ\text{C}$  pour les essais réalisés dans le banc GAEC.

La concentration des espèces vaporisées est calculée à  $1600^\circ\text{C}$  à partir du rapport entre le débit molaire  $\dot{n}_i$  (en  $\text{mol.s}^{-1}$ ) de l'élément  $i$  ( $i=\text{Cs, I ou Mo}$ ) et le débit volumique du gaz porteur  $Q_v$  (en  $\text{l.s}^{-1}$ ) à haute température, selon l'équation suivante (Eq.2.5):

$$[i] = \frac{\dot{n}_i}{Q_v} \quad \text{Eq.2.5}$$

Le débit molaire  $\dot{n}_i$  de l'élément est calculé (Eq.2.6) à partir du rapport de la masse vaporisée,  $\Delta m_i$ , évaluée en réalisant un bilan de masse sur le creuset avant et après vaporisation, et du temps de vaporisation,  $t_{\text{vap}}$  (en s) :

$$\dot{n}_i = \frac{\Delta m_i}{t_{vap} M_i} \quad \text{Eq.2.6}$$

Enfin, le débit volumique du gaz porteur  $Q_v$  est calculé à partir de l'équation des gaz parfaits (Eq.2.7):

$$Q_v = \frac{\dot{n}_T . R . T}{P} \quad \text{Eq.2.7}$$

où  $\dot{n}_T$  (en mol.s<sup>-1</sup>) est le débit molaire du gaz porteur, R est la constante des gaz parfaits (8.314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>), P est la pression (1.10<sup>5</sup> Pa) et T (en K) est la température en sortie du berceau, c'est-à-dire le point le plus chaud. La quantité de produit vaporisé peut être contrôlée par le positionnement du creuset dans le tube : en effet, à une abscisse donnée correspond une température, définie comme nous le montre le profil des températures mesurées dans le banc GAEC (Figure 2.3).

### 3 Qualification thermohydraulique du banc GAEC

La qualification thermohydraulique du banc GAEC consiste à définir les profils de température du fluide le long du tube alumine. L'obtention de ces profils est nécessaire afin de :

- déterminer les temps de séjour des espèces ;
- connaître les températures de positionnement des creusets ;
- établir les conditions aux limites nécessaires aux calculs SOPHAEROS (cf. Chapitre 3) et à l'interprétation des résultats.

#### 3.1 Instrumentation

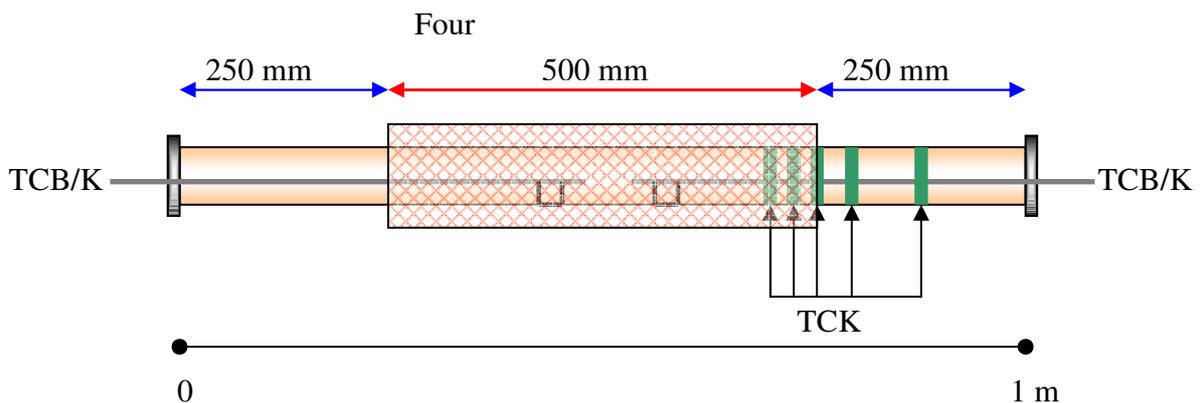
La cartographie thermique du tube a été réalisée à l'aide de l'instrumentation schématisée Figure 2.7:

- un thermocouple (TC) de type B est inséré dans le tube en alumine depuis la bride amont, puis depuis la bride aval. Ce TC a été déplacé de 2 cm en 2 cm, avec une période de stabilisation de 10 minutes à chaque pas, pour connaître la température du fluide circulant au sein du tube ;

- un thermocouple de type K est inséré dans le tube en alumine depuis la bride amont, puis depuis la bride aval. Ce TC a été utilisé en plus du TC de type B pour compléter le profil de température notamment dans les zones où les températures sont inférieures à 400°C (en dessous de ce niveau de température, les incertitudes liées à l'utilisation du TC de type B sont importantes);
- des thermocouples de type K (TCK) sont placés à l'extérieur du tube en alumine, et maintenus grâce à des ceintures métalliques. Nous avons enregistré les températures de la paroi externe du tube aux abscisses 0,7, 0,73, 0,75, 0,8 et 0,88 m, qui correspondent à des niveaux de température caractéristiques.

Pour centrer autant que possible les TC de type B (TCB) et K dans le tube en alumine et mesurer ainsi la température du fluide, ces derniers ont été fixés à un creuset en alumine.

Figure 2.7: Instrumentation du tube pour la qualification thermohydraulique du système



### 3.2 Grille d'essais

La grille d'essais a été établie sur la base de :

- une composition du mélange argon/vapeur d'eau correspondant à une atmosphère humide (80% en volume de vapeur d'eau). On notera que lors d'un accident d'une centrale nucléaire, la vapeur d'eau est omniprésente dans le circuit primaire en proportions importantes (>70%);
- un temps de séjour chimique estimé d'environ 5 secondes.

Les débits respectifs d'argon et de vapeur d'eau utilisés lors des essais ont été évalués a priori en supposant que le profil de température du fluide est linéaire entre le point le plus chaud situé dans la zone HT et le premier point à 150°C. Les résultats obtenus sont donnés dans le

Tableau 2.3.

Tableau 2.3: Composition du mélange de gaz lors des essais

Fraction volumique de vapeur d'eau	Débit d'argon en NI/min (g/h)	Débit de vapeur d'eau en NI/min (g/h)	Débit total de gaz porteur (l/s)
80%	0,2 (21)	0,8 (40)	0,1128

### 3.3 Résultats

Les températures des parois internes n'étant pas accessibles expérimentalement dans la configuration du banc GAEC, nous les avons calculées pour chaque abscisse  $x_i$  comme étant la moyenne entre la température du fluide, notée  $T_{\text{fluide}}(x_i)$ , et de la paroi externe, notée  $T_{\text{externe}}(x_i)$ , pour l'abscisse  $x_i$ .

De plus, l'établissement des profils des températures du fluide et des parois externes est basé sur les hypothèses suivantes :

- les températures du fluide et des parois externes aux deux points les plus chauds sont égales, c'est-à-dire aux abscisses 0,52 et 0,53 m. De même, elles sont égales à 150°C en sortie du tube alumine (abscisse 1 m);
- l'évolution des températures est considérée comme linéaire entre deux points proches mesurés expérimentalement.

La Figure 2.8 présente les profils des températures obtenus. On observe que les températures décroissent très rapidement dans le four. En effet, la chute de température est évaluée à 43.5°C/cm, avec une perte de température de 1000°C en 23 cm. Le gradient de température est ensuite plus faible, de l'ordre de 14°C/min, de la sortie du four jusqu'au point à 150°C situé au niveau de la bride de sortie.

Le temps de séjour chimique déterminé expérimentalement est d'environ 7 secondes (cf. Figure 2.8).

La Figure 2.9 montre le profil de température du fluide sur la totalité de la longueur du tube alumine.

Figure 2.8: Profil des températures du fluide et des parois internes et externes, et du temps de séjour, pour un mélange 80% vapeur d'eau (40g/h) et 20% argon (0,2 Nl/min)

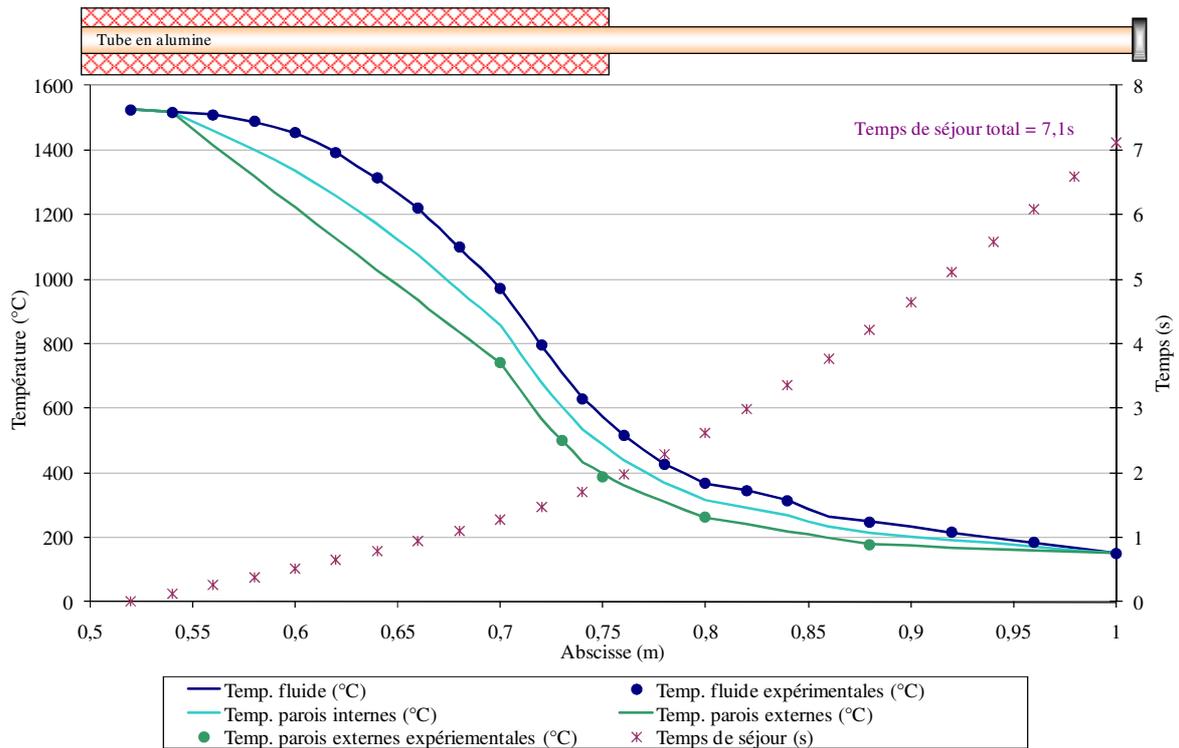
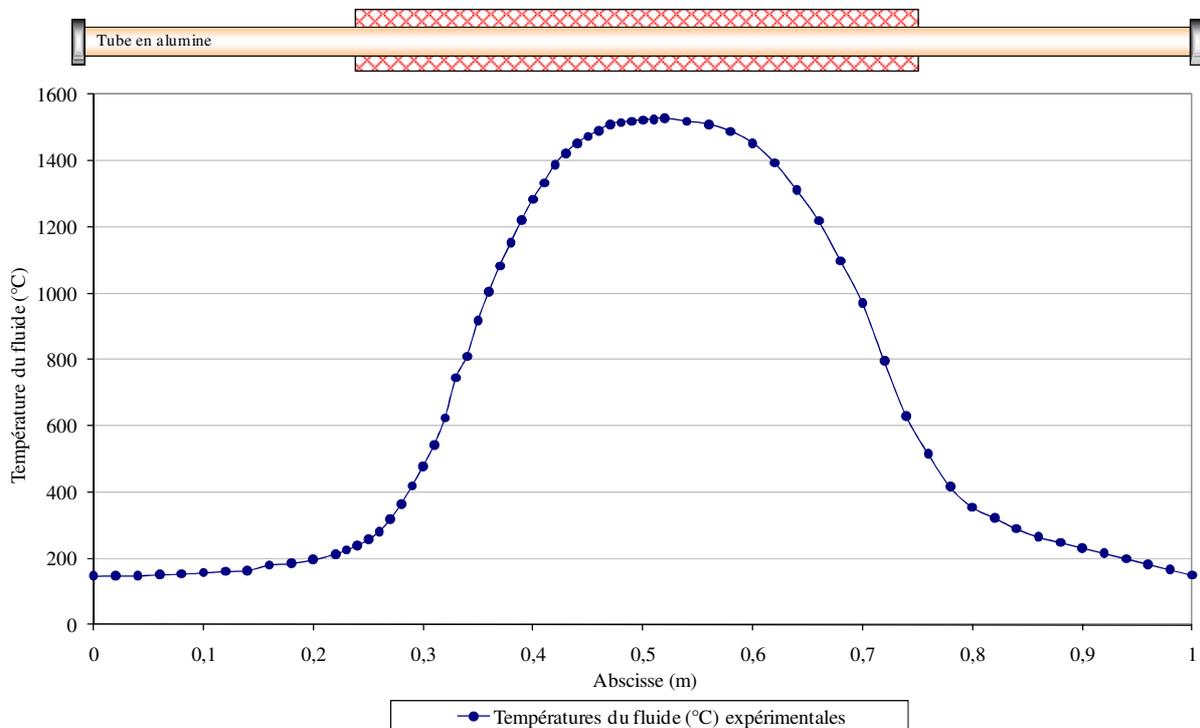


Figure 2.9: Profil de température total du fluide dans l'ensemble du tube en alumine



Le profil de température obtenu est plutôt de type gaussien centré sur 1600°C à l'abscisse 0,5m. On remarque que les gradients de température sont importants dans la zone amont, en particulier entre 0,3 et 0,4 m, où la température évolue à raison de 80,5°C/cm. Cette région correspond à la zone de positionnement des creusets. Lors des essais, le positionnement des creusets a donc nécessité de nombreux tests préalables avec un soin particulier du fait de la sensibilité du débit molaire de vaporisation à la température considérée.

Enfin, les gradients de température sont également importants dans la zone 0,7- 0,8 m.

*Remarque* : pour tous les essais, le nombre de Reynolds,  $Re$ , dans le tube en alumine, a été calculé selon l'équation (Eq.2.8) :

$$R_e = \frac{V_f \cdot D \cdot \rho_f}{\mu_f} \quad \text{Eq.2.8}$$

où  $V_f$  est la vitesse du gaz porteur (m/s),  $D$  est le diamètre interne du tube (m),  $\rho_f$  est la densité du gaz porteur ( $\text{kg/m}^3$ ) et  $\mu_f$  est la viscosité dynamique du fluide (kg/m/s). Dans nos conditions expérimentales  $Re$  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 banc GAEC peut donc être considéré comme laminaire lors des essais.

## 4 Mode opératoire général d'un essai dans le banc GAEC

Dans ce paragraphe, nous développons les différentes étapes suivies chronologiquement durant un essai réalisé dans le banc GAEC. Chaque opération est chronométrée afin de :

- connaître la concentration des éléments vaporisés ;
- faire un bilan final de la vapeur d'eau condensée dans les bulleurs, par rapport au bilan de masse effectué sur le réservoir du générateur de mélange « Mini-Geyser », pour mettre en évidence une éventuelle perte d'eau dans le circuit (fuite, point de condensation, fluctuation du débitmètre, etc) ;
- évaluer les débits molaires et massiques des éléments piégés dans les bulleurs.

Pour la lecture de ce paragraphe, il est nécessaire de se reporter au schéma général du banc GAEC de la Figure 2.2.

#### *4.1 Etape 1 : Conditionnement thermohydraulique du banc*

Cette première étape correspond au conditionnement thermohydraulique du banc. Un premier prélèvement de la solution dans les bulleurs de toutes les lignes (de Bbp1 à B5) est effectué. L'analyse des éléments (I, Cs, Mo) contenus dans ces solutions donne une information sur le 'blanc' de chaque bulleur. Cette analyse est généralement effectuée la veille de l'essai. Dans le cas d'une pollution résiduelle dans le bulleur, ce dernier peut être changé.

Le banc GAEC est ensuite balayé par de l'argon dont le débit est fixé à 0,2 NI/min. Seule la vanne 'Vbp' étant ouverte, l'écoulement se fait donc par les bulleurs Bbp1 et Bbp2 de la ligne by-pass.

La température de consigne du four HT est fixée à 1560°C, avec une rampe de température de 10°C/min. Les températures de consigne régulant les chauffants STL et les manchettes entourant le tube en alumine, sont fixées à 150°C. La durée de cette étape est de 1h30, durant laquelle des prélèvements dans le bulleur Bbp1 sont effectués toutes les 30 minutes. Les analyses élémentaires des prélèvements permettront de détecter le relargage éventuel d'éléments issus d'un essai précédent.

Au terme des 1h30, les températures des manchettes et des chauffants sont stabilisées à 150°C et la température au sein du four est de l'ordre de 700°C. La vapeur d'eau est alors injectée dans le circuit. Cette injection se déroule en deux étapes : 20 g/h sont d'abord envoyés dans le banc, pendant 2 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 Bbp1.

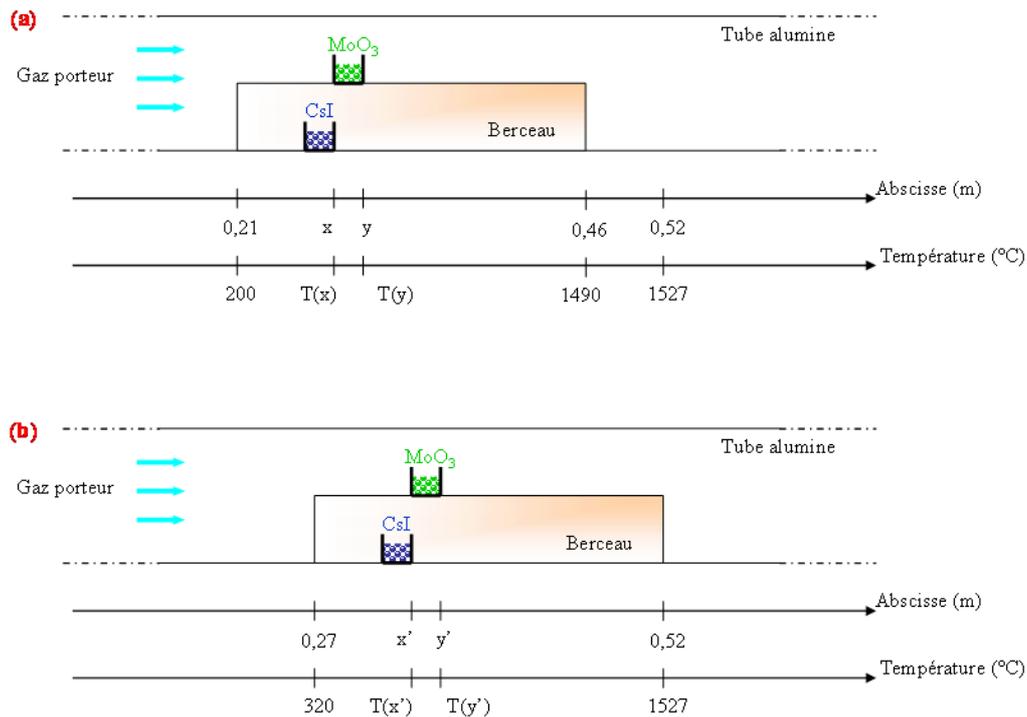
#### *4.2 Etape 2 : Mise en position des creusets*

Cette étape correspond au déplacement du berceau contenant les creusets des réactifs. Elle débute une fois la température du four stabilisée à 1560°C. Avant le déplacement du berceau, un prélèvement dans Bbp1 est effectué.

Le déplacement du berceau se fait sur 6 cm, tous les 1 cm avec un temps de stabilisation de 2 minutes à chaque pas. Dans un essai préliminaire, la partie aval du berceau avait été placée à l'abscisse 0,25 m, correspondant à une température de l'ordre de 350°C. Lors du déplacement, la différence de température entre la zone froide du berceau et le tube plus chaud était supérieure à 1000°C et a conduit à la rupture du tube et du berceau. Pour éviter ce problème de choc thermique, l'aval du berceau est initialement placé à l'abscisse 0,46 m (Figure 2.10(a)), où la température est de 1490°C. Au final, l'aval du berceau est positionné à

l'abscisse 0,52 m, correspondant au point le plus chaud (1527°C) observé lors de la cartographie thermique du fluide à l'intérieur du tube (Figure 2.10). Une fois le berceau placé à l'abscisse de vaporisation, c'est-à-dire à 0,52 m dans le tube (Figure 2.10(b)), un nouveau prélèvement est effectué dans Bbp1. Nous pourrions ainsi évaluer la quantité des réactifs vaporisée durant cette étape.

Figure 2.10: Positionnement du berceau avant(a), pendant (b) et après (a) la vaporisation



Les creusets contenant CsI et MoO<sub>3</sub> sont placés à des températures permettant d'obtenir les concentrations souhaitées. On laisse le système se stabiliser pendant 1h30, période durant laquelle des prélèvements sont effectués toutes les 30 minutes afin d'évaluer les quantités des éléments relâchés depuis le tube en alumine pendant la vaporisation des espèces. On montre dans les chapitres suivants que les quantités piégées durant la phase de déplacement du berceau deviennent négligeables par rapport aux quantités piégées durant 1h30 de vaporisation.

### 4.3 Etape 3 : Collecte des aérosols et des espèces gazeuses

Lors de cette étape, les espèces gazeuses et particulaires formées dans le tube en alumine vont être injectées séquentiellement vers les différentes lignes du splitter à l'aide des vannes

installées sur les différentes lignes.

Lorsque la vanne V1 est ouverte et la vanne Vbp est fermée, les particules sont collectées sur le filtre F1. Cette étape dure 10 minutes. Les prélèvements de la solution dans le bulleur B1 sont effectués au bout de 30s, 1, 2, 3, 5, 7 et 10 minutes de collecte.

Lors de cette étape, un prélèvement est également effectué dans le bulleur B3 placé en sortie du bulleur B1 permettant de vérifier que toutes les espèces ont été piégées dans B1.

La même séquence est mise en œuvre pour le filtre 2 (F2), afin de vérifier la reproductibilité durant l'essai.

Lors de la dernière étape de filtration des particules, les vannes V3 et V3bis sont ouvertes, la vanne V2 est fermée. Le temps de collecte des particules sur F3 est de 30 secondes.

Enfin, la dernière ligne du splitter L4 est sollicitée. Elle est composée de deux bulleurs, B4 et B5 montés en série. Des prélèvements sont effectués dans les deux bulleurs aux temps suivants :

- B4 : 30s, 1, 2, 3, 5, 7 et 10 mn ;
- B5 : 30s, 2, 4, 6, 8 et 10 mn.

Les résultats obtenus lors de cette étape permettront de compléter le bilan de matière.

#### *4.4 Etape 4 : Fin de la vaporisation, refroidissement du système*

Les vannes du splitter sont toutes fermées : le fluide repasse par la ligne by-pass et est piégé dans les bulleurs Bbp1 et Bbp2. 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)
- le berceau est déplacé vers sa position initiale, avec un pas de 2cm, et 2 minutes de stabilisation à chaque pas. Pour le calcul des masses vaporisées, nous considérons que la vaporisation s'arrête dès que le berceau est déplacé vers la position d'origine ;
- le débit de vapeur d'eau est diminué à 20 g/h, pendant 2 minutes, puis la vanne vapeur du générateur de mélange est fermée.

Une fois la vanne vapeur fermée, un prélèvement de solution dans le bulleur Bbp1 est effectué. Le système est ensuite totalement séché par un balayage d'argon, dont le débit est gardé constant à 0,2 NI/min.

L'écoulement se fait pendant 30 minutes vers la ligne by-pass avant que les vannes V1 et V3 soient successivement ouvertes, durant 10 minutes, puis fermées. Cette étape permet un séchage successif des filtres F1 et F3. Les particules collectées sur les filtres séchés seront par

la suite comparés aux particules des filtres non séchés. La comparaison des filtres permettra de mettre en avant d'éventuelles transformations physico-chimiques qui pourraient survenir lors d'un séchage à l'air. Une fois les lignes séchées, les températures des chauffants et manchettes est réglée à 20°C.

Finalement, la vanne V3bis est fermée. Le filtre F3 est totalement isolé sous atmosphère d'argon.

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 sept bulleurs (Bbp1 à B5) le lendemain de l'essai, afin d'évaluer le relargage des frittés des bulleurs.

Le Tableau 2.4 récapitule les différents types de filtres utilisés pendant un essai dans le banc GAEC, ainsi que leur conditionnement après essai.

*Tableau 2.4: Récapitulatif des filtres et de leur conditionnement*

Filtre	Durée de prélèvement	Inertage sous argon	Stockage sous argon
F1	10 minutes	Oui	Non
F2	10 minutes	Non	Non
F3	30 secondes	Oui	Oui

#### *4.5 Etape 5 : Nettoyage du système*

Pour chaque essai, un premier nettoyage de l'ensemble du banc est réalisé avec une solution de soude 0,1 mol/l, puis un second à l'eau non déminéralisée chaude (70°C), en frottant chaque pièce à l'aide d'un goupillon. Enfin, chacun des éléments composant le banc est largement rincé à l'eau déminéralisée avant de sécher à l'air. En ce qui concerne le tube en alumine, on le laisse immergé dans de l'eau non déminéralisée chaude durant 24h. Nous répétons cette opération 3 fois, avant de le rincer à l'eau déminéralisée. On vérifie que les tubes en alumine nettoyés ne contiennent plus d'éléments en réalisant des essais 'à blanc'. On positionne le tube dans le four, dont la température de consigne est fixée à 1560°C. Un mélange argon/vapeur d'eau, chauffé à 150°C, est injecté dans la zone amont du tube. En sortie de tube, un bulleur contenant de la soude 0,1 mol/l est placé, dans lequel des prélèvements sont effectués toutes les 30 minutes. Les analyses élémentaires de ces

prélèvements indiquent si le tube peut être utilisé pour le prochain essai ou si un nettoyage supplémentaire est nécessaire.

Pour certains essais, un bilan de masse total sur le système a été estimé en analysant les solutions de rinçage. On a donc réalisé une découpe du banc précise afin de quantifier les éléments déposés dans chaque partie du système.

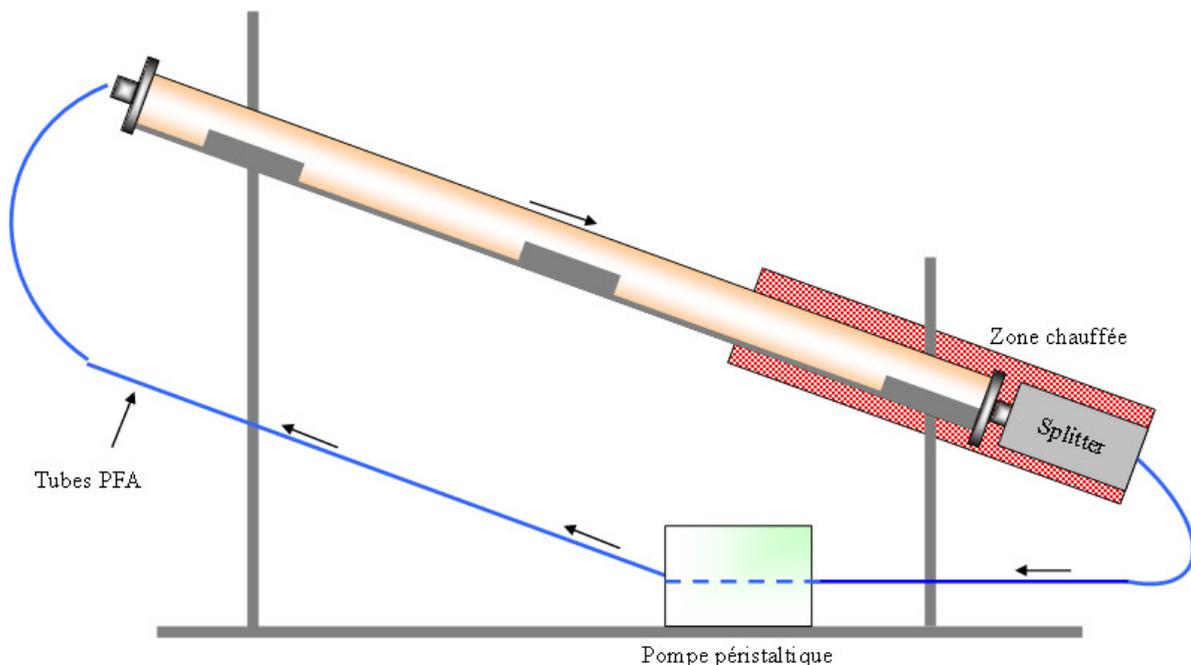
#### 4.5.1 Lixiviation du tube alumine

Afin de connaître les quantités des éléments déposés sur le tube en alumine, nous avons mis en place un banc de lixiviation qui a permis de totalement nettoyer les tubes en alumine, ainsi que le splitter. Un schéma du banc de lixiviation est présenté Figure 2.11.

Chaque tube, suivi du splitter, est rincé cinq fois successivement par une solution de soude 0,1 mol/l circulant à travers le circuit via une pompe péristaltique avec une vitesse de 1 l/min. La partie aval du tube et le splitter, où sont observés les dépôts les plus importants, sont chauffés par des chauffants souples STL réglés à 50°C afin de favoriser les dissolutions des espèces dans la soude. Chaque solution circule dans le banc durant 1h30.

On a uniquement utilisé de la soude pour éviter que les éléments, et notamment l'iode, se volatilisent. Chaque solution de lixiviation est ensuite analysée.

Figure 2.11: Principe de fonctionnement du banc de lixiviation



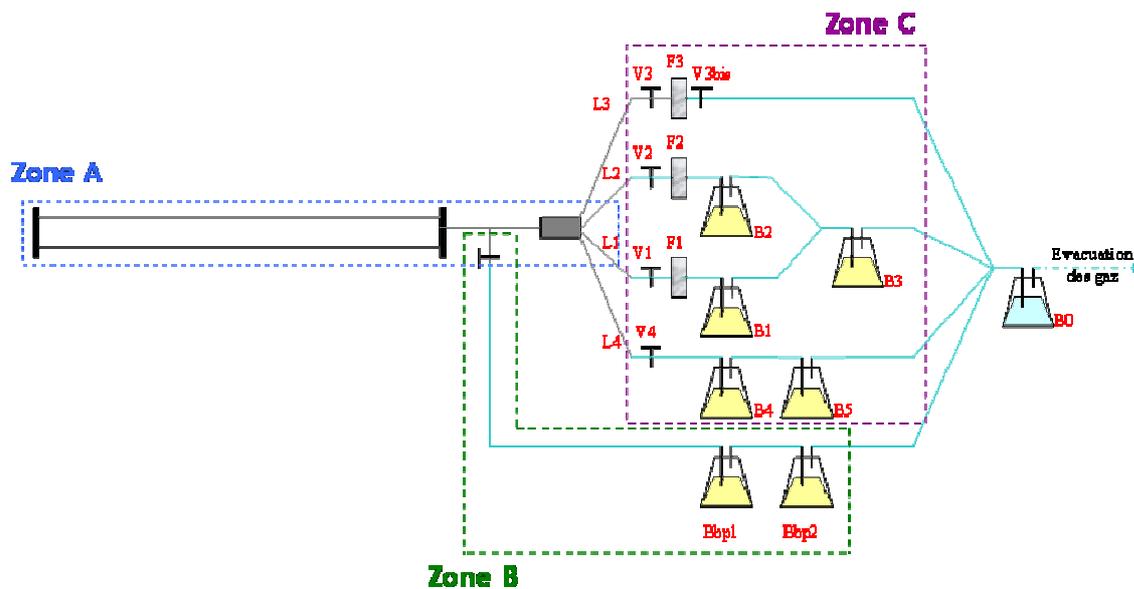
#### 4.5.2 Nettoyage des autres parties du banc

Le reste du banc a été ‘découpé’ en 3 zones (Figure 2.12) ; et chacune des zones a été rincée par de la soude 0,1 mol/l :

- zone A : elle comprend le tube en alumine, la bride aval et le splitter. Cette zone est lixiviée, comme présenté dans le paragraphe précédent ;
- zone B : la ligne by-pass, i.e. vanne, tubes PFA et bulleurs ;
- zone C : c’est la zone des prélèvements. Chaque ligne est découpée et rincée indépendamment les unes des autres.

Le détail des rinçages des zones dans les Chapitres 4 et 5 lors de la présentation des résultats des essais.

Figure 2.12: Découpage du système suivi pour le rinçage





## Chapitre 3 : Matériels et méthodes

---



Les analyses élémentaires et moléculaires des espèces chimiques produites ou générées dans le banc GAEC ont nécessité l'utilisation de différentes techniques complémentaires :

- la spectrométrie de masse (ICP-MS) pour les analyses élémentaires quantitatives des espèces mises en solution soit lors de l'essai (solutions de bullage), soit à posteriori (filtres, solutions de rinçage) ;
- la microscopie électronique analytique et la microspectrométrie Raman pour l'analyse élémentaire et moléculaire des particules à l'échelle individuelle ;
- la diffraction des rayons X pour la détection des phases cristallisées

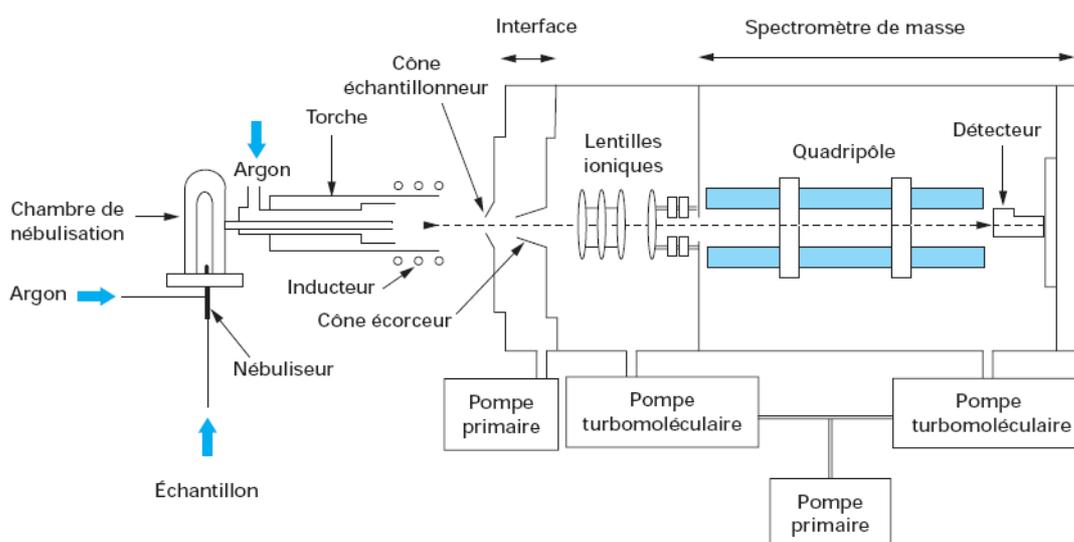
Toutes ces méthodes et leurs performances sont décrites dans ce chapitre avec les protocoles d'utilisation mis en œuvre lors de ce travail.

## 1 Inductively Coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS

### 1.1 Principe de l'ICP-MS

La spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) est une technique analytique très sensible permettant d'analyser quantitativement et simultanément les isotopes d'un très grand nombre d'éléments même présents à l'état de traces. Des concentrations inférieures à une partie par billion (ppb,  $10^{-9}$  g/g) sont facilement détectées.

Figure 3.1 : Schéma de principe de l'ICP-MS



L'ICP-MS est une abréviation anglaise qui désigne le couplage entre deux techniques : une

torche à plasma, qui permet de générer des ions (ICP), et un spectromètre de masse pour séparer et détecter ces ions (MS) (Figure 3.1). L'échantillon, sous forme de solution aqueuse, est injecté dans la chambre de nébulisation, où il est transformé en aérosols. Celui-ci est transporté sous flux d'argon vers un plasma d'argon à près de 6000 K sous une pression de  $10^5$  Pa. L'échantillon est désolvaté et atomisé, puis les atomes sont principalement ionisés sous forme de cations monovalents. La plupart des éléments, dont l'énergie de première ionisation est inférieure à 10 eV, sont ionisés à plus de 90%. Les ions formés sont extraits du plasma au niveau de l'interface plasma-spectromètre de masse formée de deux cônes en nickel, appelés échantillonneur et écorceur, entre lesquels règne un vide de 1 Pa. Le faisceau d'ions est ensuite focalisé par les lentilles ioniques qui l'orientent dans l'axe du filtre quadripolaire fonctionnant sous vide poussé ( $<10^{-5}$  Pa). Le spectromètre de masse (quadripôle) est utilisé comme filtre de masse et transmet sélectivement les ions selon leur rapport masse sur charge (m/z). Les ions sont capturés et amplifiés par un multiplicateur d'électrons puis quantifiés.

Tableau 3.1 : Paramètres d'optimisation de l'ICP-MS

<b>Instrument ICP-MS</b>	Varian 810 MS
<b>Arrivée de l'échantillon</b>	
Pompe	Pompe péristaltique
<b>Nébulisation</b>	
Gaz de nébulisation	Argon
Débit de gaz	1,10 L/min
Nébuliseur	Concentrique en verre, type Meinhard
Chambre de nébulisation	Externe type Scott
<b>Plasma</b>	
Puissance	1400 W
Débit de gaz	18 L/min
Débit de gaz auxiliaire	1,8 L/min
<b>Interface</b>	Cônes en nickel
<b>Détection</b>	
Dwell time	80 ms
Balayage	12 s
Lectures	10
Réplicats	10

Toutes les analyses des éléments I, Cs et Mo dans toutes les étapes de synthèse et de vérification du banc GAEC ont été effectuées sur un appareil du type VARIAN 810 MS qui est implanté au Laboratoire d'Expérimentation Environnement et Chimie de l'IRSN situé sur le Centre d'Etudes Nucléaires de Cadarache. Systématiquement, l'iode 127 ( $^{127}\text{I}$ ), le césium 133 ( $^{133}\text{Cs}$ ) et trois isotopes du molybdène à savoir  $^{100}\text{Mo}$ ,  $^{98}\text{Mo}$  et  $^{95}\text{Mo}$ , ont été quantifiés. Les caractéristiques ainsi que les paramètres d'optimisation sont présentés Tableau 3.1.

## 1.2 Les interférences en 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 dans le Tableau 3.2 lorsqu'elles sont connues. On ne note pas d'interférence majeure pouvant venir perturber les analyses.

Tableau 3.2 : Principales interférences polyatomiques (May, 1998)

Isotopes	Abondance (%)	Principales interférences polyatomiques
$^{127}\text{I}$	100	n.d
$^{133}\text{Cs}$	100	$^{100}\text{Ru}^{16}\text{O}_2^+$
$^{95}\text{Mo}$	15,9	$^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$ , $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$
$^{98}\text{Mo}$	24,1	$^{81}\text{Br}^{17}\text{O}^+$ , $^{41}\text{K}_2^{16}\text{O}^+$
$^{100}\text{Mo}$	9,6	n.d

n.d = non déterminée

- 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 peuvent être corrigées en appliquant une correction par étalonnage interne.

### 1.3 Protocole d'analyse

Après allumage du plasma, un temps de stabilisation de 30 minutes est nécessaire. Pendant ce temps, une solution d'acide nitrique 2% (en volume) est analysée afin de nettoyer l'appareil et de vérifier au préalable s'il n'y a pas de contamination résiduelle.

On teste ensuite les performances de l'appareil à partir d'une solution multiélémentaire de 10 ppb, préconisée par VARIAN, contenant les éléments  $^9\text{Be}$ ,  $^{12}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Co}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{58}\text{Ce}$ ,  $^{56}\text{Ba}$ ,  $^{82}\text{Pb}$ ,  $^{90}\text{Th}$ , préparée en matrice de soude NaOH 0,1 mol/l à partir d'une solution mère commerciale de 10 ppm. Cette solution est quotidiennement analysée afin de vérifier la sensibilité de l'appareil ( $^{115}\text{In} \geq 5.10^5$ ,  $^9\text{Be} \geq 5.10^4$ ,  $^{208}\text{Pb} \geq 2.10^5$ ,  $^{232}\text{Th} \geq 2.10^5$  coups/s), la quantité d'oxydes formés (rapport CeO/Ce < 3%), la quantité d'ions doublement chargés (rapport  $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+ < 3\%$ ). Dans le cas où les valeurs obtenues ne correspondent pas aux spécifications, une optimisation des paramètres de l'appareil est nécessaire (débit du gaz de nébulisation, paramètres du plasma...).

L'instrument est étalonné à partir de solutions multiélémentaires réalisées par dilution de solutions monoélémentaires dans des matrices correspondant aux solutions des pièges, c'est-à-dire NaOH 0.1 mol/l. Six solutions, dont un blanc, sont ainsi préparées pour établir la droite d'étalonnage, de concentration 5, 10, 25, 50 et 100 ppb. On vérifie la linéarité de la droite : le coefficient de linéarité  $R^2$  doit être supérieur à 0.999 pour tous les éléments et l'erreur relative sur les concentrations doit être  $\leq 10\%$ .

Pour toutes les analyses, un étalon interne est systématiquement analysé afin de détecter d'éventuelles fluctuations du signal principalement dues aux effets de matrice. L'étalon interne choisi est l'indium 115, introduit en 'Y' avec les échantillons à partir d'une solution externe 5 ppb dans de la soude 0,1 mol/l. De plus, un blanc de la matrice d'échantillonnage est analysé tous les 5 échantillons pour prévenir une possible contamination résiduelle de l'appareil due par exemple au passage d'une solution fortement concentrée (effet mémoire). Dans ce cas, l'appareil est rincé pour éliminer les résidus. Enfin, tous les 10 échantillons, un contrôle est effectué par analyse d'une des solutions étalons pour contrôler la dérive de l'appareil.

## 1.4 Validation du protocole opératoire

### 1.4.1 Limites de détection et de quantification

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) sont calculées à partir de l'analyse de 10 blancs représentatifs de la matrice soude de l'échantillon lors d'une même session d'analyse. Elles sont définies conventionnellement comme étant égales à respectivement 3 et 10 fois l'écart-type de la moyenne des 10 mesures (Eq. 3.1):

$$\text{Ecart-type : } \sigma_{\text{blancs}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Où  $\sigma_{\text{blancs}}$  est l'écart-type calculés sur les mesures des blancs,  $\bar{x}$  est la moyenne des  $n$  mesures  $x_i$ .

Par définition, les concentrations mesurées dans les échantillons sont mesurables lorsqu'elles sont supérieures à la LD et elles sont quantifiables lorsqu'elles sont supérieures à la LQ. Les limites obtenues pour l'étude des 10 blancs de la matrice soude 0,1 mol/l sont présentées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Limites de détection et de quantification (en g/l) des éléments quantifiés par ICP-MS

Élément	LD (.10 <sup>-9</sup> mol/l)	LQ (.10 <sup>-9</sup> mol/l)
<sup>127</sup> I	0,53	1,78
<sup>133</sup> Cs	0,20	0,66
<sup>100</sup> Mo	0,42	1,41
<sup>98</sup> Mo	0,35	1,16
<sup>95</sup> Mo	0,19	0,63

### 1.4.2 Analyse des blancs des filtres de collecte

Une analyse des blancs des filtres de collecte des particules permet de déterminer une contamination éventuelle de ces filtres, pouvant entacher d'erreurs l'analyse des particules collectées sur les filtres lors de leur mise en solution après essai. Les analyses des solutions surnageant prélevées après la mise en solution dans de la soude 0,1 mol/l de trois filtres vierges, indiquent que les éléments <sup>127</sup>I, <sup>133</sup>Cs, <sup>100</sup>Mo, <sup>98</sup>Mo et <sup>95</sup>Mo sont présents en très faible quantité sur les filtres, leurs concentrations respectives restant inférieures aux limites de détection déterminées précédemment.

### 1.4.3 Justesse

La justesse de la méthode est déterminée par l'analyse de solutions multiélémentaires de contrôle de concentrations en  $^{127}\text{I}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{100}\text{Mo}$ ,  $^{98}\text{Mo}$  et  $^{95}\text{Mo}$  connues : 5, 10, 25, 50, 100 ng/g (VWR), dans de la soude 0,1 mol/l. Pour quantifier la justesse de la méthode, des taux de recouvrement,  $R(\%)$  (Eq. 3.2), pour chaque élément et pour chaque concentration sont calculés :

$$R(\%) = 100 \times \frac{C_{\text{mesurée}}}{C_{\text{certifiée}}} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Pour cela, 5 solutions sont analysées pour chaque concentration, selon le même protocole que celui suivi pour les analyses des échantillons issus de nos expériences (paragraphe 1.3). Des recouvrements satisfaisants, de l'ordre de 90-100%, sont obtenus pour la quasi-totalité des éléments, quelle que soit la concentration. On note cependant une sous-évaluation systématique pour les solutions de concentrations 5 ng/g. Lors de nos analyses, on veillera à ne présenter que des résultats pour lesquels la concentration obtenue est supérieure à 5 ng/g. En deçà de cette valeur, ils seront considérés comme négligeables. De plus, c'est pour l'isotope 98 du molybdène que les recouvrements sont les meilleurs, bien que des réponses similaires soient observées pour les deux autres isotopes analysés. Les résultats de concentrations en Mo qui seront présentés tout au long de cette étude concernent l'isotope 98.

### 1.4.4 Fidélité

La fidélité du protocole d'analyse, ou reproductibilité analytique, est estimée à partir de l'écart-type calculé sur les concentrations en éléments mesurées dans les solutions multiélémentaires préparées pour l'étalonnage de l'appareil, sur cinq semaines. Elle permet notamment de prendre en compte la reproductibilité dans la préparation des solutions étalons, la reproductibilité des résultats au cours du temps.

De manière générale, on obtient une bonne reproductibilité des résultats, avec des coefficients de variation <20%, quelle que soit la concentration.

## 1.5 *Estimation de l'incertitude de mesure*

L'approche suivie pour déterminer l'incertitude de mesure dans ce travail est basée sur les travaux de Lamaison (Lamaison, 2006), et décrite dans le Guide EURACHEM/CITAC.

L'incertitude de mesure se définit comme « un paramètre associé au résultat d'une mesure qui caractérise la dispersion des valeurs et pourrait être raisonnablement attribué au mesurande »

(EURACHEM/CITAC, 2000). En pratique, l'incertitude affectant un résultat peut provenir de plusieurs sources dont par exemple les imprécisions des appareils de mesures, de pesées, les effets de matrice et interférences, l'échantillonnage, l'opérateur, etc.

Dans ce travail, le mesurande correspond à la grandeur mesurée, c'est-à-dire la concentration massique des éléments  $^{127}\text{I}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{100}\text{Mo}$ ,  $^{98}\text{Mo}$  et  $^{95}\text{Mo}$  présents dans les solutions analysées après essai dans le banc GAEC (prélèvements dans les bulleurs, solutions des filtres, solutions de rinçage, analyse des filtres). L'expression du mesurande est donnée par l'Eq. 3.3, dans laquelle  $C(i)$  est la concentration de l'élément  $i$  quantifié ( $i = ^{127}\text{I}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{100}\text{Mo}$ ,  $^{98}\text{Mo}$  ou  $^{95}\text{Mo}$ ), exprimée en mol/l,  $m_i$  est la masse (en g) déterminée lors de l'analyse des échantillons,  $M_i$  est la masse molaire de l'élément  $i$  et  $V_i$  est le volume de la solution de piégeage (en l).

$$C(i) = \frac{m_i}{M_i \times V_i} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Dans cette expression, tous les paramètres sont des sources potentielles d'incertitude. Il est cependant plus intéressant de considérer les incertitudes associées aux éléments des performances globales de la méthode comme la fidélité et la justesse. Ces contributions forment en général les contributions dominantes à l'estimation de l'incertitude (EURACHEM/CITAC, 2000), et prennent en compte l'effet combiné de plusieurs sources d'incertitude (solutions d'étalonnage, reproductibilité des résultats, fiabilité de la méthode, des analyses, etc). A cela, il est nécessaire d'ajouter l'incertitude liée au volume de la solution de piégeage, principalement déterminée à partir des incertitudes liées aux pesées des solutions.

### 1.5.1 Incertitude liée à la justesse

L'évaluation du biais, défini comme étant l'écart entre la valeur mesurée et la valeur certifiée, est basée sur le calcul de l'écart type normalisé ( $E_N$ ), tel que :

$$E_N = \frac{|\bar{x}_{\text{biais}} - x_{CQ}|}{\sqrt{u_{\text{biais}}^2 + u_{CQ}^2}} \quad \text{avec} \quad u_{\text{biais}} = \frac{s_{\text{biais}}}{\sqrt{n_{\text{biais}}}} \quad \text{Eq. 3.4}$$

$\bar{x}_{\text{biais}}$  : moyenne des concentrations mesurées dans la solution de référence (ng/g) ;

$x_{CQ}$  : valeur de référence (ng/g) ;

$u_{\text{biais}}$  : incertitude type associée à la moyenne des concentrations mesurées (ng/g) ;

$u_{CQ}$  : incertitude associée à la valeur certifiée (ng/g) ;

$n_{\text{biais}}$  : nombre de mesures ;

$s_{\text{biais}}$  : écart type de la moyenne des  $n_{\text{biais}}$  mesures (ng/g).

Lorsque l'écart type normalisé est supérieur à 2, alors l'erreur de justesse est considérée comme significative. Si  $E_N$  est inférieur à 2, l'erreur de justesse n'est pas significative.

Le biais n'est pas significatif pour les éléments analysés, quelle que soit la concentration de la solution. Il vaut en moyenne 1,2.

L'incertitude-type liée à la justesse peut alors s'écrire :

$$u_{\text{justesse}} = \sqrt{u_{CQ}^2 + u_{\text{biais}}^2} \quad \text{Eq. 3.5}$$

### 1.5.2 Incertitude liée à la fidélité

L'incertitude liée à la fidélité est estimée à partir de l'analyse répétée sur plusieurs semaines des solutions préparées pour l'étalonnage de l'appareil. 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, etc). Elle est calculée à partir de l'écart-type sur les différentes mesures  $s_{\text{reproductibilité}}$  et du nombre de mesures  $n_{\text{reproductibilité}}$ , selon l'équation :

$$u_{\text{fidélité}} = \frac{s_{\text{reproductibilité}}}{\sqrt{n_{\text{reproductibilité}}}} \quad \text{Eq. 3.6}$$

### 1.5.3 Calcul de l'incertitude-type composée

Le calcul de l'incertitude type composée d'une valeur  $y$ ,  $u(y)$ , est réalisé à partir de l'équation générale suivante :

$$u(y) = \sqrt{\sum_{j=1}^n \left( \frac{\partial y}{\partial x_j} \right)^2 u(x_j)^2} \quad \text{Eq. 3.7}$$

L'application de cette formule au calcul de la concentration massique de l'élément  $i$ ,  $C(i)$ , donne :

$$u(C(i)) = \sqrt{\left( \frac{1}{V_t} \right)^2 u(m_i)^2 + \left( \frac{-m_i}{V_t^2} \right)^2 u(V_t)^2} \quad \text{Eq. 3.8}$$

$$\text{Soit } u(C(i)) = \sqrt{\left( \frac{1}{V_t} \right)^2 m_i^2 u_r(m_i)^2 + \left( \frac{-m_i}{V_t^2} \right)^2 V_t^2 u_r(V_t)^2} \quad \text{Eq. 3.9}$$

Et donc  $u(C(i)) = C(i) \sqrt{u_r(m_i)^2 + u_r(V_t)^2}$ , où  $u_r(m_i)$  et  $u_r(V_t)$  sont les incertitudes relatives

de  $m_i$  et  $V_t$  respectivement.

$$\text{Or, } u_r(m_i) = \sqrt{u_{r,justesse}^2 + u_{r,fiabilité}^2} = \sqrt{u_{r,CQ}^2 + \frac{S_{r,biais}^2}{n_{biais}} + \frac{S_{r,reproductibilité}^2}{n_{reproductibilité}}} \quad \text{Eq. 3.10}$$

L'expression finale de l'incertitude associée à la concentration massique des éléments s'écrit :

$$u(C(i)) = C(i) \sqrt{u_{r,CQ}^2 + \frac{S_{r,biais}^2}{n_{biais}} + \frac{S_{r,reproductibilité}^2}{n_{reproductibilité}} + u_r(V_t)^2} \quad \text{Eq. 3.11}$$

## 2 Microscopie électronique à balayage, MEB

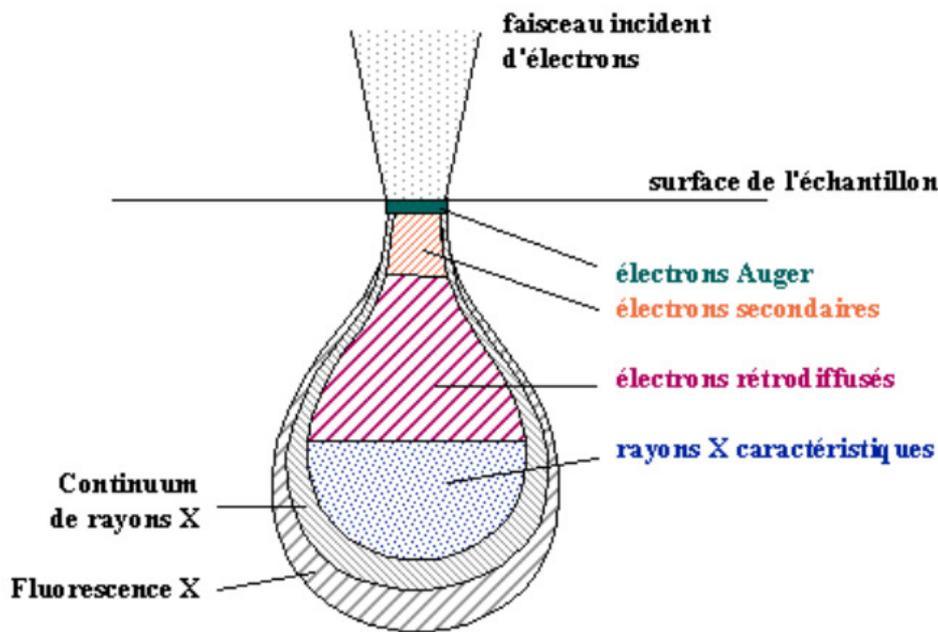
La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie et d'analyse couramment utilisée pour caractériser la taille, la morphologie et la composition élémentaire des particules avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre. Dans le cadre de cette étude, deux appareils différents ont été utilisés : un microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) (Quanta 200 FEI) implanté au laboratoire "Géosystème" (UMR CNRS 8110) de l'Université de Lille 1, et un microscope à balayage à effet de champ de type Hitachi S4700 (MEB-FEG) du Centre Commun de Microscopie Electronique de Lille1.

### 2.1 Principe de la microscopie électronique et de la spectrométrie X

Le principe de ces techniques 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 (Figure 3.2).

Les électrons secondaires (SE) et rétrodiffusés (BSE) émis par l'échantillon sont collectés par le microscope qui est équipé d'un détecteur. Les premiers, de faible énergie, permettent essentiellement d'obtenir des informations sur la morphologie des particules. En analyse de routine, un MEB conventionnel 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 couplant le MEB à un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ou à dispersion de longueur d'onde (WDX).

Figure 3.2 : Interaction entre un faisceau d'électrons et la matière



Les spectres d'émission X des éléments sont simples et bien connus ; les raies d'émission des éléments sont donc facilement identifiables si le pouvoir séparateur de l'appareil est suffisant. Les ambiguïtés (recouvrement de pics) peuvent être levées en recherchant, automatiquement ou manuellement, plusieurs raies caractéristiques du même élément. L'analyse qualitative s'effectue donc par un simple balayage en longueur d'onde ou en énergie, la préparation de l'échantillon ne nécessitant pas de soins particuliers autres que sa métallisation, du moins si les éléments recherchés sont en quantité suffisante. En revanche, l'analyse quantitative nécessite une préparation soignée des échantillons, identique pour tous les échantillons de même espèce. L'étalonnage peut souvent présenter des difficultés, étant donné l'influence entre autres de l'effet de matrice et de l'état de surface de l'échantillon (géométrie des particules par exemple). Assez souvent, on peut se contenter d'une valeur approximative de la concentration des éléments recherchés. Des protocoles d'analyse semi-quantitative ont donc été élaborés et ont donné lieu à l'écriture de programmes utilisables sur les spectromètres automatisés.

## 2.2 Microscopie électronique environnementale MEBE

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. L'atmosphère de la chambre, où est placé l'échantillon, peut être chargée en vapeur d'eau. Les mesures sont alors effectuées à une pression de  $9.10^{-4}$  bar. Due à une plus forte diffusion des électrons induite par l'atmosphère humide, des particules de tailles inférieures à  $0,5 \mu\text{m}$  sont difficilement observables.

Les analyses des éléments I, Cs et Mo au niveau des particules ont été effectuées grâce à un système de spectrométrie X par dispersion d'énergie (EDX) de type QuanTax de chez BRUKER couplé au MEBE. Ce détecteur permet l'analyse chimique (ponctuelle ou cartes de répartition élémentaires) des échantillons. Les éléments légers ( $Z < 11$ ) ne sont généralement pas détectés avec ce type d'appareil. Le voltage de la source a été maintenu constant à 30 kV pour toutes les analyses effectuées. L'intensité intégrée des pics a été utilisée pour une estimation des quantités des éléments dans le microvolume de matière analysée.

### 2.3 Microscopie électronique à balayage à émission de champ

Les études des morphologies des particules d'aérosols de tailles inférieures au micromètre ont été obtenues à l'aide d'un microscope à balayage équipé d'un canon à émission de champ (MEB-FEG) de type Hitachi S4700.

Le canon à émission de champ par effet tunnel est constitué de 3 électrodes : la pointe (l'émetteur ou la cathode), une anode excitatrice et une anode accélératrice. La cathode est constituée d'une pointe métallique (tungstène) très fine ( $\sim 100 \text{ nm}$ ). Une tension de l'ordre de 2000 à 7000 volts est appliquée entre la pointe et l'anode. On produit ainsi, par « effet de pointe », un champ électrique très intense de l'ordre de  $10^7 \text{ V.cm}^{-1}$ . Les électrons sont alors extraits de la pointe par effet tunnel. Le champ est créé par l'anode excitatrice (ou extracteur) portée à quelques kilovolts, située très près de cette dernière. La dernière anode fournit la tension d'accélération des électrons (anode accélératrice). Il existe deux types de canons à émission de champ (FEG en anglais pour *Field Emission Gun*) :

- l'émission de champ à froid (CFE en anglais). La pointe reste à température ambiante ;
- l'émission de champ assistée thermiquement (TFE en anglais). La pointe est alors portée à une température typique de 1 800 K.

Le microscope Hitachi S4700 utilise un canon à émission de champ froid.

Le canon d'émission de champ permet une émission électronique à très faible dispersion énergétique (0,2 eV à 0,4 eV). Ce canon permet d'obtenir des densités de courant de  $10^4$  à  $10^6$

A.cm<sup>-2</sup>. Avec un canon à émission de champ froid, le courant disponible sur l'échantillon n'est en effet jamais supérieur à 1 nA, alors qu'avec l'assistance thermique, il peut approcher les 100 nA. Le gros avantage des canons à émission de champ est une brillance théorique élevée supérieure à 10<sup>9</sup> A.cm<sup>-2</sup>.Sr<sup>-1</sup>, soit cent fois plus importante que celle produite par un canon conventionnel. Enfin, ce type de microscope permet des observations avec des tailles de sondes de l'ordre du nanomètre aux fortes tensions d'accélération, ce qui conduit à des images nettes à un grandissement de 100 000. En comparaison, un MEB conventionnel travaillant sous vide permet des observations avec des sondes de l'ordre de 3 à 5 nanomètres à haute tension d'accélération, ce qui conduit à des images en électrons secondaires nettes à un grandissement de 10 000.

### 3 Diffraction des rayons X

#### 3.1 Principe

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon en poudre avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des *maxima* dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». Les diffractogrammes sont caractéristiques des phases cristallisées et permettent de les identifier. La relation entre l'angle de diffraction et la distance interatomique du réseau cristallin est donnée par la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Eq. 3.12}$$

où  $\lambda$  représente la longueur d'onde du rayonnement X monochromatique,  $d_{hkl}$  la distance inter réticulaire entre plans cristallins (h,k,l),  $\theta$  le demi angle de diffraction et n l'ordre de la réflexion.

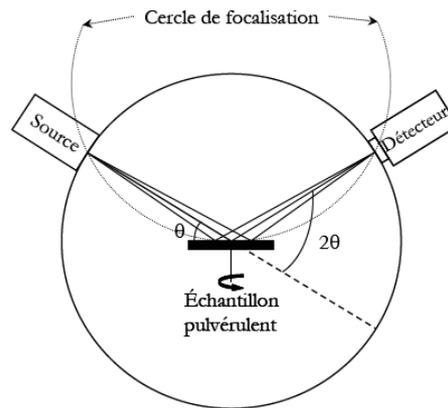
#### 3.2 Instrument

L'appareillage utilisé est un diffractomètre Siemens D-5000 (Figure 3.3) utilisant la géométrie Bragg-Brentano (configuration  $\theta, 2\theta$ ) implanté à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181) de l'Université de Lille 1.

La source de rayons X est un tube à anticathode de cuivre. Les rayons émis sont filtrés par un monochromateur constitué d'un cristal de graphite de façon à ne diffracter que les raies

d'émission  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,54182 \text{ \AA}$ ). Le porte-échantillon est une plaque circulaire de polymère creusée en son centre pour recevoir la poudre à analyser. Ce porte-échantillon est disposé sur une plate-forme tournante de façon à éviter tout phénomène d'orientation cristalline préférentielle. L'identification des différentes phases se fait par comparaison du diffractogramme expérimental et ceux obtenus à partir des composés de référence (fiches JCPDS).

Figure 3.3: Géométrie Bragg-Brentano adoptée sur l'instrument Siemens D-5000



## 4 Microspectrométrie et Imagerie Raman

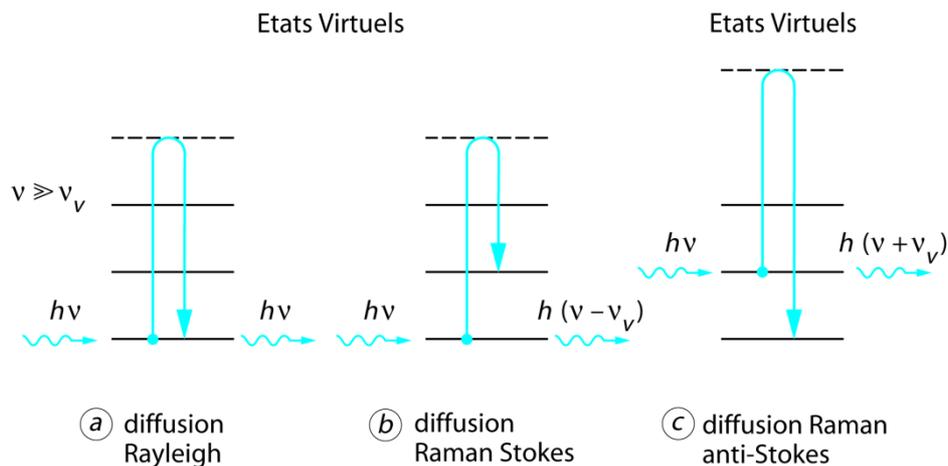
La microspectrométrie Raman qui couple un microscope optique avec un spectromètre Raman utilise la diffusion Raman émise par l'excitation laser d'un échantillon pour caractériser les espèces chimiques qui le composent avec une résolution spatiale de l'ordre du micron. Cette technique non destructrice de spectrométrie moléculaire permet également d'accéder à la micro-imagerie moléculaire. L'imagerie Raman est particulièrement bien adaptée à l'analyse chimique des particules d'aérosol générées et collectées par l'intermédiaire du banc GAEC sans aucun traitement préalable. Toutes les analyses de microspectrométrie Raman ont été effectuées sur un LabRAM (Groupe Horiba). Cet appareil du centre de microscopie Raman de l'Université de Lille 1 est localisé au LASIR UMR-CNRS 8516.

### 4.1 Principe de la diffusion Raman

Lors de l'illumination monochromatique par un laser d'un échantillon de matière (gaz, liquide

ou solide) de la lumière est réémise. Cette lumière est issue de différents phénomènes physiques : diffusion élastique, émission thermique, émission de fluorescence et émission de diffusion Raman inélastique. La filtration de la diffusion élastique est efficace dans les appareils modernes, par contre l'émission thermique et l'émission de fluorescence sont parfois difficilement séparables de la diffusion Raman bien qu'elles relèvent de phénomènes physiques fort différents. Le phénomène de diffusion Raman est issu des vibrations moléculaires. 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  $Q$  (Wilson, 1955). La Figure 3.4 représente les états vibrationnels mis en jeu lors de l'excitation photonique d'une molécule.

Figure 3.4: Principe de la diffusion Raman



Une vibration fondamentale de coordonnée normale  $Q$  sera active en diffusion Raman si le moment dipolaire induit  $\vec{p} = \vec{\alpha}\vec{E}$  par le champ électrique exciteur  $\vec{E}$  est non nul,  $\frac{d\vec{\alpha}}{dQ} \neq 0$ ,

où  $\vec{\alpha}$  est la polarisabilité qui est une grandeur tensorielle. L'intensité Raman diffusée est proportionnelle à  $\left| \frac{d\vec{\alpha}}{dQ} \right|^2$ . L'analyse vibrationnelle d'une molécule, à savoir dénombrement et

activités des modes de vibration Raman, peut être effectuée entièrement à partir de l'examen des tables de caractères des groupes ponctuels de symétrie (Hornig, 1948).

Dans le formalisme quantique, l'énergie de vibration est quantifiée en niveaux discrets. Lors de l'excitation par un photon d'énergie  $h\nu$ , la molécule transite par un état virtuel avant de

redescendre sur un niveau réel (Figure 3.4). Si la molécule retourne dans son état initial, le photon diffusé a la même énergie que le photon incident : c'est la diffusion élastique (Rayleigh). Dans un cas sur  $10^9$ , la molécule retombe dans un état stationnaire différent de celui de départ : c'est la diffusion Raman. Un photon Stokes est émis par une molécule se trouvant dans son état fondamental et un photon anti-Stokes par une molécule se trouvant déjà dans un état excité.

A une température donnée, la répartition en niveaux d'énergie d'un ensemble de molécules obéit à une distribution de Boltzmann. La probabilité pour qu'une molécule se trouve à son niveau vibrationnel fondamental est donc très élevée. La transition anti-Stokes est donc peu favorisée, ce qui explique que les raies anti-Stokes soient moins intenses que les raies Stokes. Le rapport des intensités des raies Stokes et anti-Stokes est déterminé par la relation :

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \left( \frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v} \right)^4 \exp\left( -\frac{h\nu_v}{k_B T} \right) \quad \text{Eq. 3.13}$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) et  $T$  la température thermodynamique (K).

Un spectre Raman est constitué de pics ou bandes caractérisés par leur position que l'on peut relier à la fréquence d'un mode de vibration. Leur intensité est liée au nombre de molécules diffusantes ainsi qu'au mode de vibration considéré, leur état de polarisation. Celui-ci renseigne sur la symétrie du mode correspondant. Le profil de la bande permet l'étude de mouvements ou d'interactions en phase condensées ou certaines déterminations de température en phase gazeuse.

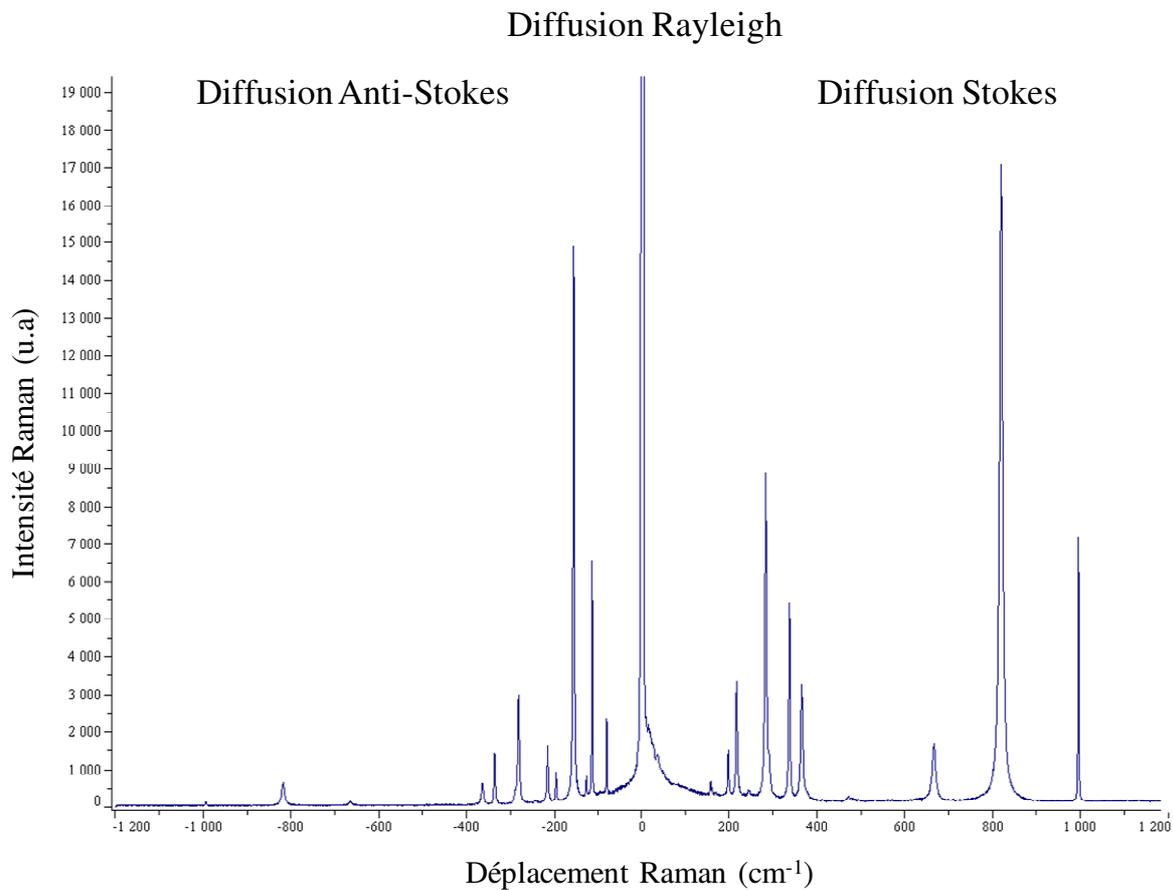
Chaque bande est repérée par le déplacement Raman exprimé en nombre d'ondes  $\bar{\nu}$  :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{Eq. 3.14}$$

avec  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide ( $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ) et  $\lambda$  la longueur d'onde de la radiation (nm). Le nombre d'ondes  $\bar{\nu}$  est exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

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. La Figure 3.5 présente le spectre de diffusion Raman de  $\alpha\text{-MoO}_3$ .

Figure 3.5: Exemple: spectre de diffusion Raman Stokes et anti-Stokes de  $\alpha\text{-MoO}_3$ , ( $\lambda_{ex}=632.8\text{ nm}$ )



## 4.2 Microspectrométrie Raman confocale

### 4.2.1 Principe

La microanalyse Raman consiste principalement à coupler un microscope optique équipé d'un objectif de grande ouverture numérique avec un spectromètre Raman (Delhaye, 1975). Le diamètre de la tâche de focalisation est limité par les phénomènes de diffraction et dépend de la longueur d'onde utilisée. La résolution latérale est donnée par la relation suivante :

$$R_{x,y} = \frac{0,46\lambda}{ON} \quad \text{Eq. 3.15}$$

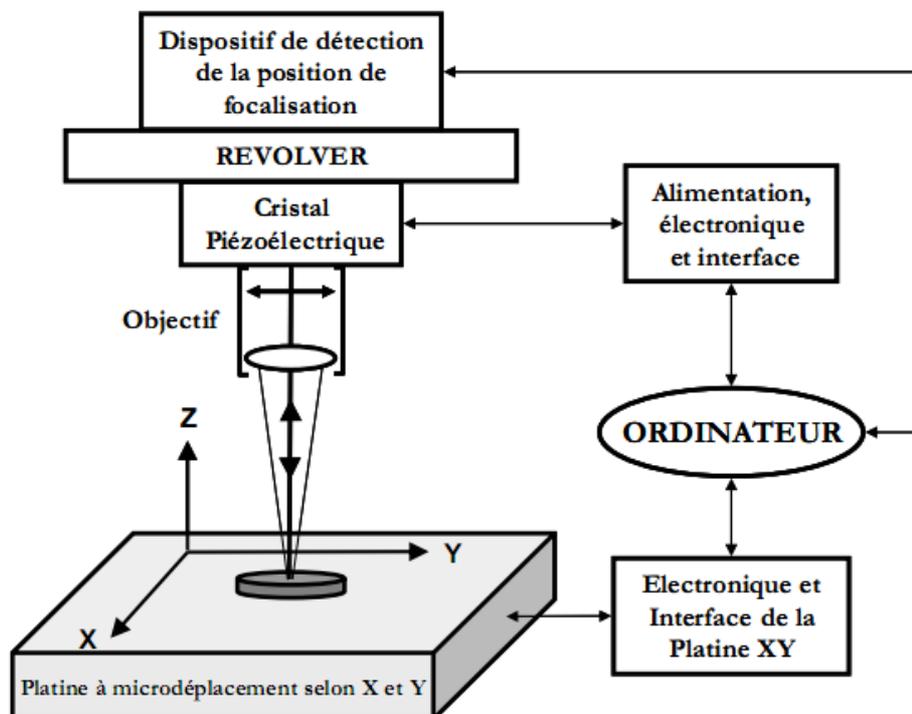
avec  $R_{x,y}$  = résolution latérale selon xy ;  $\lambda$  longueur d'onde utilisée ; ON = ouverture numérique de l'objectif qui est fonction de l'angle de demi ouverture  $\alpha$  et de l'indice de réfraction du milieu ( $ON = n \cdot \sin \alpha$ ).

Le principe du microscope confocal (Figure 3.6) consiste à 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 (Turrell, 1984; Bremard, 1985; Dhamelin court, 1991) (Dhamelin court, 1993).

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 minimum peut être estimé à environ  $1 \mu\text{m}^3$ .

Figure 3.6: Schéma du dispositif d'autofocalisation du faisceau



#### 4.2.2 Microspectromètre Raman LabRAM

Les analyses des particules ont été réalisées dans des conditions *in situ* avec le microspectromètre Raman LabRAM Jobin-Yvon (Groupe Horiba) du centre universitaire de microspectrométrie Raman implanté au LASIR. Le LabRAM est un instrument optimisé pour une excitation laser dans le visible (514-632 nm). Il est doté des éléments suivants :

- *Source laser* : le spectromètre LabRAM a été utilisé essentiellement avec une source laser monochromatique He-Ne délivrant une radiation à 632,82 nm. La puissance en sortie du laser est d'environ 19 mW. La puissance reçue par l'échantillon est modulable sur une

gamme de 8 à  $8.10^{-4}$  mW, grâce à un barillet muni de 7 filtres de densité. La puissance laser et le temps d'acquisition d'un spectre doivent être un compromis entre le rapport signal sur bruit du spectre et la non destruction de l'échantillon.

- *Microscope* : le microspectromètre est équipé d'un microscope Olympus confocal, pourvu d'objectifs de grossissement  $\times 10$ ,  $\times 50$ ,  $\times 100$ . L'objectif du microscope permet de focaliser la lumière excitatrice sur l'échantillon. Le diamètre  $d$  de la tâche de focalisation est donné par l'expression :

$$d = \frac{1,22\lambda}{ON} \quad \text{Eq. 3.16}$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde excitatrice et ON l'ouverture numérique de l'objectif.

Dans le cas d'un objectif  $\times 100$  avec une ouverture numérique de 0,9, principalement utilisé pour cette étude, nous obtenons un diamètre de faisceau de 0,856  $\mu\text{m}$  pour  $\lambda = 632,82 \text{ nm}$ .

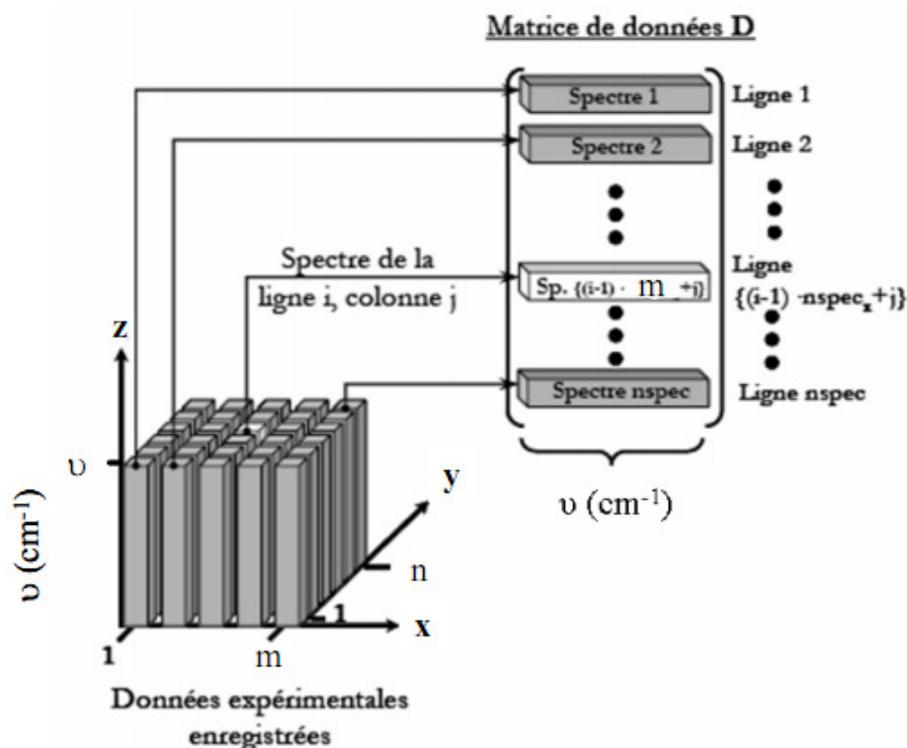
- *Spectromètre* : la diffusion Raman est collectée par l'objectif puis filtrée optiquement par un filtre Super Notch-Plus<sup>TM</sup> qui rejette les radiations totalement réfléchies par l'échantillon et diffusées élastiquement, et transmet les radiations inélastiquement diffusées vers l'entrée du spectromètre : il réfléchit la raie Rayleigh et transmet les raies Raman vers le spectromètre. On obtient une coupure en basse fréquence de l'ordre de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . 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 1800 traits/mm. Dans ces conditions le domaine spectral balayé est de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution spectrale estimée à  $4 \text{ cm}^{-1}$ . 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 est un détecteur CCD (*Charge Coupled Device*) comportant  $2040 \times 512$  pixels et refroidi à l'azote liquide, ce qui permet d'avoir un faible bruit de sortie, pratique pour les longues acquisitions. Un des inconvénients de ce type de détecteur est la présence de pulses cosmiques sur les spectres enregistrés. Ce type d'artefact est inévitable et peut être corrigé manuellement ou par le logiciel sur la base du caractère aléatoire du nombre d'onde des pulses cosmiques.
- *Platine motorisée* : elle permet l'acquisition de spectres point par point en mode automatique en XY, avec un pas minimal de  $0,1 \mu\text{m}$  pour une surface maximum de  $90 \times 60 \text{ mm}^2$ . 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.

### 4.3 Traitement par analyse de courbes multivariée (MCR)

Grâce à la platine motorisée décrite précédemment, il est possible de collecter un grand nombre de spectres Raman caractérisant chacun environ  $1 \mu\text{m}^2$  de l'échantillon. Cette analyse de surface réalisée micromètre par micromètre dans les dimensions 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  $l = 2040$  points (capteur CCD).

L'extrême hétérogénéité des particules collectées ( $< 1 \mu\text{m}$ ) ne permet pas, dans la plupart des cas, l'utilisation des méthodes conventionnelles d'imagerie Raman comme cela a été montré dans la littérature (Batonneau, 2000; Batonneau, 2001; Batonneau, 2002; Batonneau, 2004; Batonneau, 2006; Sobanska, 2006). La technique d'imagerie Raman conventionnelle consiste à sélectionner une raie Raman caractéristique d'une espèce et d'en reporter son intensité sur tous les  $m \times n$  pixels de l'échantillon. 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 composés. De plus, ces spectres présentent souvent des recouvrements spectraux importants rendant difficiles l'identification des composés par 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  $l = 2040$  points. La méthode d'analyse de mélanges de spectres utilisée dans ce travail est une méthode de résolution multivariée basée sur le principe de la variable pure. Les spectres sont enregistrés sous forme d'une matrice expérimentale en trois dimensions schématisée par la matrice  $(m \times n \times l)$ . La matrice « dépliée » en deux dimensions et schématisée Figure 3.7, est appelée « matrice de données »  $D$   $(m \times n \times l)$  où  $m \times n$  est le nombre total de spectres (ou  $m \times n$  lignes), et  $l$  est le nombre total de points (2040).

Figure 3.7: Représentation de la conversion de spectres de pixels (données expérimentales) en la matrice des spectres  $D$



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 (Duponchel, 2003). La matrice  $D$  se décompose comme suit :

$$D = C \cdot S^T + E \quad \text{Eq. 3.17}$$

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). La matrice  $E$  représente la matrice des erreurs résiduelles, idéalement, proche des erreurs expérimentales. La méthode de résolution multivariée permet de résoudre  $C$  et  $S^T$  et d'obtenir 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 ( $C$ ). Dans un premier temps, on a utilisé systématiquement un algorithme de résolution de spectres de mélanges appelé SIMPLISMA (*SIMPL*E-to-use-Interactive Self-modeling Mixture Analysis) et implanté sous MATLAB (MATLAB version 6 *software package*, Mathworks Inc, Natick, MA) ceci afin de résoudre les spectres Raman des espèces pures contenues dans les particules d'aérosols et estimer leurs concentrations spectrales relatives. La méthode SIMPLISMA a été publiée dès 1991 par Windig et Guilment (Windig, 1991). La version utilisée dans notre

travail est la version SIMPLISMA X écrite spécialement par Windig pour l'imagerie Raman (Windig, 2002; Windig, 2005). Cette nouvelle approche permet en particulier de discriminer les spectres de luminescence des spectres Raman et de minimiser les problèmes de ligne de base. L'extraction des k spectres purs est validée par le calcul des différences entre la matrice expérimentale  $D$  et celle calculée par la procédure. L'équation utilisée pour quantifier cette différence est la suivante :

$$RRSSQ = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{nspec} \sum_{j=1}^l (d_{ij} - d_{ij}^{recons})^2}{\sum_{i=1}^{nspec} \sum_{j=1}^l d_{ij}^2}} \quad \text{Eq. 3.18}$$

Avec RRSSQ pour « *Relative Root Sum of Square* ». Les variables  $d_{ij}$  (respectivement  $d_{ij}^{recons}$ ) représentent tous les éléments de la matrice  $D$  (respectivement  $D^{recons}$ ). 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 (Windig, 2005). Dans la plupart des cas traités dans ce travail de thèse, les spectres et les concentrations extrais par la procédure SIMPLISMA sont de qualité suffisante pour être exploités.

Dans une seconde étape, pour affiner les concentrations spectrales et les spectres on peut être amenés à utiliser l'algorithme *Multivariate Curve Resolution- Alternative Least Square* (MCR-ALS) comme méthode d'affinement des spectres et des concentrations spectrales permettant d'imposer principalement une contrainte de non négativité sur les spectres Raman et les concentrations. MCR-ALS (Jaumot, 2005) fonctionne également sous environnement MATLAB.

Les données estimées des matrices  $C$  ou  $S^T$  obtenues par SIMPLISMAX sont introduites dans l'algorithme MCR-ALS puis affinées, avec l'application des contraintes, par itérations successives par la méthode des moindres carrés (ALS). Les valeurs optimum de  $C$  et de  $S^T$  sont obtenues quand la déviation standard,  $\sigma$ , calculée entre les deux derniers cycles d'affinement, est minimum. En général  $\sigma$  est de l'ordre de 1% pour les affinements calculés.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i,j} (d_{i,j} - d_{i,j}^{calc})^2}{n_{lignes} n_{colonnes}}} \quad \text{Eq. 3.19}$$

Les valeurs de  $C$  et de  $S^T$  en chaque pixel sont alors utilisées pour reconstruire la distribution de chacune des espèces pures sur chacun des pixels de la zone analysée par recombinaison

linéaire des données des deux matrices. La contribution d'une espèce pure sur un pixel est traduite en niveaux de couleurs. La qualité des spectres obtenue lors de l'extraction par SIMPLISMAX n'a pas nécessité la phase d'affinement par MCR-ALS lors de cette étude.

Les espèces moléculaires sont identifiées en comparant les spectres purs extraits ( $S^T$ ) (nombres d'ondes des bandes et intensités relatives) aux spectres des banques de spectres Raman des bibliothèques de spectres Raman à l'aide du logiciel *Spectral Search ID 301*. Le HQI (*hit quality index*) représente le degré de similitude entre le spectre inconnu et celui de la base de données. On parle d'un bon accord entre le spectre expérimental et le spectre des banques de spectres lorsque le HQI est en deçà de 5%.

$$HQI = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{spec}} \sum_{j=1}^l (\overline{v}_{ij} - \overline{v}_{ij}^{banque})^2}{\sum_{i=1}^{n_{spec}} \sum_{j=1}^l \overline{v}_{ij}^{-2}}} \quad \text{Eq. 3.20}$$

avec :  $n_{spec}$ =nombre total de spectres,  $l$ =nombre total de points,  $\overline{v}_{ij} = j^{\text{ème}}$  nombre d'onde du  $i^{\text{ème}}$  spectre expérimental et  $\overline{v}_{ij}^{banque} = j^{\text{ème}}$  nombre d'onde du  $i^{\text{ème}}$  spectre de la banque de données.

Toutefois, les banques de données de spectres Raman existantes sont souvent inadaptées aux travaux entrepris dans le travail de thèse, et il est alors nécessaire d'acquérir des spectres de référence sur des composés synthétisés et bien caractérisés par d'autres techniques, DRX par exemple.

#### 4.4 Spectres Raman des composés de référence

Le choix des premiers composés à étudier a été guidé tout d'abord par les calculs thermodynamiques prédictifs et les essais intégraux PHEBUS-FP (cf. Chapitre 1). D'autre part, pour des raisons de commodité, on s'est limité dans un premier temps aux composés disponibles dans le commerce (Tableau 3.4) :

- CsI et MoO<sub>3</sub> sont les composés qui ont été vaporisés dans le banc GAEC et qui sont attendus sur les filtres ;
- CsOH et Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> sont deux composés importants, prédits et observés dans le circuit primaire lors des essais PHEBUS-PF ;
- MoO<sub>2</sub> a permis de mettre en évidence de possibles réactions sous le faisceau laser.

Tableau 3.4: Références et caractéristiques des composés modèles

Formule	Numéro CAS	Référence	Forme	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau (g/l)	Pureté
CsI	7789-17-5	AlfaAesar	Poudre	626	1280	soluble	99,999%
CsOH,H <sub>2</sub> O	21351-79-1	AlfaAesar	50% dans l'eau	342	ND	soluble	99,9%
MoO <sub>3</sub>	1313-27-5	AlfaAesar	Poudre	795	1155	1,07	99,995%
MoO <sub>2</sub>	18868-43-4	AlfaAesar	Poudre	1100	ND	insoluble	99%
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	13597-64-3	Neyco	Poudre	957	ND	soluble	99,9%

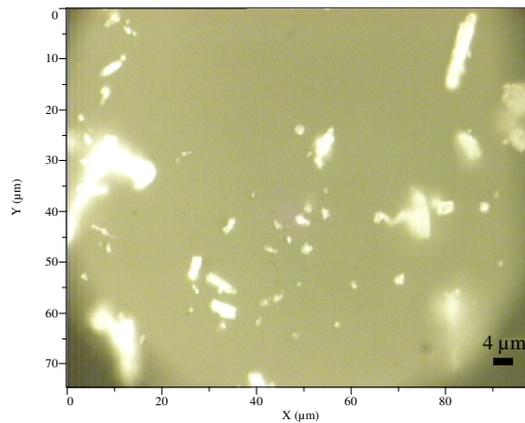
Dans ce paragraphe, on présente les spectres Raman des composés de référence obtenus dans nos conditions analytiques, détaillées dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5: Conditions d'analyse par Microspectrométrie Raman

Outil	Microspectromètre Raman LabRAM (groupe Horiba)
Laser	He-Ne 632,8 nm (rouge)
Puissance du laser	8 à 8.10 <sup>-4</sup> mW selon l'échantillon
Gamme de fréquence	200 à 1200 cm <sup>-1</sup>
Durée d'acquisition	1 à 60 s selon l'échantillon
Nombre d'acquisitions	1 spectre par analyse
Calibration	Si (520.7 cm <sup>-1</sup> )
Objectif du microscope	x100
Ouverture du trou confocal	500 µm
Ouverture de la fente spectrale	150 µm

Les échantillons ont tous été analysés à l'exception de l'hydroxyde de césium sous forme de fines particules obtenues par broyage de poudres dans un mortier en agathe. De cette manière, nous avons obtenu des particules de taille inférieure à 30 µm. La taille des particules a été estimée par observation en microscopie optique. La Figure 3.8 donne un aperçu des particules obtenues. Les fines particules sont dispersées sur une lame de verre et analysées sans autre préparation par microspectrométrie Raman.

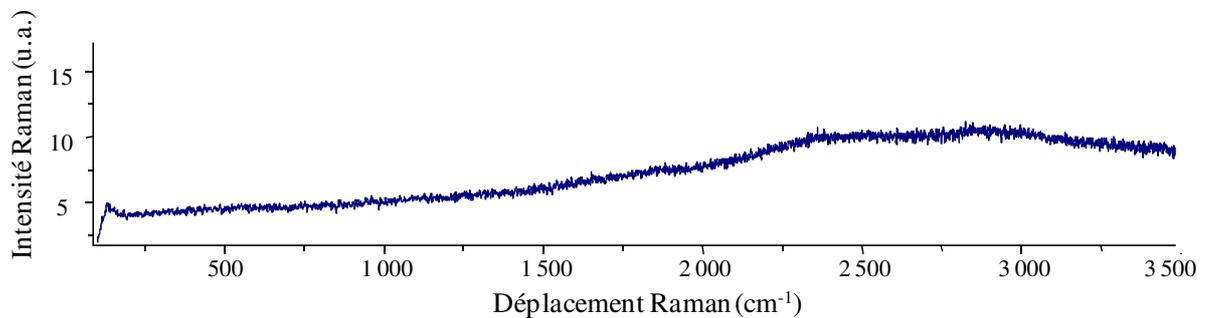
Figure 3.8: Image de fines particules de  $\text{MoO}_3$  obtenues par broyage (objectif  $\times 100$ )



#### 4.4.1 Etude de l'iodure de césium CsI

Le microspectromètre utilisé ne permet pas de mettre en évidence les seules bandes basse fréquence, caractéristiques de la déformation du réseau cristallin, ce qui explique l'absence de bande caractéristique sur le spectre obtenu lors de ce travail (Figure 3.9).

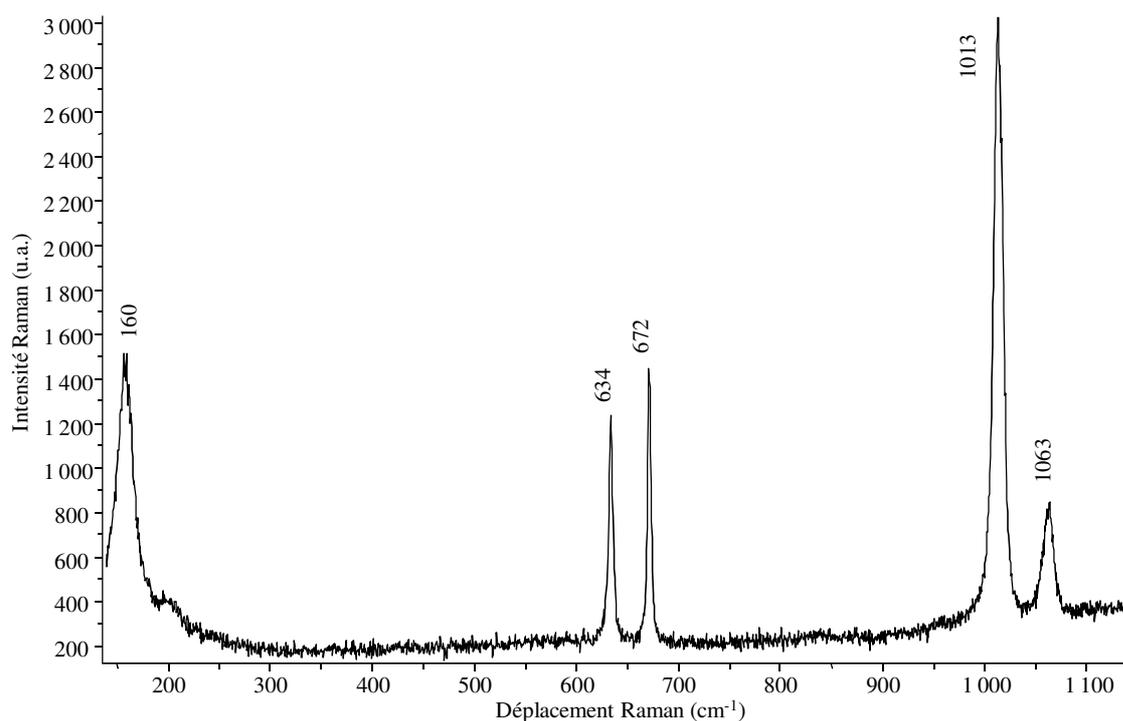
Figure 3.9: Spectre de référence de CsI



#### 4.4.2 L'hydroxyde de césium CsOH

L'hydroxyde de césium que nous avons utilisé est une solution aqueuse. Une goutte de cette solution a été séchée à l'air puis le résidu obtenu a été analysé. Le spectre enregistré est présenté sur la Figure 3.10.

Figure 3.10: Spectre caractéristique d'un carbonate de césium



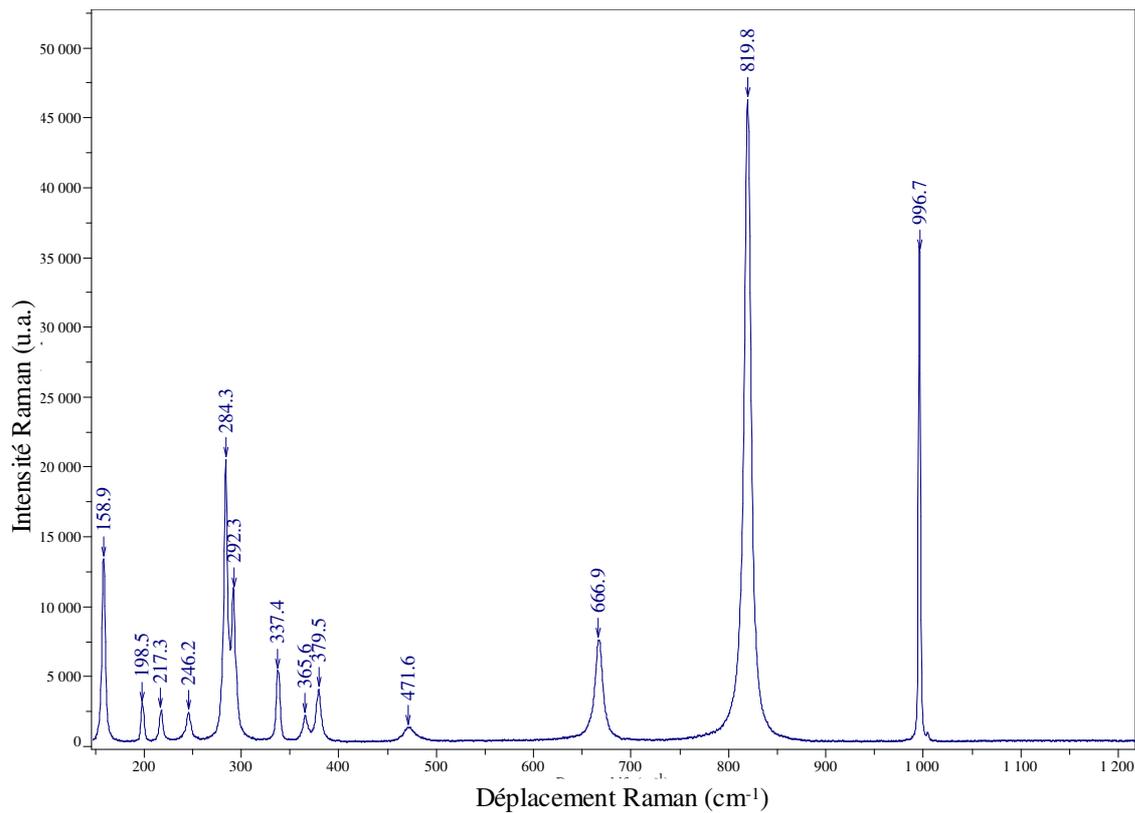
Le spectre obtenu (Figure 3.10) a permis d'identifier le carbonate de césium de formule  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (groupe d'espace  $P2_1/c$ ). En effet, les bandes de diffusion Raman observées à 1014 et 1060  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la vibration totalement symétrique de l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$ . Les bandes à 1014, 672 et 158  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à un carbonate de césium cristallisé, alors que les bandes à 1061 et 634  $\text{cm}^{-1}$  sont plutôt représentatives d'un carbonate de césium en solution (Rudolph, 2006).

Il est à noter que  $\text{CsOH}$ , base forte, se carbonate facilement à l'air ( $\text{CO}_2$  atmosphérique carbonate très facilement  $\text{CsOH}$  par l'intermédiaire des ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  et carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ ) pour donner finalement  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ .

#### 4.4.3 Le trioxyde de molybdène $\text{MoO}_3$

La Figure 3.11 présente le spectre Raman de la poudre commerciale de  $\text{MoO}_3$  que nous avons enregistré. Par comparaison des bandes caractéristiques de ce composé à celles présentes dans la littérature (Spevack, 1992), on peut attribuer ce spectre à la forme orthorhombique de  $\text{MoO}_3$ ,  $\alpha\text{-MoO}_3$ .

Figure 3.11: Spectre de référence de  $\alpha\text{-MoO}_3$



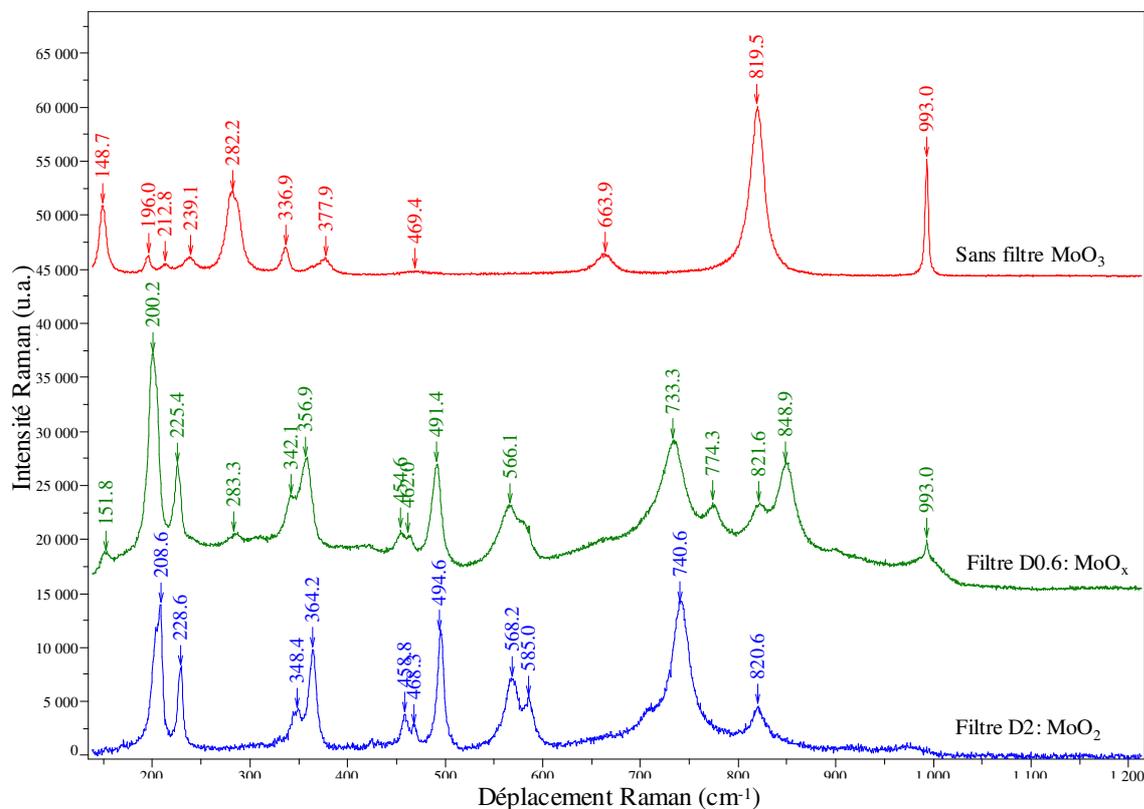
#### 4.4.4 Le dioxyde de molybdène $\text{MoO}_2$

L'analyse de la poudre commerciale de  $\text{MoO}_2$  montre une oxydation photoinduite de  $\text{MoO}_2$  en  $\text{MoO}_3$  sous le faisceau laser, déjà mise en avant par Kumari et al. (Kumari, 2007). L'utilisation de filtres de densité lors de l'acquisition des spectres Raman a permis de mettre en avant cette oxydation de  $\text{MoO}_2$ , au niveau du spot, en fonction de la puissance du laser reçue par l'échantillon. Sans filtre, la puissance reçue sur l'échantillon (puissance nominale) est de l'ordre de 8-9 mW. Lorsque l'on interpose un filtre de densité optique D, la puissance reçue par l'échantillon est alors égale à :

$$\text{Puissance reçue} = \text{puissance nominale} \cdot 10^{-D}$$

La Figure 3.12 présente les spectres collectés en fonction de la puissance du laser. Avec un filtre de densité 2 (spectre bleu), la puissance reçue par l'échantillon est de l'ordre de 0,08 mW. Les bandes sont caractéristiques de la forme monoclinique de  $\text{MoO}_2$  (Dieterle, 2001; Kumari, 2007).

Figure 3.12: Spectres des particules de  $\text{MoO}_x$  obtenus lors de l'étude de l'oxydation photoinduite de  $\text{MoO}_2$  sous le faisceau laser



Lorsque la puissance reçue par l'échantillon augmente, l'intensité des bandes caractéristiques de  $\text{MoO}_2$  diminue, et de nouvelles bandes apparaissent, en particulier dans la zone spectrale  $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des élongations des liaisons Mo-O. En utilisant un filtre de densité 0,6 (spectre vert), des bandes caractéristiques de  $\alpha\text{-MoO}_3$  apparaissent à 822 et 993  $\text{cm}^{-1}$ . L'espèce obtenue avec l'utilisation de ce filtre densité a déjà été mise en avant par Kumari et al. (Kumari, 2007), mais n'a pas donné lieu à une identification précise. Il s'agit probablement d'un oxyde de molybdène, de formule  $\text{MoO}_x$  et de degré d'oxydation compris en +4 ( $\text{MoO}_2$ ) et +6 ( $\text{MoO}_3$ ). Enfin, sans filtre densité, l'espèce formée est  $\alpha\text{-MoO}_3$  (Figure 3.12, spectre rouge), dont les bandes correspondent à celles trouvées pour l'étude de la poudre commerciale (Figure 3.11).

Le Tableau 3.6 récapitule les bandes obtenues lors de l'étude de l'oxydation de  $\text{MoO}_2$  en fonction de la puissance reçue par l'échantillon. On remarque que les bandes Raman identifiées lors de ce travail sont en bon accord avec les données de la littérature.

Tableau 3.6 : Attribution des bandes de vibration détectées lors de l'étude de l'oxydation photoinduite de  $\text{MoO}_2$  sous le faisceau laser

Attribution des bandes	Ce travail			Références			
	sans filtre	filtre D0.6	filtre D2	(Dieterle, 2001)	(Kumari, 2007)		
	$\text{MoO}_3$	$\text{MoO}_x$	$\text{MoO}_2$	$\text{MoO}_2$	$\text{MoO}_3$	$\text{MoO}_x$	$\text{MoO}_2$
Elongation des liaisons Mo-O	993	993	820		992	990	
	819	849	739	744	814	846	739
	663	820	583	589	662	816	584
		774	569	571		771	567
		734				727	549
						660	
		565				559	
Déformations angulaires et du réseau	377	492	495	495	466	486	458
	337	465	469	461	374		360
	284	453	458	363	333	450	346
	238	358	364	345	286	352	226
	214	341	345	228	278	336	203
	196	286	230	203	240	280	
	149	226	208			220	
		200					

#### 4.4.5 Le molybdate de césium $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$

Le spectre Raman de la poudre commerciale du polymolybdate est présenté (Figure 3.13). On constate un bon accord entre nos données et celles issues de la littérature scientifique (Tableau 3.7).

Figure 3.13: Spectre de référence de  $Cs_2MoO_4$

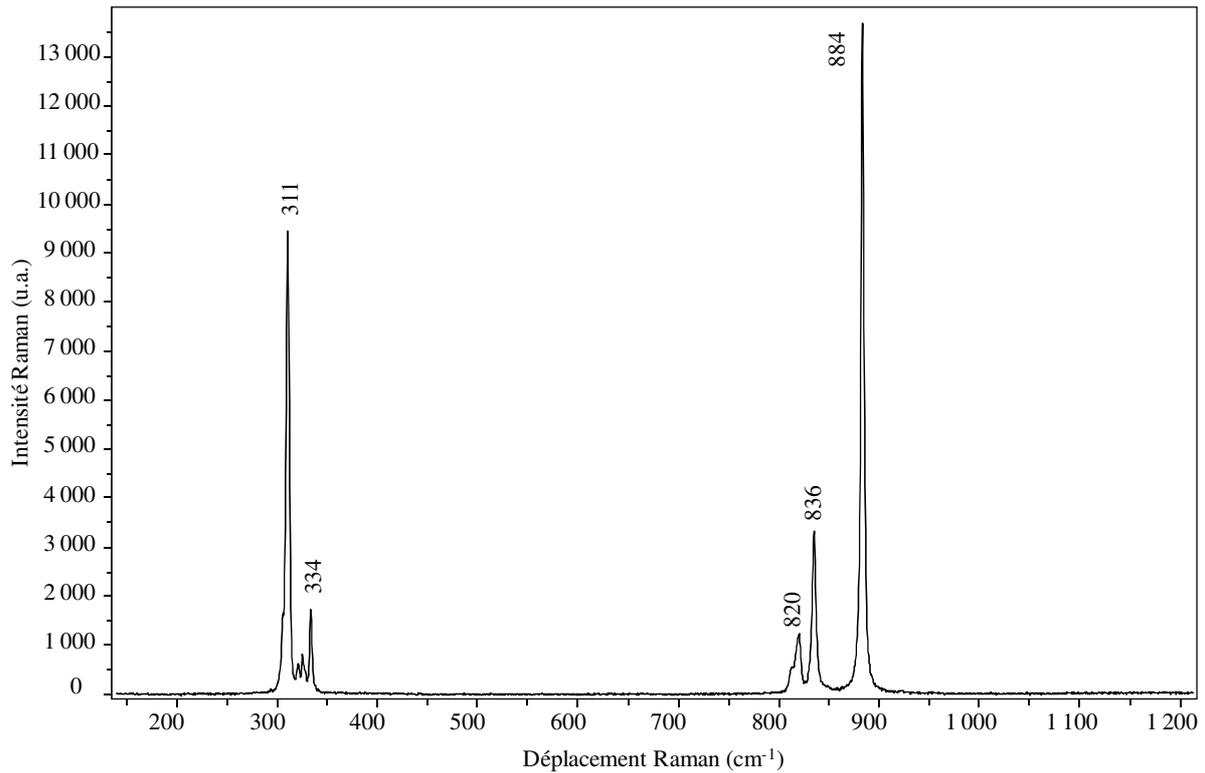


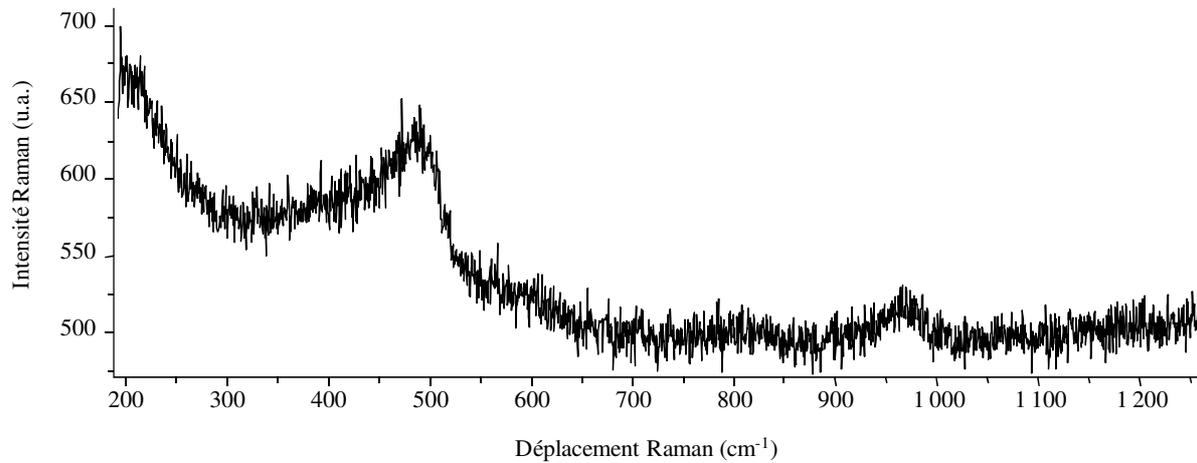
Tableau 3.7: Attribution des bandes du spectre Raman de  $Cs_2MoO_4$ , et comparaison des résultats obtenus avec la littérature

Mode de vibration	Intensité	Ce travail	(Hoekstra, 1973)	(Nagarathna, 1984)
Elongation des liaisons Mo-O v(Mo-O)	TF	884	880	891
	m	836	833	839
	f	820	817	829
	tf	811	810	
Déformations angulaires et de réseau	f	334	332	
	tf	326	324	
	F	311	310	

#### 4.5 Spectre Raman des filtres de collecte des particules

Le spectre d'un filtre en fibres de quartz utilisé dans le banc GAEC pour collecter les particules produites est présenté Figure 3.14. On remarque qu'il n'y a pas de bande intense dans la zone spectrale étudiée qui pourrait masquer les bandes caractéristiques des produits étudiés.

Figure 3.14: Spectre Raman caractéristique du filtre de collecte vierge



## 5 Présentation du code de calcul SOPHAEROS

Le code SOPHAEROS (Cousin, 2006; Cousin, 2008) est un module du code ASTEC. Il modélise le transport des vapeurs (gaz) et des aérosols dans les circuits d'un réacteur à eau sous pression en situation d'accident grave. Il sert notamment à :

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

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

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

Chaque volume comporte une paroi interne décrite par sa température, sa forme et sa matière (Inconel600, Zircaloy...). Les volumes sont assemblés les uns aux autres par des jonctions, définies par le débit massique du gaz porteur.

Dans chaque volume de contrôle, différents phénomènes sont modélisés par le code SOPHAEROS. Ils sont résumés dans le Tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Résumé des phénomènes modélisés par SOPHAEROS

Phénomènes relatifs à la phase vapeur (gaz)	Phénomènes relatifs à la phase aérosol	Phénomènes relatifs à la phase vapeur et à la phase 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	

Cinq états physiques sont pris en compte :

- Phase gazeuse : cette phase comprend les composés incondensables et les espèces volatiles. Ces dernières peuvent se condenser sur les parois ou sur les particules présentes dans le volume, se sorber sur les parois ou former des aérosols par nucléation homogène. Ces phénomènes sont pris en compte dans l'équation de masse de chaque espèce ou élément en phase gazeuse, selon l'équation :

$$\frac{dm_1}{dt} = s_1 + (\tau_f^{up} m_1^{up} - \tau_f m_1) - \bar{\tau}_{cp} (m_1 - m_{sat}^f) - \bar{\tau}_{cw} (m_1 - m_{sat}^w) - \tau_s m_1 - J_m \quad \text{Eq. 3.21}$$

$m_1$  : masse de l'espèce ou de l'élément considéré en phase gazeuse (kg)

$s_1$  : débit massique des espèces injectées initialement (kg/s)

$\tau_f^{up} / \tau_f$  : taux de transfert du gaz porteur (/s)

$\bar{\tau}_{cp} / \bar{\tau}_{cw}$  : taux de condensation des vapeurs sur les aérosols/parois (/s)

$m_{sat}^f / m_{sat}^w$  : masse de l'élément ou de l'espèce prise à saturation à la température du fluide/ de la paroi (kg)

$\tau_s$  : taux de sorbtion des vapeurs sur les parois (/s)

$J_m$  : taux massique de nucléation homogène (kg/s)

Les termes  $\bar{\tau}_{cp} (m_1 - m_{sat}^f)$  et  $\bar{\tau}_{cw} (m_1 - m_{sat}^w)$  représentent les débits massiques de condensation des vapeurs, respectivement, sur les particules  $\dot{Q}_p$  et sur les parois  $\dot{Q}_w$ .

Les masses  $m_1$  et  $m_{sat}^f / m_{sat}^w$  sont reliées entre elles par le coefficient de saturation  $S$ , défini pour des vapeurs sursaturées à la température du fluide,  $S_b = \frac{m_1}{m_{sat}^f}$ , et pour des

vapeurs sursaturées à la température des parois,  $S_w = \frac{m_1}{m_{sat}^w}$ . Les débits massiques

peuvent alors s'écrire :  $\dot{Q}_p = \tau_{cp} m_1 \left(1 - \frac{1}{S_b}\right)$  (Eq. 3.22) et  $\dot{Q}_w = \tau_{cw} m_1 \left(1 - \frac{1}{S_w}\right)$

(Eq. 3.23).

- Phase condensée : elle est directement liée au taux de condensation  $\tau_{cw}$  des vapeurs sur les parois :

$$\frac{dm_2}{dt} = \tau_{cw} (m_1 - m_{sat}^w) \quad \text{Eq. 3.24}$$

$m_2$  : masse de l'espèce ou de l'élément considéré condensé sur les parois (kg)

- Phase sorbée : l'équation de masse des espèces sorbées sur les parois est définie en fonction du taux de sorbtion des vapeurs sur les parois  $\tau_s$ , et s'écrit :

$$\frac{dm_3}{dt} = \tau_s m_1 \quad \text{Eq. 3.25}$$

$m_3$  : masse de l'espèce ou de l'élément considéré sorbée sur les parois (kg)

- Phase aérosols en suspension :

$$\frac{dm_4}{dt} = s_4 + (\tau_f^{up} m_4^{up} - \tau_f m_4) + \bar{\tau}_{cp} (m_1 - m_{sat}^f) - \tau_d m_4 + \bar{\Lambda} m_5 + J_m \quad \text{Eq. 3.26}$$

$m_4$  : masse d'aérosols en suspension dans le fluide (kg)

$\tau_d$  : taux de dépôt des aérosols sur les parois (/s)

$\bar{\Lambda}$  : taux de resuspension mécanique des aérosols (/s)

$m_5$  : masse d'aérosols déposés sur les parois (kg)

- Phase aérosols déposés : la masse totale des aérosols déposés sur les parois est définie en fonction du taux de dépôt  $\tau_d$  des aérosols en suspension, et prend aussi en compte le taux de resuspension mécanique  $\bar{\Lambda}$  :

$$\frac{dm_5}{dt} = \tau_d m_4 - \bar{\Lambda} m_5 \quad \text{Eq. 3.27}$$

On définit plus en détails dans les paragraphes suivants les équations qui régissent les phénomènes modélisés par SOPHAEROS.

## 5.1 Modélisation des différents phases

### 5.1.1 La phase gazeuse

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 par réaction entre les éléments en présence (I, Cs, Mo, O, H dans le cas de cette étude) (Gordon, 1994). Ces produits sont présents dans une base de données contenant les données thermodynamiques nécessaires à la procédure de calcul, appelées base MDB.

Il existe plus de 800 espèces dans la banque de données SOPHAEROS. Le Tableau 3.9 regroupe la totalité des espèces du système I, Cs, Mo, O, H, auxquelles on doit rajouter l'argon.

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.

Tableau 3.9 : Espèces chimiques solides (s) et gazeuses (g) 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 Mo-O-H	Système I-Cs-Mo-O-H
H (g,s)	I (g,s)	Cs (g,s)	Mo (g,s)	CsI (g,s)
O (g,s)	IO (g)	Cs <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g,s)	MoO (g,s)	Cs <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (g,s)
H <sub>2</sub> (g)	HI (g)	Cs <sub>2</sub> (g,s)	MoO <sub>2</sub> (g,s)	I <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> (g,s)
O <sub>2</sub> (g)	HIO (g)	Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g,s)	MoO <sub>3</sub> (g,s)	Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (g,s)
O <sub>3</sub> (g)	I <sub>2</sub> (g,s)	Cs <sub>2</sub> O (g,s)	Mo <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (g,s)	MoI <sub>2</sub> (g,s)
H <sub>2</sub> O (g)		CsH (g,s)	Mo <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (g,s)	
HO <sub>2</sub> (g)		CsOH (g,s)	Mo <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (g,s)	
HO (g)		CsO (g,s)	Mo <sub>5</sub> O <sub>15</sub> (g,s)	
			HMoO (g,s)	
			HMoO <sub>2</sub> (g,s)	
			H <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> (g,s)	
			H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (g,s)	

### 5.1.2 La phase aérosol

Dans le module SOPHAEROS, les aérosols sont caractérisés par leur densité  $\rho_p$  (par défaut,  $\rho_p = 4500 \text{ kg/m}^3$ ), par leur conductivité thermique  $K_p$  (par défaut,  $K_p = 3,5 \text{ W/m/K}$ ) et différents facteurs 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  $N_c$ . 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:

$$f_{n,i}^\varphi = \frac{1}{\rho_p G} \frac{2m_i}{v_i(r_{i+1} - r_{i-1})} \quad (\text{Eq. 3.28}) \quad \text{et} \quad f_{m,i}^\varphi = \frac{1}{G} \frac{2m_i}{(r_{i+1} - r_{i-1})} \quad (\text{Eq. 3.29})$$

Dans lesquelles :

- $\rho_p$ , densité de la particule ( $\text{kg/m}^3$ ),
- $G$ , grandeur géométrique caractéristique : l'aire totale  $A_i$  ( $\text{m}^2$ ) de la surface du volume de contrôle pour les aérosols déposés ou, le volume  $\Omega$  ( $\text{m}^3$ ) du volume de contrôle considéré pour les aérosols en suspension dans le gaz vecteur,
- $m_i$ , masse de l'espèce  $i$  dans la population considérée ( $\text{kg}$ ),
- $v_i$ , volume de la particule dans la classe de taille  $i$  ( $\text{m}^3$ ),
- $r_i$ , rayon de la particule dans la classe de taille  $i$  ( $\text{m}$ )

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:

$$\log(\overline{d_g^\varphi} / 2) = \frac{1}{\rho_p G n^\varphi} \sum_{i=1}^{N_c} \frac{m_i \log r_i}{v_i} \quad \text{Eq. 3.30}$$

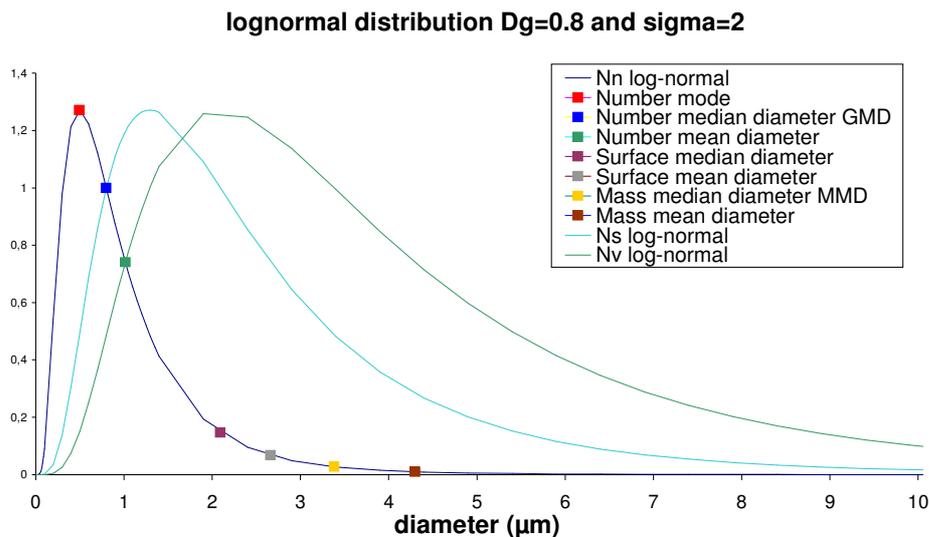
Où  $\overline{d_g^\varphi}$  est le diamètre géométrique moyen des aérosols dans la phase  $\varphi$  (phase en suspension ou phase déposée) ( $\text{m}$ ), et  $n^\varphi$  est le nombre d'aérosols dans la phase  $\varphi$  considérée

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 la Figure 3.15, on a tracé les distributions en nombre, en masse et en volume en fonction du diamètre, pour une distribution log normale type, correspondant à un diamètre géométrique moyen  $D_g=0,8 \mu m$  et un écart-type  $\sigma=2$ . On observe que le mode principal (Number mode) est inférieur au diamètre géométrique moyen et que 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.

Figure 3.15: Exemple de distributions en nombre, masse et volume des aérosols en fonction du diamètre et caractéristiques physiques



## 5.2 Phénomènes physicochimiques

### 5.2.1 Description des phénomènes se produisant en phase gazeuse

#### 5.2.1.1 Sorption des vapeurs sur les parois

La vitesse de sorption  $v_{sw}$  (m/s) des vapeurs sur les parois est définie pour chaque espèce comme une fonction empirique de la température des parois  $T_w$ :

$$v_{sw} = A \exp\left(\frac{B}{T_w}\right) + CT_w + DT_w^2 \quad \text{Eq. 3.31}$$

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.

### 5.2.1.2 Condensation de la vapeur sur les parois

Les vapeurs de PF et de matériaux de structure peuvent se déposer par condensation sur les parois lorsque que le coefficient de saturation de la paroi, S<sub>w</sub>, devient supérieur à 1.

Le taux de condensation  $\tau_{cw}$  (s<sup>-1</sup>) de la vapeur sur les surfaces est calculé pour chaque espèce volatile à partir de l'équation suivante :

$$\tau_{cw} = \frac{A_t}{\Omega} v_{cw} \quad \text{Eq. 3.32}$$

$v_{cw}$  est la vitesse de condensation/évaporation (m.s<sup>-1</sup>). 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 :

$$v_{cw} = \frac{Nu_{cw}}{D_h} \left( \frac{k_f}{\rho_f C_p} \right)^{1/3} D_m^{2/3} \quad \text{Eq. 3.33}$$

Dans cette équation, on distingue :  $Nu_{cw}$  nombre de Nusselt de l'écoulement calculé à la température T<sub>w</sub>,  $D_h$  le diamètre hydraulique du volume de contrôle (m),  $k_f$  la conductivité thermique du gaz porteur (J.s<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>),  $\rho_f$  la densité du gaz porteur,  $C_p$  la capacité thermique (J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>),  $D_m$  la diffusivité (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) de l'espèce volatile considérée à la température moyenne entre le fluide et la paroi.

### 5.2.1.3 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<sup>-1</sup>) 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 :

$$\tau_{cp,i} = \frac{3m_{2,i}}{\rho_p r_i^2} \frac{f_{K,i}}{f_T} \frac{D^f}{\Omega} \quad \text{Eq. 3.34}$$

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<sup>-1</sup>) 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 :

$$\bar{\tau}_{cp} = \sum \tau_{cp,i} \quad \text{Eq. 3.35}$$

## 5.2.2 Description des phénomènes se produisant en phase aérosol

### 5.2.2.1 *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 :  $S_b = \frac{p}{p_s} > 1$ . Si  $S_b < 1$ , la vapeur est dite sous-saturée.

Pour démarrer, la nucléation homogène nécessite en général des sursaturations importantes (Martin, 1997), 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'énergie libre :

$$\Delta G = n(\mu_l - \mu_v) + 4\pi\sigma R^2 \quad \text{Eq. 3.36}$$

Dans cette relation, on définit :

- $n$  est le nombre de précurseurs de volume  $v_l$  et de rayon  $R$  :  $n = \frac{4\pi R^3}{3v_l}$  ;
- le terme  $(\mu_l - \mu_v)$  est la différence de potentiel entre la phase liquide et la phase vapeur, qui peut s'écrire :  $(\mu_l - \mu_v) = -kT_f \ln S_b$  ;
- $\sigma$  est la tension de surface du germe.

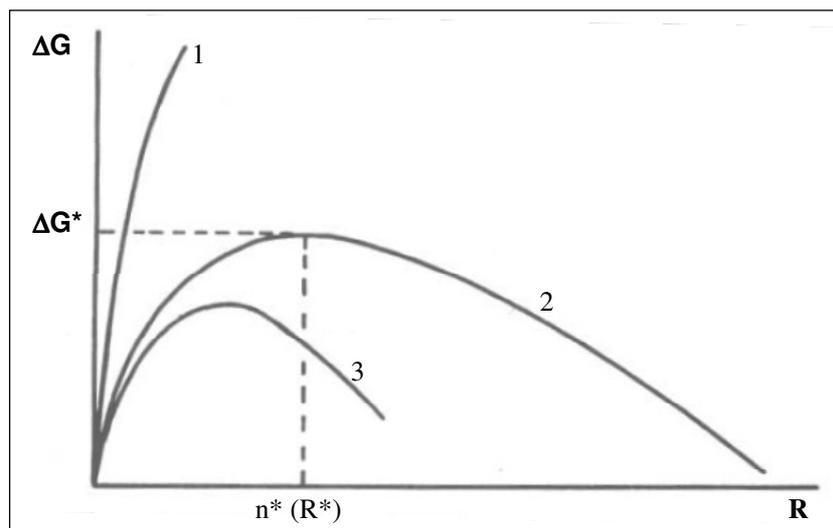
On obtient donc pour la variation d'enthalpie libre de formation d'un germe :

$$\Delta G = 4\pi\sigma R^2 - \frac{4\pi R^3 kT_f}{3v_l} \ln S_b \quad \text{Eq. 3.37}$$

Le premier terme, fonction de  $\sigma$ , 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 Figure 3.16 représente 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  $S_1 < 1$ . 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  $n^*$ .

Figure 3.16: 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 :  $R^* = \frac{2\sigma v_l}{kT_f \ln S_b}$  et le nombre de précurseurs :  $n^* = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{2\sigma}{kT_f \ln S_b} \right)^3 v_l^2$ . La variation

d'enthalpie libre pour ce point s'écrit :  $\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi R^{*2} \sigma$ .

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 :

$$J = \frac{P}{(2\pi m_l k T_f)^{1/2}} 4\pi R^{*2} n_l \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k T_f}\right) \quad \text{Eq. 3.38}$$

Dans le code SOPHAEROS, la relation utilisée pour calculer le taux de nucléation  $J$  est tirée des travaux de Girshick et Chui (Girshick, 1990). Elle s'inspire de l'approche classique mais avec une constante de normalisation  $N$  différente qui s'exprime sous la forme :

$$N = n_l \frac{1}{S_b} \exp\left(\frac{4\pi\sigma\left(\frac{3v_l}{4\pi}\right)^{2/3}}{k T_f}\right) \quad \text{Eq. 3.39}$$

On peut alors écrire le taux de nucléation de la manière suivante :

$$J = \frac{1}{S_b} \exp\left[\frac{4\pi\sigma\left(\frac{3v_L}{4\pi}\right)^{2/3}}{k T_f}\right] \frac{P}{\sqrt{2\pi m_L k T_f}} 4\pi R^{*2} n_L \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k T_f}\right) \quad \text{Eq. 3.40}$$

On peut également définir un débit massique de nucléation,  $J_m$ , en fonction de la masse d'une molécule en phase vapeur,  $m_l$  (kg) :

$$J_m = J \cdot n \cdot m_l \quad \text{Eq. 3.41}$$

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 (Martin, 1997).

### 5.2.2.2 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 nanomètres et 1  $\mu\text{m}$ .

Trois mécanismes différents d'agglomération sont pris en compte, chaque noyau d'agglomération étant calculé dans chaque volume de contrôle entre 2 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.

### 5.2.2.3 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, etc). 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.

### 5.3 Modélisation du banc GAEC à l'aide du code SOPHAEROS

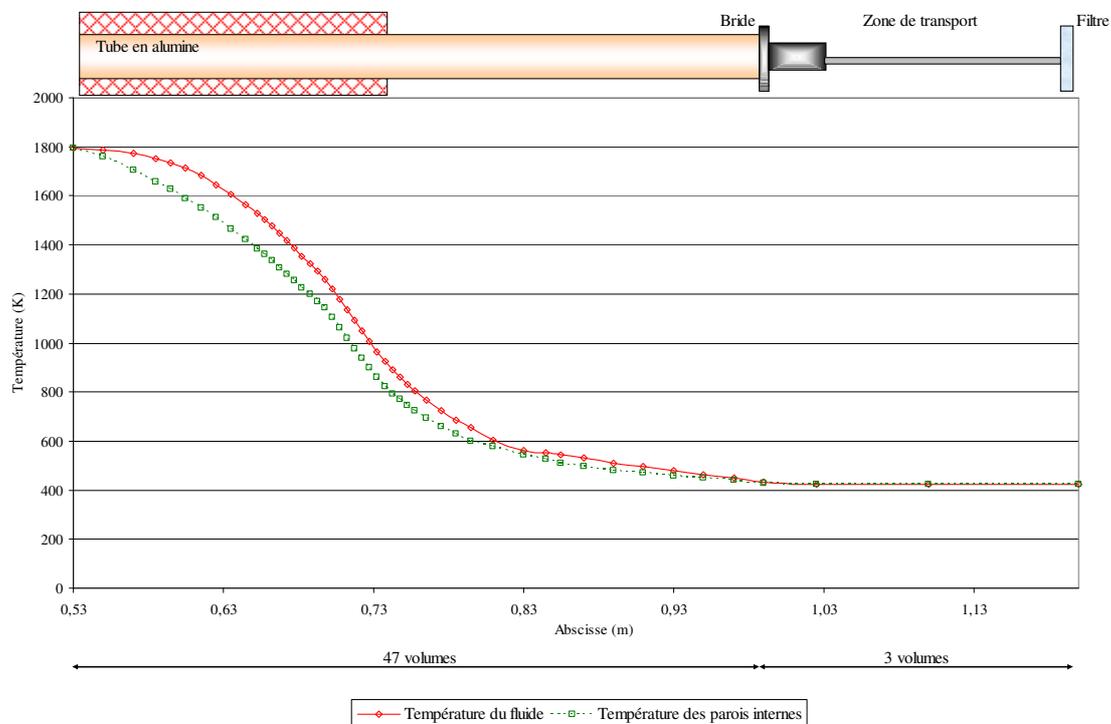
La modélisation du banc GAEC est réalisée à partir de la zone haute température, définie par une température de 1527°C (abscisse 0,52 m), où sont théoriquement injectées les espèces, jusqu'au filtre où la température est de 150°C. Une longueur totale de 0,73 m est ainsi

modélisée comme la succession de 50 volumes de contrôle. La discrétisation en 50 volumes constitue une limite pour la version du code SOPHAEROS utilisée.

Les profils de température du fluide et des parois internes issus de la qualification thermohydraulique ont été utilisés pour la création du maillage axial du tube (Figure 3.17).

La construction du jeu de données a été réalisée en considérant un écart de température entre deux volumes successifs de 30°C maximum, conformément aux recommandations. Le maillage du banc est présenté dans le Tableau 3.10. L'abscisse indiquée dans le tableau pour chaque volume est l'abscisse au centre du volume considéré.

Figure 3.17 : Profils de température du fluide et des parois internes le long du circuit



On notera que la zone comprise entre le point haute température et la bride par 47 volumes est définie finement : c'est en effet dans cette zone qu'ont lieu les principales réactions physicochimiques. La seconde zone définie entre la bride et le filtre, appelée zone de transport, est représentée seulement par deux volumes dans la mesure où la température, du fluide et des parois, n'évolue plus et où les phénomènes de transport et de dépôts des aérosols ne nécessitent pas une discrétisation géométrique fine pour un écoulement axial dans le tube.

Tableau 3.10: Maillage du banc GAEC

	Abscisse (m)	Volume	Taille du volume (m)	Diamètre du volume (m)	Température du fluide (K)	Température de la paroi interne(K)
FOUR	0,53	1	0,02	0,03	1795	1795
	0,55	2	0,02	0,03	1787	1761
	0,57	3	0,02	0,03	1772	1704
	0,585	4	0,01	0,03	1752	1659
	0,595	5	0,01	0,03	1735	1627
	0,605	6	0,01	0,03	1711	1591
	0,615	7	0,01	0,03	1681	1552
	0,625	8	0,01	0,03	1646	1510
	0,635	9	0,01	0,03	1605	1466
	0,645	10	0,01	0,03	1562	1420
	0,6525	11	0,005	0,03	1527	1384
	0,6575	12	0,005	0,03	1504	1361
	0,6625	13	0,005	0,03	1477	1335
	0,6675	14	0,005	0,03	1447	1308
	0,6725	15	0,005	0,03	1416	1281
	0,6775	16	0,005	0,03	1386	1254
	0,6825	17	0,005	0,03	1355	1226
	0,6875	18	0,005	0,03	1323	1198
	0,6925	19	0,005	0,03	1292	1170
	0,6975	20	0,005	0,03	1260	1142
	0,7025	21	0,005	0,03	1222	1107
	0,7075	22	0,005	0,03	1178	1063
	0,7125	23	0,005	0,03	1134	1020
	0,7175	24	0,005	0,03	1090	976
	0,7225	25	0,005	0,03	1047	936
	0,7275	26	0,005	0,03	1006	898
	0,7325	27	0,005	0,03	965	861
	0,7375	28	0,005	0,03	924	824
	0,7425	29	0,005	0,03	889	793
	0,7475	30	0,005	0,03	860	770
	0,7525	31	0,005	0,03	832	747
Tube en alumine	0,7575	32	0,005	0,03	803	723
	0,765	33	0,01	0,03	767	694
	0,775	34	0,01	0,03	723	660
	0,785	35	0,01	0,03	686	629
	0,795	36	0,01	0,03	655	601
	0,81	37	0,02	0,03	603	577
	0,83	38	0,02	0,03	563	543
	0,845	39	0,01	0,03	553	525
	0,855	40	0,01	0,03	545	508
	0,87	41	0,02	0,03	529	496
	0,89	42	0,02	0,03	510	481
	0,91	43	0,02	0,03	497	470
	0,93	44	0,02	0,03	481	460
	0,95	45	0,02	0,03	464	449
	0,97	46	0,02	0,03	448	439
	0,99	47	0,02	0,03	431	428
	Bride	1,025	48	0,05	0,017	423
Zone de transport	1,1	49	0,1	0,006	423	423
	1,2	50	0,1	0,006	423	423

# Chapitre 4 : Sublimation de CsI sous vapeur d'eau

---



L'iodure de césium (CsI) est réputé pour représenter une partie importante des radioaérosols produits lors d'un accident grave d'une centrale nucléaire. Des particules de radioaérosols contenant CsI avec les radioisotopes  $^{131}\text{I}$  et  $^{137}\text{Cs}$  ont notamment été détectées dans les expériences PHEBUS-FP (Clément). Dans notre approche de la problématique de la chimie haute température de l'iode, du césium et du molybdène en atmosphère de vapeur d'eau, plusieurs essais de sublimation et de condensation de CsI ont été réalisés en présence de vapeur d'eau avec comme gaz porteur l'argon afin d'évaluer l'influence des principaux paramètres expérimentaux du banc GAEC sur la physicochimie des particules d'aérosol de CsI et sur la présence éventuelle d'iode en phase gaz .

Les particules d'aérosol ainsi que les gaz ont été collectés sous vapeur d'eau à 150°C à l'issue de la condensation. Les effets du traitement hydrothermal sur la quantité de CsI vaporisée, la composition chimique, la taille et la morphologie des particules collectées ainsi que sur la nature de la phase gaz en fin de ligne ont retenu particulièrement notre attention. Le bilan de matière en Cs et en I a été également vérifié dans les différentes parties du montage.

La prévision de la sublimation de CsI, de la chimie en phase gaz, ainsi que de la condensation des particules d'aérosol, a été réalisée par des calculs de l'énergie libre des équilibres chimiques dans une atmosphère riche en vapeur d'eau sur tout le profil thermique du banc GAEC. Toutes les propriétés physiques et les constantes chimiques utilisées sont celles de la base de données du module SOPHAEROS du code intégré ASTEC. La comparaison des prévisions avec la réalité physicochimique des phases condensées, des particules et des gaz obtenus après refroidissement à 150 °C sous vapeur d'eau est le point, parmi les résultats présentés dans ce Chapitre 4, qui a focalisé principalement notre intérêt.

## 1 Approche expérimentale

### 1.1 Positionnement du creuset de CsI dans le banc GAEC

Les concentrations en  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{131}\text{I}$  attendues dans le circuit primaire en situation d'accident grave varient entre  $4.10^{-7}$ - $5.10^{-4}$  mol/l pour le césium et  $3.10^{-8}$ - $5.10^{-5}$  mol/l pour l'iode. Ces concentrations correspondent aux concentrations calculées à 1600°C (Cantrel 2007; Cantrel 2008). Les intervalles couvrant plusieurs décades, nous nous sommes fixés une valeur cible de  $10^{-6}$  mol/l en Cs et en I pour les essais réalisés dans le cadre de ce travail.

Pour évaluer la température de positionnement du creuset de CsI dans la veine fluide du banc

GAEC en vue d'obtenir cette valeur de concentration, des calculs à l'équilibre thermodynamique ont été menés avec le logiciel GEMINI2 (Gordon, 1994) et la base de données BANK05 (Tableau A.1). La procédure de calcul a consisté à faire varier la température d'un mélange, à pression atmosphérique, constitué de 80% de vapeur d'eau en volume et de 20% d'argon avec des quantités d'iode et de césium telles que  $I/H_2O=1.10^{-5}$  et  $Cs/I=1$ .

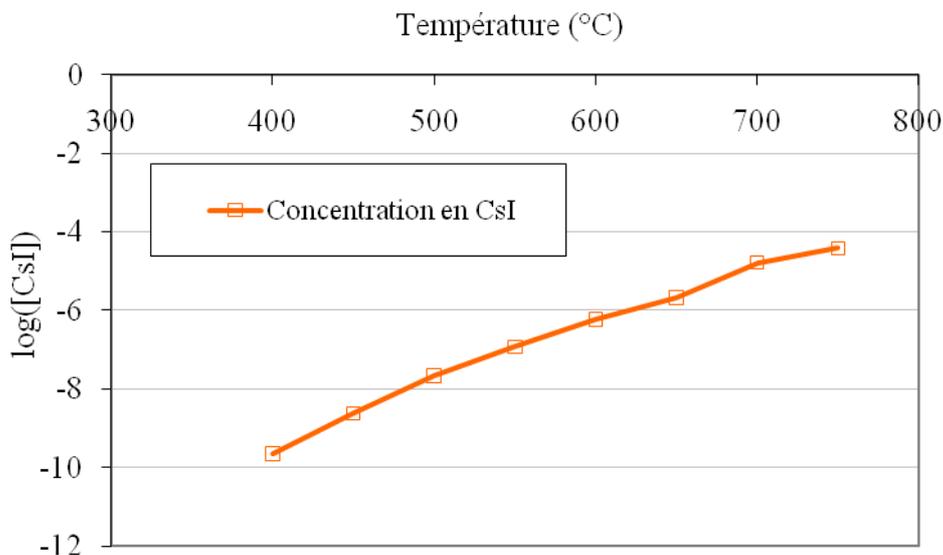
La Figure 4.1 présente l'évolution de la concentration en CsI sous forme gaz ramenée à 1527°C, cette température correspondant au plateau haute température dans le banc GAEC.

La concentration a été calculée à partir de l'expression suivante :

$$[CsI] = \frac{P_{sat}}{RT(1800K)} \quad \text{Eq. 4.1}$$

où  $P_{sat}$  est égale à la somme : pression partielle de CsI + 2\*pression partielle du dimère  $Cs_2I_2$ .

Figure 4.1 : Concentration en CsI(g) (en mol/l) calculée à l'équilibre thermodynamique sous argon et vapeur d'eau (80% en volume)

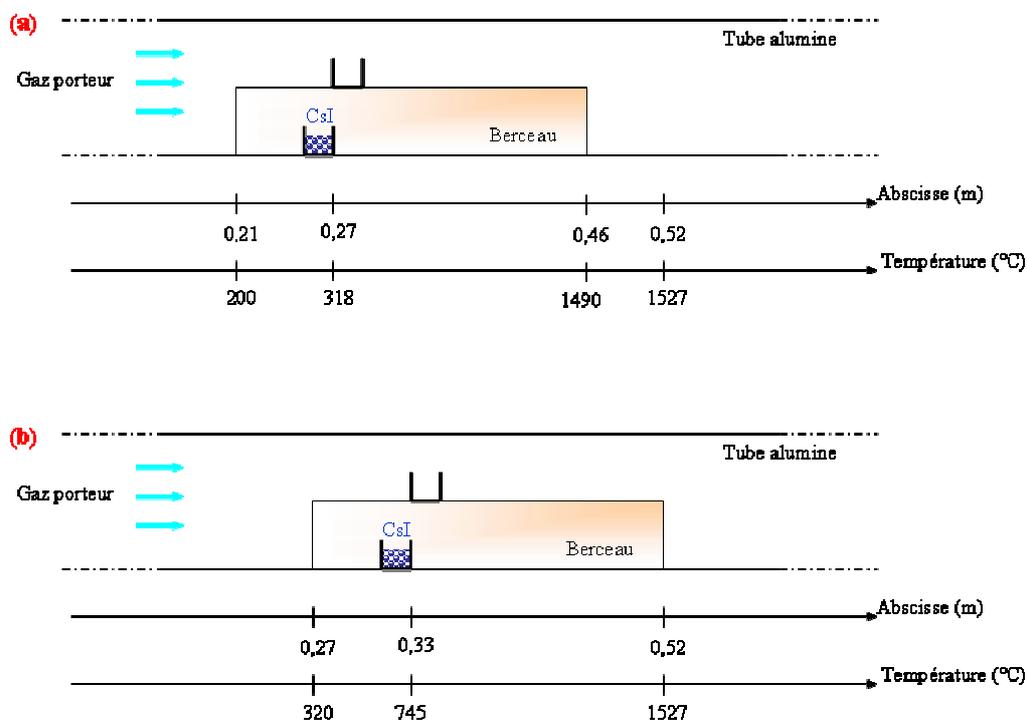


La Figure 4.1 montre que le creuset doit être placé entre 600 et 650°C. Cette plage de température correspond à un minimum dans la mesure où les simulations à l'équilibre thermodynamique ne tiennent pas compte des limitations de transfert de masse entre la phase solide en creuset et la phase gaz. Les premiers tests effectués ont conduit à réévaluer cette température à 745°C environ.

Remarque : Dans le calcul de  $P_{\text{sat}}$ , seules les espèces CsI et  $\text{Cs}_2\text{I}_2$  ont été considérées dans la mesure où elles représentent à elles seules plus de 70% de la fraction molaire des espèces gazeuses (cf. paragraphe 2.1).

La Figure 4.2 présente le positionnement du creuset de CsI dans le tube pour les essais de vaporisation sous vapeur d'eau (80% en volume). Pour « simuler » la perturbation occasionnée par la vaporisation d'une seconde espèce (cas des essais de co-sublimation de CsI et de  $\text{MoO}_3$  dans le banc GAEC, Chapitres 6 et 7), un creuset vide est positionné sur le berceau. Pendant la montée en température du four, le creuset de CsI supporté par le berceau est placé à une température de  $318^\circ\text{C}$  afin d'éviter la sublimation prématurée de CsI avant la stabilisation en température du système. A ce niveau de température, comme le montre la Figure 4.1, la concentration en CsI attendue en phase gaz est  $10^4$  fois plus faible que la concentration nominale des essais. Le creuset de CsI est remplacé dans cette position en fin d'essai, lors du refroidissement du système, après l'étape de vaporisation durant laquelle le creuset est placé à l'abscisse 0,33 m.

Figure 4.2: Positionnement du creuset de CsI dans le tube en alumine avant (a) et pendant (b) l'étape de vaporisation



Au total, trois essais de sublimation de CsI sous vapeur d'eau dans le banc GAEC ont été exploités. La quantité totale de CsI vaporisé dans le système est établie à partir du bilan de masse effectué sur le creuset avant et après la vaporisation qui dure entre 90 et 130 minutes selon l'essai. Le débit massique moyen de vaporisation de CsI sur les trois essais est estimé à  $3,27 \cdot 10^{-5}$  g/s. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.1. Dans ce tableau figurent également les concentrations en CsI calculées à 1527°C, en fonction du rapport entre le débit molaire en CsI vaporisé depuis le creuset et le débit volumique du gaz porteur calculé pour une température du fluide de 1527°C. Ces concentrations sont du même ordre de grandeur et on évalue à  $1,1 \cdot 10^{-6}$  mol/l la concentration moyenne en CsI à 1527°C sur ces trois essais. Ceci correspond à la valeur cible pour les essais.

Tableau 4.1: Masses vaporisées en CsI, débits massiques et concentrations en CsI en phase gazeuse à 1527°C pour les trois essais de CsI sous vapeur d'eau exploités

	Essai 1	Essai 2	Essai 3
m(CsI) vaporisée (g)	0,2289	0,2296	0,2243
Débit massique (g/s)	$3,89 \cdot 10^{-5}$	$2,81 \cdot 10^{-5}$	$3,12 \cdot 10^{-5}$
[CsI] à 1527°C (mol/l)	$(1,33 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	$(0,96 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	$(1,06 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$

Aucun moyen d'investigation expérimentale *in situ* des espèces chimiques présentes effectivement en phase gazeuse à 1527 °C n'a pu être mis en œuvre. En revanche, des calculs à l'équilibre thermodynamique ont été réalisés pour avoir une idée de la chimie à haute température du système {I, Cs, O, H} dans nos conditions d'étude. Ces calculs sont présentés plus bas.

## 1.2 Condensation des espèces du système {I, Cs, O, H} dans le banc GAEC

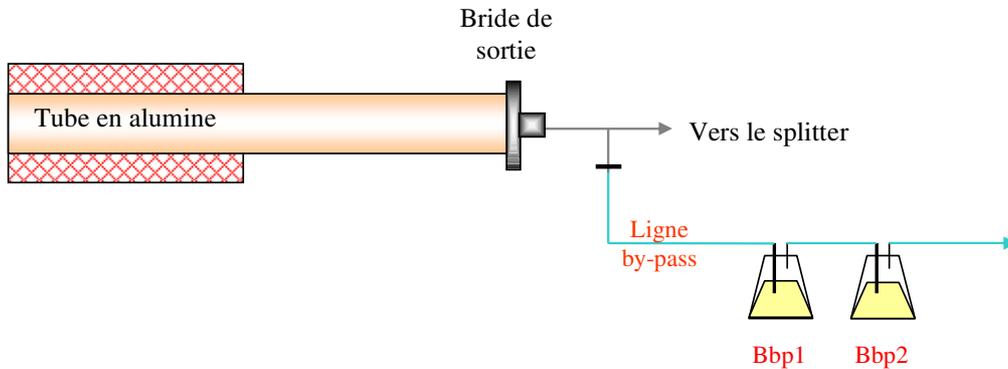
Le protocole expérimental a été présenté dans le Chapitre 2. On rappelle que des vannes placées en sortie du tube alumine, à 150°C, permettent d'envoyer le fluide vers la ligne 'by-pass' ou vers les lignes du splitter (L1 à L5).

### 1.2.1 Quantités résiduelles de I et Cs à 150°C

La Figure 4.3 présente la ligne 'by-pass' vers laquelle le fluide est envoyé durant les étapes de

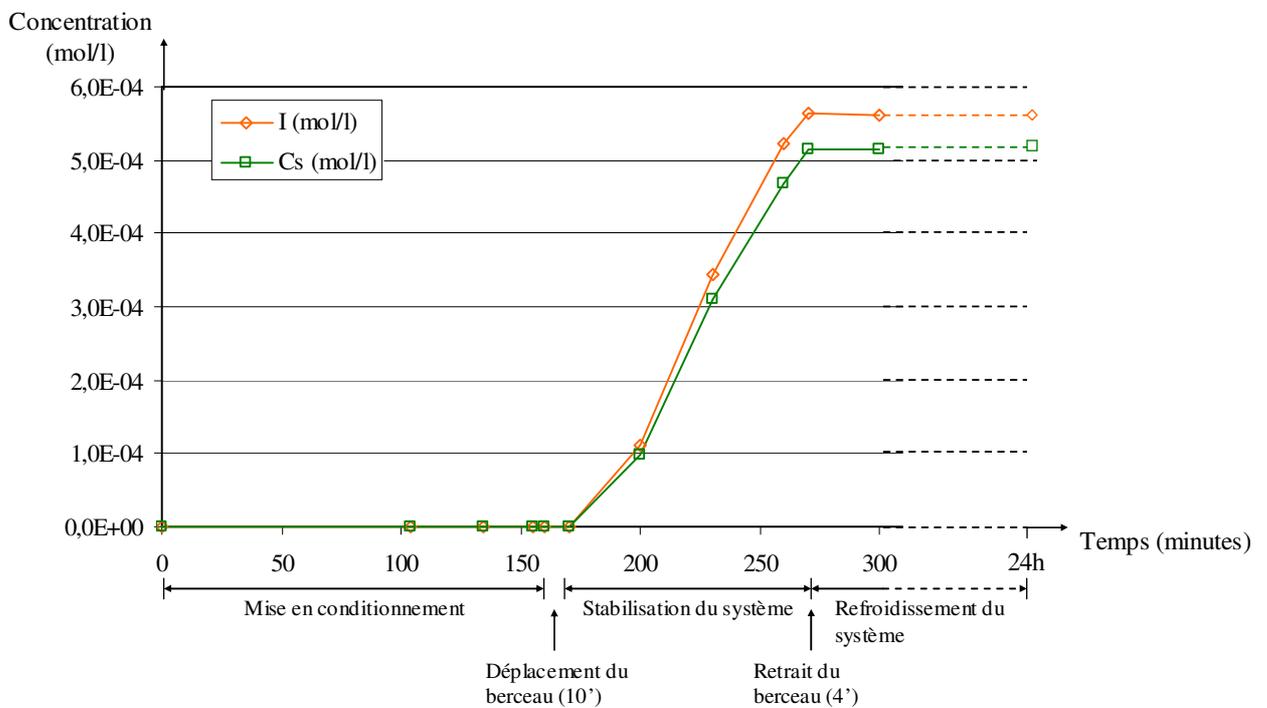
mise en conditions thermohydrauliques du four, de stabilisation de la sublimation de CsI et de refroidissement du four. Cette zone est chauffée à 150°C.

Figure 4.3: Schéma simplifié du banc GAEC : la ligne 'by-pass'



Les évolutions, en fonction du temps, des concentrations cumulatives en iode et en césium piégés dans la solution du bulleur Bbp1 sont présentées sur la Figure 4.4, pour l'essai n°3. Les trois essais effectués donnent des résultats analogues.

Figure 4.4: Evolution des concentrations en I et Cs dans le bulleur Bbp1 en fonction du temps



Comme attendu, I et Cs ne sont pas détectés tant que le creuset n'a pas atteint l'abscisse 0,33

m. Les quantités piégées dans le bulleur avant le déplacement du creuset représentent  $10^{-4}\%$  des masses finales mesurées. Il en est de même en fin d'essai quand le berceau est retiré de la zone haute température. Durant cette phase, les quantités en Cs et I piégés sont en effet négligeables ( $<0,1\%$ ).

Durant la période de vaporisation de CsI sous vapeur d'eau, le ratio I/Cs est voisin de 1, pour les trois essais réalisés, indiquant que la forme majoritaire à  $150^{\circ}\text{C}$  en sortie de ligne est probablement CsI sous la forme particulaire. On note également que l'évolution de la concentration en iode et en césium est relativement linéaire après déplacement du berceau, ce qui permet de supposer que la vaporisation de CsI à partir du creuset s'effectue avec un débit molaire sensiblement constant.

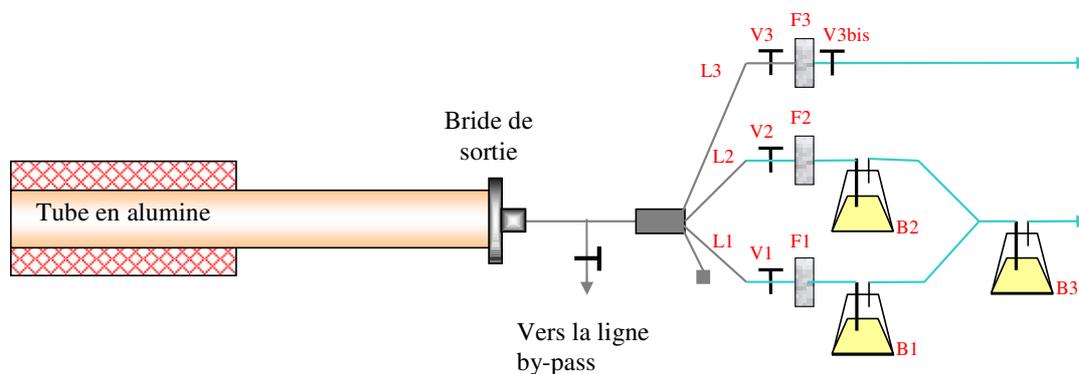
La quantité finale en I et Cs dans Bbp1 représente en moyenne  $18\%$  de la quantité totale de CsI vaporisé durant les essais.

Dans le bulleur Bbp2, placé en aval du premier bulleur, les quantités d'iode et de césium piégés sont négligeables (moins de  $0,1\%$  de la quantité totale piégée dans Bbp1) traduisant une bonne efficacité du piégeage des espèces dans Bbp1.

### 1.2.2 Etude des particules et des gaz à $150^{\circ}\text{C}$

Les particules présentes en sortie de ligne GAEC sont collectées sur les filtres (F1, F2 et F3) placés sur les lignes du splitter, et les gaz sont piégés dans les bulleurs (B1, B2 et B3) situés en aval des filtres, comme schématisé sur la Figure 4.5.

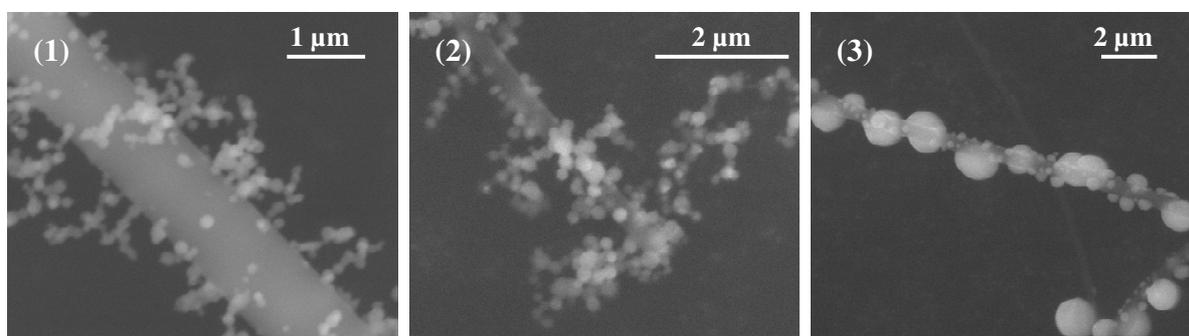
Figure 4.5: Représentation des lignes du splitter



La Figure 4.6 présente les images de microscopie électronique (MEBE) typiques des particules collectées sur les filtres pendant 30s, pour chacun des trois essais. Il est important

de rappeler qu'après le temps de collecte, ces filtres sont séchés sous argon sec pendant une dizaine de minutes avant refroidissement, puis manipulés et stockés sous atmosphère d'argon pour éviter toute condensation de vapeur d'eau et une altération de la morphologie des particules par dissolution éventuelle. Pour les trois essais, les particules observées sur les images électroniques ont une projection circulaire avec une apparence sphérique. Le diamètre géométrique des particules est estimé à partir de l'image (projection 2D). Il varie pour la plupart des particules entre quelques centaines de nanomètres et 1  $\mu\text{m}$ .

*Figure 4.6: Images de microscopie électronique à balayage des particules recueillies sur les filtres 30s des trois essais*



Un exemple de spectre EDX obtenu suite à l'analyse d'une particule est présenté sur la Figure 4.7. Ce spectre est typique de tous les points d'analyse effectués sur un grand nombre de particules provenant des 3 essais. Les particules sont chimiquement homogènes et composés uniquement d'iode et de césium, avec des rapports Cs/I très proches de 1.

L'analyse par microspectrométrie Raman effectuée sur de nombreuses particules de chaque filtre n'a révélé aucune bande dans la zone spectrale étudiée, pour les 3 essais réalisés comme le montre la Figure 4.8. Il est à ajouter qu'aucune bande Raman de  $\text{H}_2\text{O}$  n'est observée dans la zone des elongations des liaisons O-H,  $\nu(\text{O-H})$ , ( $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ ) et des déformations angulaires,  $\delta(\text{H-O-H})$ , ( $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ).

Figure 4.7: Exemple de spectre EDX d'une particule individuelle collectée à 150°C dans le banc GAEC

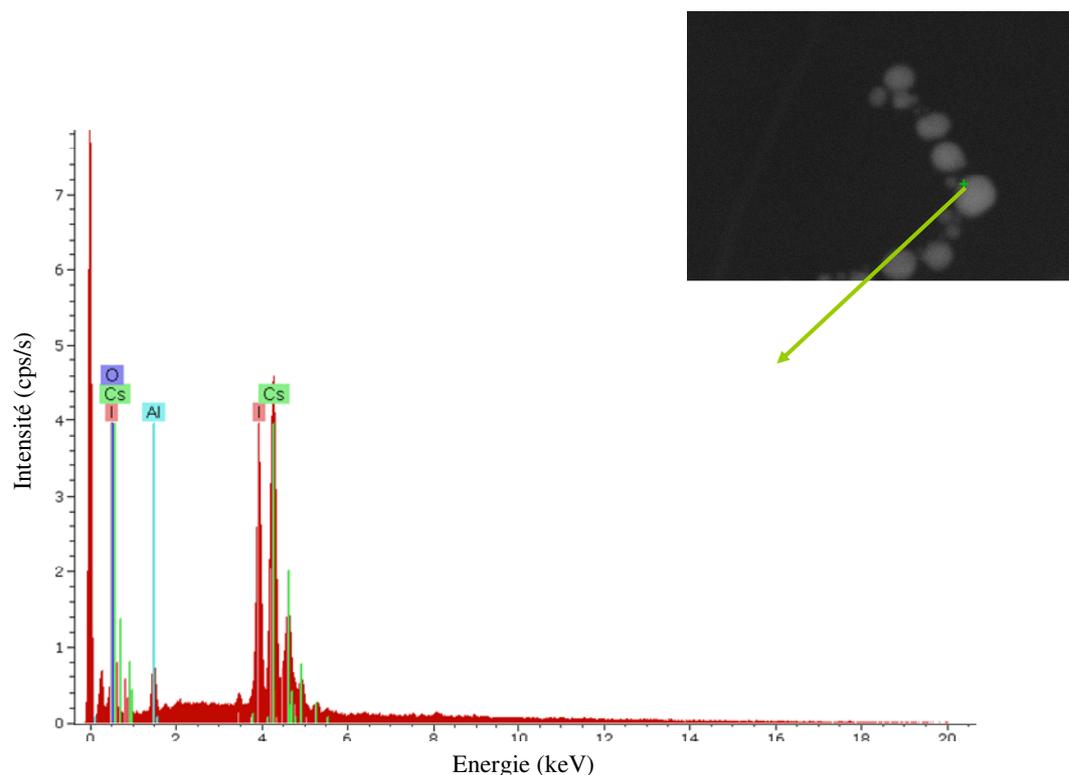
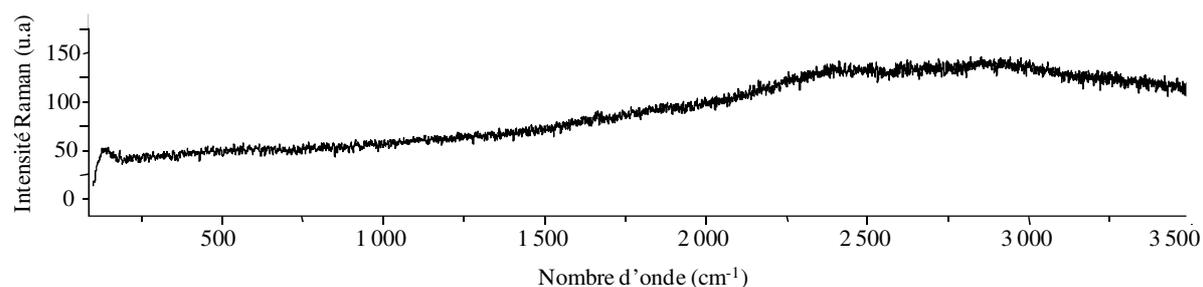


Figure 4.8: Exemple de spectre Raman enregistré lors de l'analyse des particules collectées à 150°C dans le banc GAEC (essai 3)

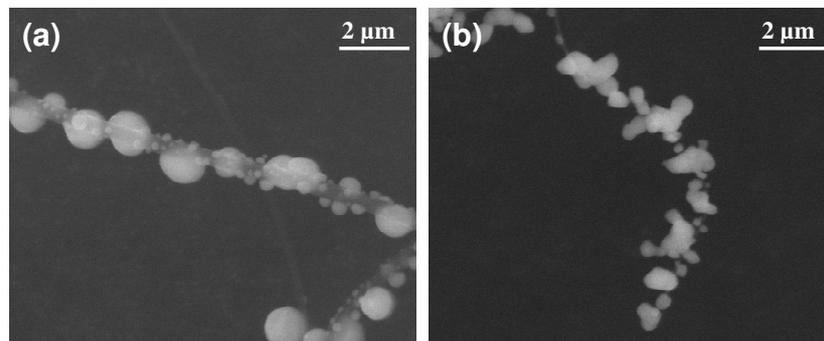


Les filtres de collecte ont ensuite été dissous dans une solution de soude 0,1 mol/l. L'analyse des éléments présents dans la solution surnageante indique que les rapports Cs/I sont compris entre 1,04 et 1,07 pour les trois essais, soit un petit excédent en iode (ou un défaut en Cs) par rapport à la stœchiométrie. Ce rapport est similaire au rapport Cs/I évalué par ICP-MS sur la poudre de CsI utilisée lors des essais, et analysée préalablement. Une analyse par diffraction des rayons X d'un filtre obtenu après un temps de collecte long (10 min) permet de vérifier

que le solide pulvérulent contient exclusivement une phase cristalline : CsI. Ces analyses permettent également d'évaluer la concentration massique des aérosols de CsI collectés sur le filtre en 10 minutes. En moyenne, cette concentration est de  $1,5 \text{ g/m}^3$ .

En l'absence d'un traitement sous argon sec des filtres après collecte, les analyses par microspectrométrie X (MEBE-EDX) et microspectrométrie Raman indiquent toujours la présence de particules de CsI. Par contre, la morphologie des particules a évolué sensiblement (Figure 4.9), on trouve sur les filtres séchés à l'air des particules de formes arrondies, mais très distordues par rapport à la forme circulaire.

Figure 4.9: Comparaison des morphologies entre les particules après séchage du filtre sous argon sec (a) et après séchage à l'air ambiant (b)



Il a été récemment établi par Riggs et al. (Riggs, 2007) que les aérosols de CsI sont sensibles à la présence de vapeur d'eau et ce d'autant plus que l'humidité relative de l'air augmente. A  $150^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire à la température de collecte des aérosols, l'humidité relative est calculée à 20%, à partir de la relation suivante :

$$\%RH = \frac{P_{vap}}{P_{sat}(T)} \times 100 \quad \text{Eq. 4.1}$$

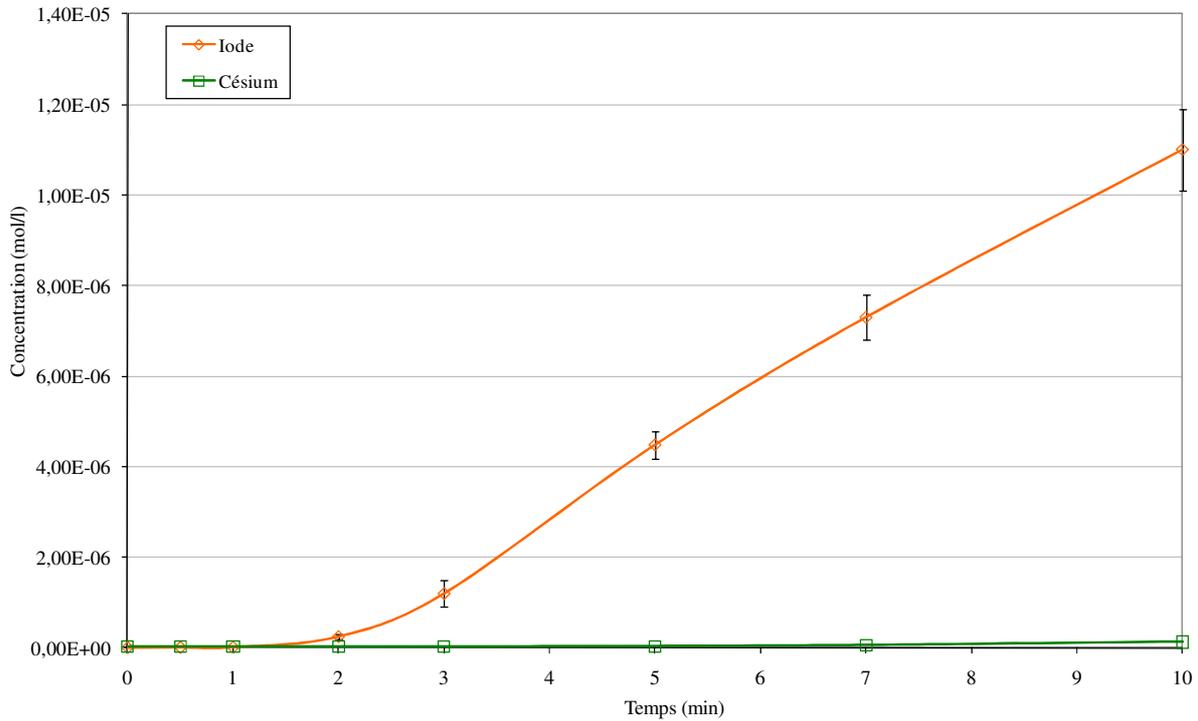
où  $P_{sat}(T)$  est la tension de vapeur saturante à la température  $T$  et  $P_{vap}$  est la tension de vapeur de l'eau dans le système à la même température. Lorsque la température diminue, jusqu'à la température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ), la pression de vapeur saturante diminue et l'humidité relative augmente jusqu'à condensation (100%). A  $150^\circ\text{C}$  et  $RH \sim 20\%$  la déliquescence des particules d'aérosol de CsI est exclue et seule une adsorption partielle de  $\text{H}_2\text{O}$  sur la surface des particules est possible. L'appauvrissement en vapeur d'eau du mélange argon/vapeur après collecte des particules diminue le RH jusque 0% avant refroidissement. Par contre la présence

de vapeur d'eau résiduelle dans le porte filtre entraîne probablement un RH proche de 100% dans l'atmosphère des particules collectées ce qui provoque une forte adsorption des molécules d'eau sur CsI et une déliquescence au moins partielle des particules de CsI sur le filtre. Cette déliquescence même partielle provoque une modification importante de la morphologie des particules de CsI (voir Figure 4.9). Il est à signaler qu'une conservation des échantillons dans une atmosphère propre à température ambiante (RH~50%) n'entraîne pas de modification visible de la morphologie des particules de CsI collectées 150°C et sous vapeur si le traitement sous argon sec avant refroidissement a été effectué. La faible adsorption probable de molécules d'eau à la surface des particules n'est pas détectée par microspectrométrie Raman.

Une étude comparative de la morphologie des cristaux de CsI issus de la cristallisation à partir d'une solution aqueuse de CsI permet de démontrer que les particules de CsI collectées sur filtre ont une morphologie qui découle principalement de la condensation de CsI(g) sans perturbation importante du processus de conservation. En effet, après la mise en solution de la poudre de CsI dans de l'eau ultrapure, une goutte de cette solution est déposée sur une lame de verre et abandonnée à l'air ambiant avec une humidité relative (RH) d'environ 50%. La spectrométrie Raman démontre qu'à l'issue complète de la cristallisation, les microcristaux ne présentent pas de caractéristique spectrale de H<sub>2</sub>O. Ce résultat démontre que CsI cristallise à température ambiante sans eau de constitution et que la déliquescence à température ambiante s'opère certainement à RH>50%. Les morphologies des cristaux alors observées correspondent à la bibliographie de CsI dans le domaine : une forme cubique présentant les faces (100) et une forme rhomboédrique dodécaédrique avec des faces (110). La proportion entre les deux formes semble être tributaire de la vitesse d'évaporation de la solution. On rappelle que CsI cristallise dans un système cubique centré de groupe d'espace I<sub>23</sub> (T<sup>3</sup>) (Buchanan, 1974; Balamurugan, 2006) et qu'aucune bande Raman fondamentale n'est attendue dans la zone spectrale explorée d'après les règles de sélection découlant du groupe d'espace.

Les analyses des éléments I et Cs contenus dans les solutions des bulleurs placés après les filtres de collecte peuvent renseigner sur la nature de la phase gaz résiduelle à 150°C et sur l'efficacité des filtres pour capturer les particules générées. La Figure 4.10 donne un exemple de l'évolution des concentrations I et Cs piégées dans la solution du bulleur B1 placé après le filtre F1.

Figure 4.10: Evolution des concentrations en iode et en césium en fonction du temps en aval d'un filtre de collecte des particules (temps de collecte de 10 minutes) (essai 3, B1)



On remarque que ces évolutions sont différentes pour les deux éléments. En effet, quel que soit l'essai, la concentration en I augmente durant la collecte des aérosols sur le filtre, alors que celle de Cs reste très faible, au niveau de la limite de détection de l'ICP-MS. Le ratio molaire Cs/I estimé après les 10 minutes de collecte est de l'ordre de 0,009. On peut donc en déduire que la filtration arrête toutes les particules de CsI et que la phase gaz résiduelle contient une faible quantité d'un gaz contenant de l'iode, probablement HI ou I<sub>2</sub>. La masse d'iode piégée dans les bulleux placés en aval des filtres de collecte représente entre 0,2 et 0,7% de l'iode injecté dans le banc GAEC durant les 10 minutes de prélèvement, selon l'essai. Nous n'avons pas fait d'investigation supplémentaire pour identifier la nature chimique de ce gaz contenant l'élément I qui reste très minoritaire.

A partir des analyses élémentaires des particules collectées sur les filtres et des espèces piégées dans les bulleux, on peut estimer la fraction d'iode en phase gazeuse à 150°C en sortie de ligne. Elle est calculée comme le rapport entre la quantité d'iode piégée dans les bulleux et la quantité totale d'iode mesurée dans les bulleux et sur les filtres. Cette fraction est calculée autour de 4% en moyenne sur les trois essais réalisés, signifiant qu'en sortie de ligne, 4% de l'iode se trouve en phase gazeuse.

Il convient de noter que cette valeur ne tient pas compte de l'iode gazeux qui est

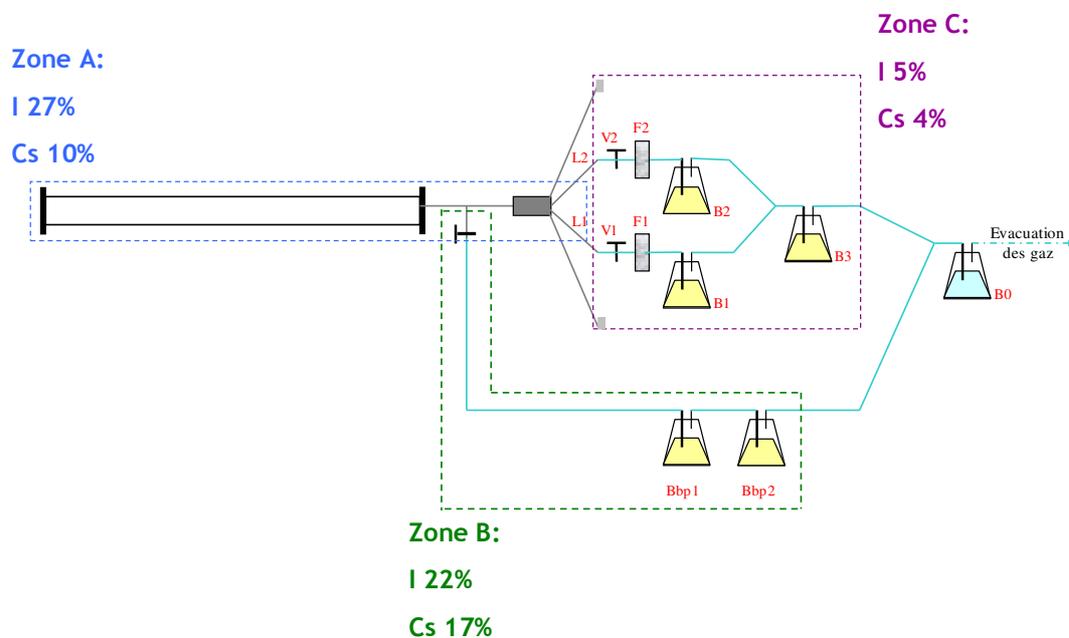
potentiellement adsorbé sur les filtres de collecte et sur les aérosols. Si l'on tient compte du rapport 1,04 à 1,07 mesuré par ICP-MS entre l'iode et le césium, et en supposant que les aérosols sont exclusivement composés de CsI, on peut estimer de manière conservatrice que la fraction d'iode gazeux est donc comprise entre 4% et  $(4 \times 1,07 =) 4,3\%$ .

### 1.2.3 Bilan de matière des éléments I et Cs dans le banc GAEC

Un bilan de matière (Cs et I) a été réalisé après refroidissement d'une expérience de vaporisation et de condensation de CsI sous vapeur d'eau. Le découpage retenu sur ce bilan et présenté sur la Figure 4.11 a été détaillé dans le Chapitre 2. L'objectif est d'estimer les dépôts en iode et en césium dans les différentes parties du système.

Au total, le bilan effectué a permis de retrouver 54% de l'iode injecté, et 31% du césium. On remarque que dans les zones B et C, le rapport I/Cs est proche de 1, ce qui est conforme à des dépôts de CsI. Par contre, ce rapport est supérieur à 2 en faveur de l'iode dans la zone A. Ce défaut en césium dans cette zone pourrait être expliqué par l'adsorption irréversible de Cs sur le tube en alumine à haute température.

Figure 4.11: Bilan de matière des éléments I et Cs dans le banc GAEC



### 1.3 Synthèse des résultats expérimentaux

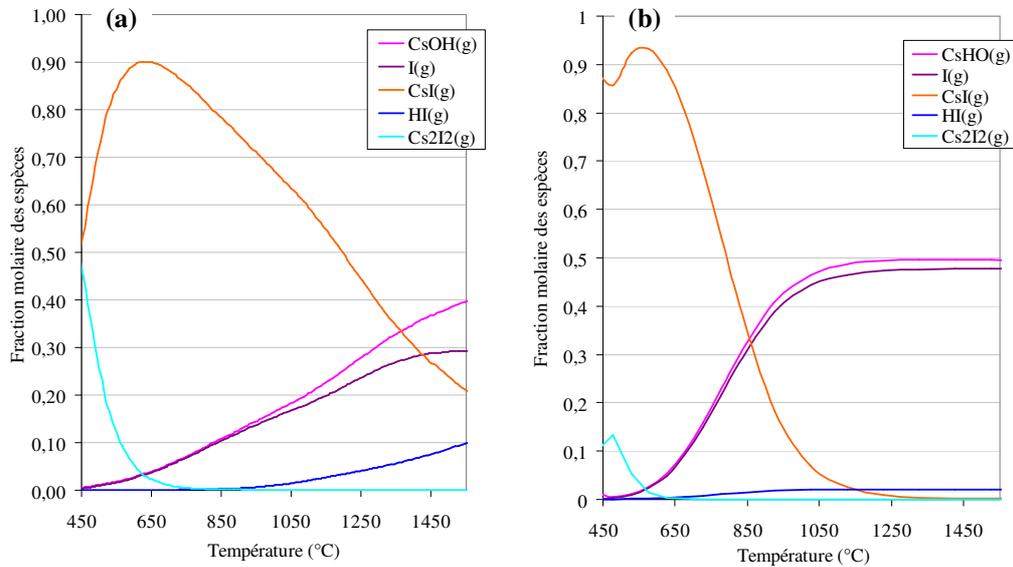
La vaporisation sous vapeur d'eau de CsI suivie de la condensation sous vapeur d'eau jusque 150°C conduit à la formation de particules contenant exclusivement CsI, avec une taille moyenne de l'ordre du micromètre et une forme quasi sphérique. Un refroidissement ultérieur des particules en présence de vapeur d'eau provoque la déliquescence partielle ou totale des particules, ce qui entraîne une recristallisation et/ou une agrégation des particules. Pour les trois essais, une faible proportion d'iode sous forme volatile (<5%) a été récupérée dans les bulleurs de soude placés en aval des filtres. Des résultats analogues ont été obtenus pour les 3 essais effectués, ce qui démontre la répétitivité des résultats et la fiabilité du montage GAEC. D'autre part, les moyens analytiques employés dans ce travail ne permettent pas une étude *in situ* du système CsI/H<sub>2</sub>O dans la phase gaz et particulaire à haute température. La modélisation moléculaire basée sur des calculs thermodynamiques d'équilibres chimiques permet d'apporter quelques éclaircissements dans ce domaine.

## 2 Modélisation de la chimie et du transport dans le banc GAEC

### 2.1 Equilibres chimiques de sublimation de CsI sous vapeur d'eau

Des calculs ont été effectués à l'équilibre thermodynamique en utilisant d'une part GEMINI2, avec la base de données BANK05 (Tableau A.1) et d'autre part SOPHAEROS (ASTEC v1.3), en utilisant MDB pour des conditions initiales Cs/I=1 et I/H<sub>2</sub>O=7,4.10<sup>-5</sup>. Ces calculs permettent de connaître la tension de vapeur de CsI (cf. premier paragraphe) mais aussi les proportions des espèces présentes dans les équilibres chimiques en fonction de la température (Figure 4.12). Ainsi, on peut voir qu'en dessous de 500 °C, les espèces majoritaires sont CsI(g) et son dimère Cs<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(g).

Figure 4.12: Proportions respectives des espèces formées à partir de la sublimation de CsI en fonction de la température : (a) calcul SOPHAEROS et (b) calcul GEMINI2



Au dessus de 1000°C, outre CsI en phase gaz, on trouve les espèces CsOH(g), I(g) et HI(g). On notera que selon la base utilisée, les proportions des espèces diffèrent. Ainsi, les fractions de HI et de CsI sont nettement plus importantes au-delà de 1000°C avec la base MDB (ASTEC v1.3).

Des résultats de prédiction des espèces générées à haute température par la vaporisation de CsI ont déjà été publiés (McFarlane, 2002). Les résultats obtenus dans des conditions analogues,  $Cs/I = 1$  et  $I/H_2O = 2,5 \cdot 10^{-5}$ , mais sous une pression totale de 12 bar, sont comparables à ceux obtenus avec la base MDB (ASTEC v1.3).

## 2.2 Modélisation de la chimie et du transport dans le banc GAEC des espèces du système {I, Cs, O, H} à l'aide du code SOPHAEROS

L'iodure de césium est introduit dans la simulation sous la forme d'un débit massique de CsI en phase gaz. Les débits imposés correspondent à ceux mentionnés dans le Tableau 4.1. Ils sont rappelés dans le Tableau 4.2.

Quel que soit l'essai, les résultats sont similaires : en sortie de ligne à 150°C, seule la phase aérosol est présente, et exclusivement composée d'aérosols de CsI. Les concentrations massiques en aérosols en suspension dans le dernier volume pour chacun des trois essais sont également présentées dans le Tableau 4.2. Logiquement, les quantités d'aérosols prédites en sortie de ligne augmentent avec le débit de CsI injecté dans le circuit. On note qu'il y a un

facteur 3-4 entre les concentrations massiques en aérosols mesurées expérimentalement ( $\sim 1,5\text{g/m}^3$ ) et les concentrations calculées par SOPHAEROS.

Tableau 4.2: Débits massiques  $\dot{m}(CsI)$  injectés dans le circuit pour la simulation SOPHAEROS et concentration en aérosols en suspension dans le dernier volume ( $\text{g/m}^3$ )

Essai	$\dot{m}(CsI)$ (kg/s)	$[CsI]_{\text{susp}}$ dans le dernier volume ( $\text{g/m}^3$ )
CsI(1)	$3,8929 \cdot 10^{-08}$	0,4597
CsI(2)	$2,8137 \cdot 10^{-08}$	0,3522
CsI(3)	$3,1153 \cdot 10^{-08}$	0,3848

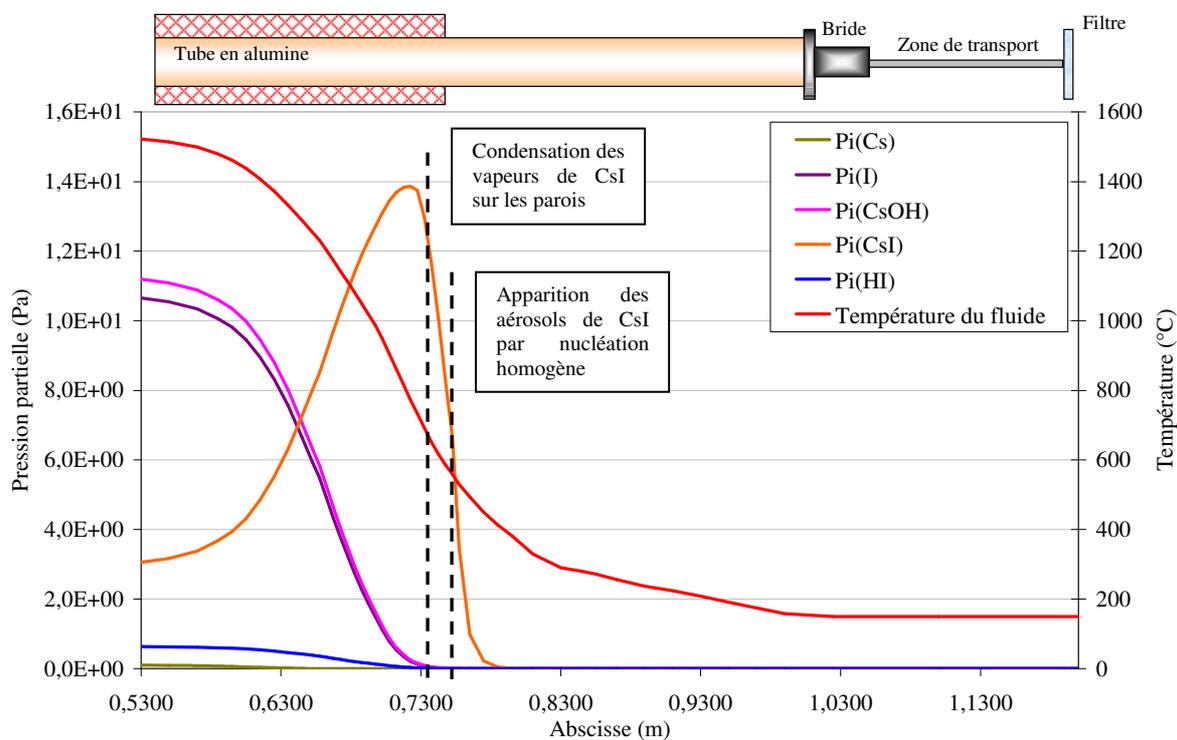
On présente dans le paragraphe suivant les résultats obtenus pour la simulation de l'essai n°3, qui est l'essai présenté expérimentalement. Le premier calcul, que l'on appelle 'calcul standard', a été réalisé en utilisant un jeu de données construit à partir des températures du fluide et des parois internes mesurées et en utilisant les modèles et les paramètres par défaut du code (Chapitre 3). La pression au sein du circuit est fixée à 1 bar dans tous les volumes de contrôle.

Des calculs de sensibilité ont ensuite été réalisés. La première étude a porté sur l'influence des profils de température fluide et parois internes. Ces profils, et plus spécifiquement celui de la température des parois internes, sont entachés d'une certaine incertitude du fait notamment du contrôle thermique imparfait en aval du four. Une deuxième étude a porté sur l'impact de la présence de particules d'alumine dans le tube suite à l'empoussièrement naturel provoqué par l'utilisation de colle à base d'alumine pour la fixation du berceau sur la tige de déplacement. Cette colle a en effet tendance à se déliter au cours du temps.

### 2.2.1 Calcul standard

La Figure 4.13 présente l'évolution le long du banc GAEC des pressions partielles des espèces du système {I, Cs, O, H} à l'état gazeux.

Figure 4.13: Evolution des pressions partielles ( $P_i$ ) des composés du système I, Cs, O, H composant la phase gazeuse



Dans la zone haute température, à 1527°C, la phase gazeuse est composée de CsOH, I monoatomique, CsI et HI. On retrouve les espèces calculées à l'équilibre thermodynamique dans le paragraphe 2.1. La pression partielle en CsI augmente jusqu'à l'abscisse 0,73 m, et parallèlement, celles de CsOH et d'I diminuent fortement. A cette abscisse, le coefficient de saturation  $S_w$ , calculé à la température de paroi interne (de l'ordre de 620°C), est égal à 1 (Figure 4.14). Les vapeurs sursaturées de CsI vont alors se condenser sur les parois du tube.

Il y a apparition des premiers aérosols de CsI (Figure 4.15) par nucléation homogène pour une température du fluide de l'ordre de 530°C (abscisse 0,75 m). La condensation des vapeurs sur les parois ou sous la forme d'aérosols conduit à une diminution rapide de la pression partielle en CsI. On note que le débit massique de condensation sur les aérosols est plus important que le débit de condensation sur les parois (Figure 4.16). Cela peut s'expliquer par le fait que la surface offerte par les aérosols pour la condensation des vapeurs est plus importante que celle des parois. Ainsi, lorsque les aérosols se forment, la surface totale développée pour la condensation des vapeurs est de l'ordre de 0,5 m<sup>2</sup>, alors que dans ce même volume, la surface totale de la paroi est de 4.10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>.

Figure 4.14: Pression partielle ( $P_i$ ), pression de vapeur saturante ( $P_{sat}$ ) et coefficient de saturation ( $S_w$ ) de CsI en phase gazeuse en fonction de la température des parois  $T_w$

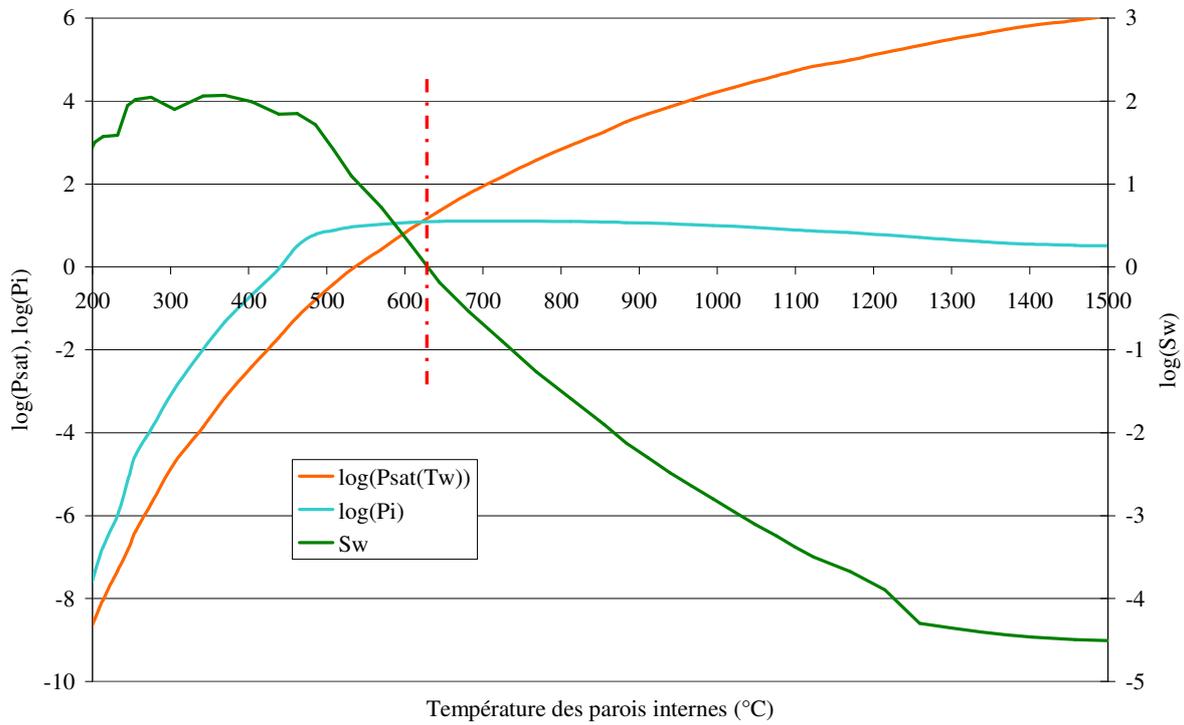


Figure 4.15: Evolution de la concentration en CsI condensé sur les parois, et évolution des concentrations en CsI sous la forme aérosol, dans la phase en suspension et déposée

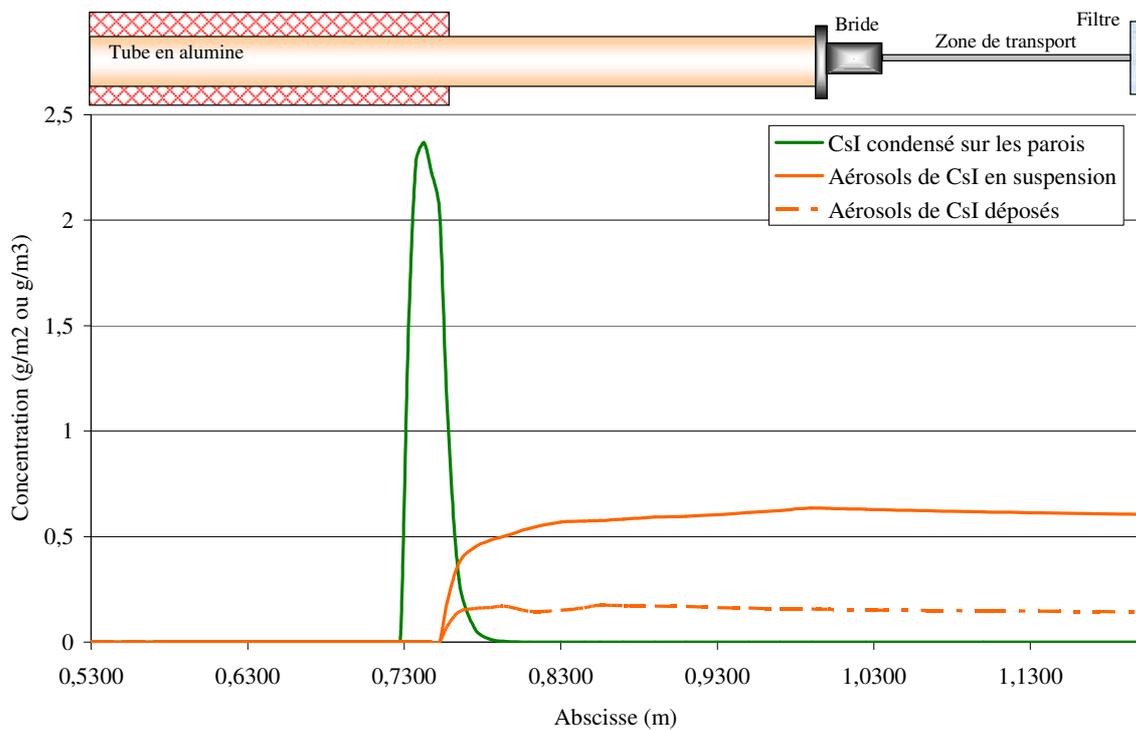


Figure 4.16: Débits de condensation des vapeurs de CsI sur les parois et sur les aérosols

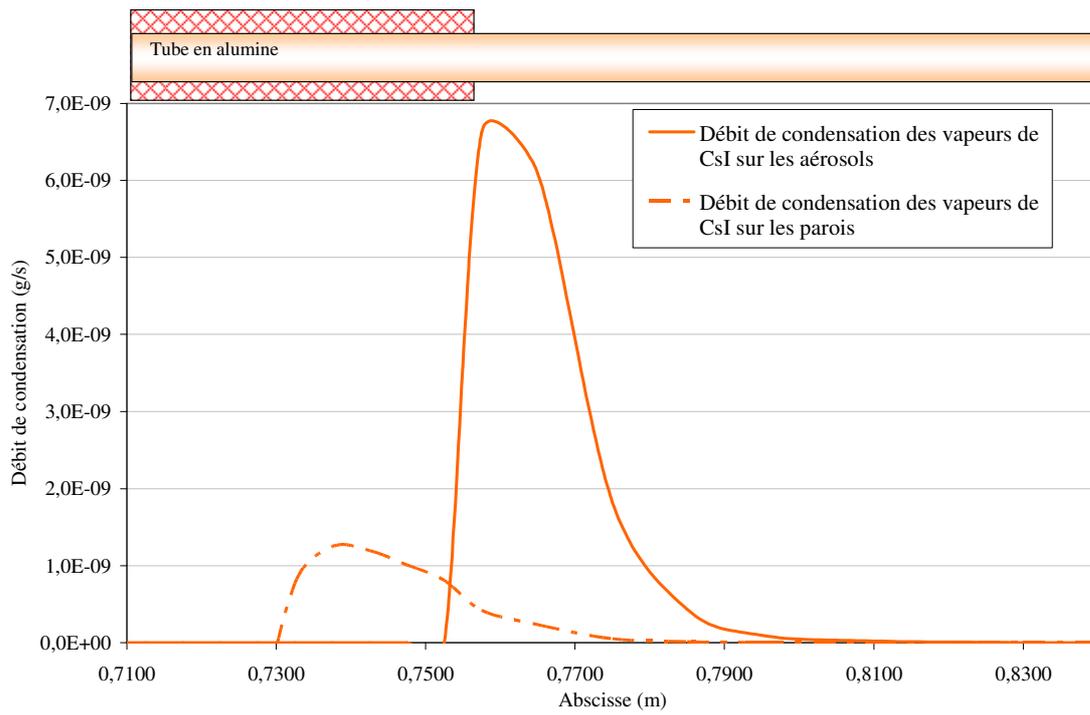
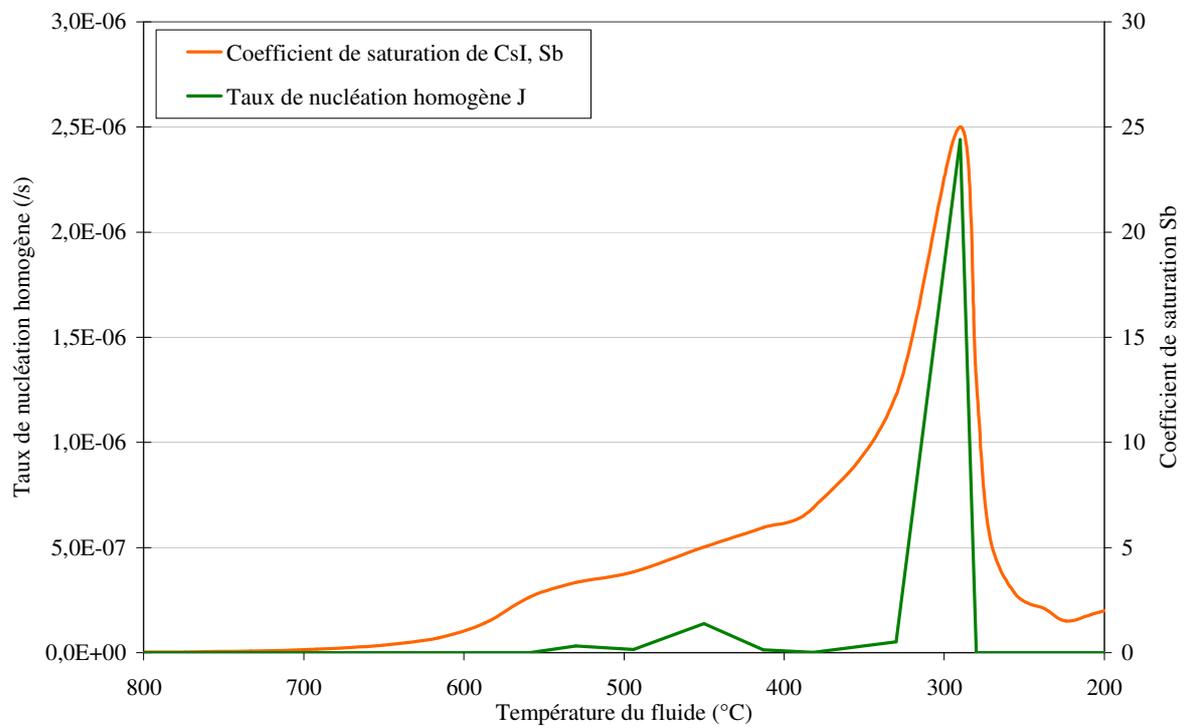
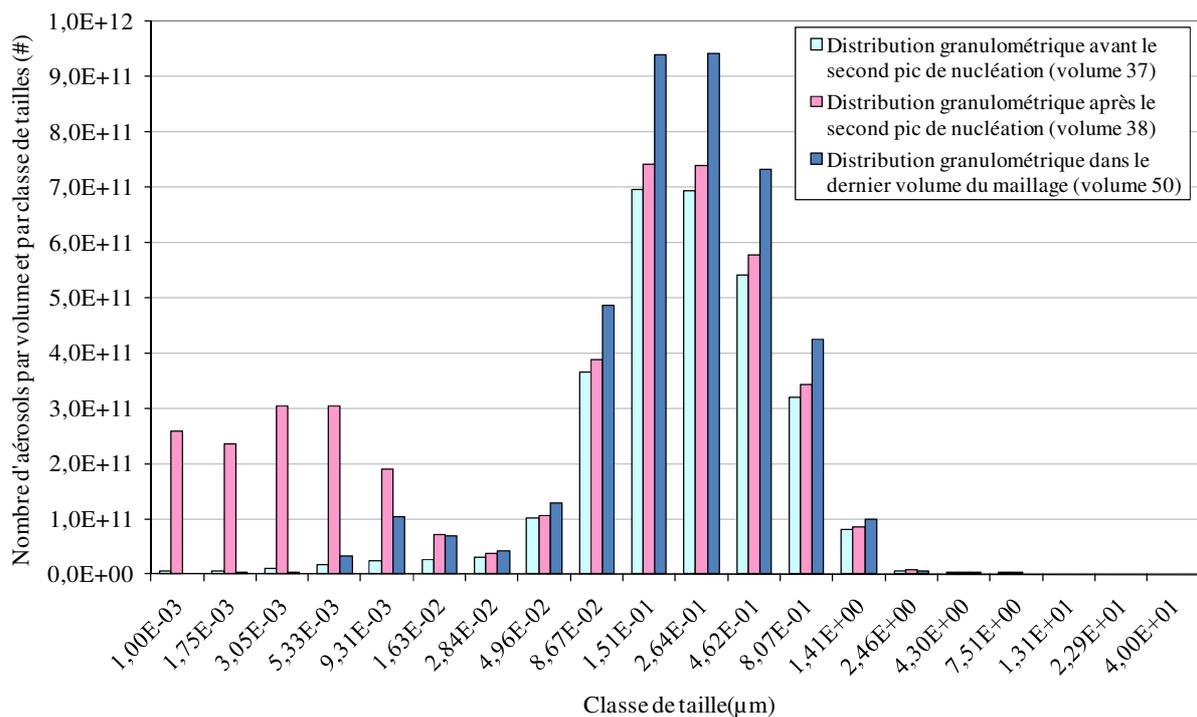


Figure 4.17: Coefficient de saturation des vapeurs de CsI et taux de nucléation homogène en fonction de la température du fluide



Sur la Figure 4.17 sont présentées les évolutions du coefficient de saturation  $S_b$ , défini en fonction de la température du fluide, des vapeurs de CsI et du taux de nucléation homogène  $\bar{J}$ . On remarque sur la Figure 4.17 qu'il y a deux pics de nucléation. Le premier correspond à la formation des premiers noyaux de nucléation à 530°C, et le second correspond à la formation de nouvelles particules de CsI, pour une température de fluide de 300°C. Cette seconde nucléation va entraîner la formation de nouvelles particules dans la gamme de taille 1-10 nm, ce qui conduit à une distribution bimodale des particules. On voit clairement sur la Figure 4.18 cette nouvelle famille de particules apparaître entre les volumes 37 et 38, qui correspondent respectivement aux abscisses 0,81 et 0,83 m. Cette distribution bimodale, bien qu'elle ait tendance à s'atténuer, persiste jusque dans le dernier volume du maillage (volume 50) qui coïncide avec le filtre de sortie (Figure 4.18).

Figure 4.18: Distribution des aérosols en fonction de la classe de taille

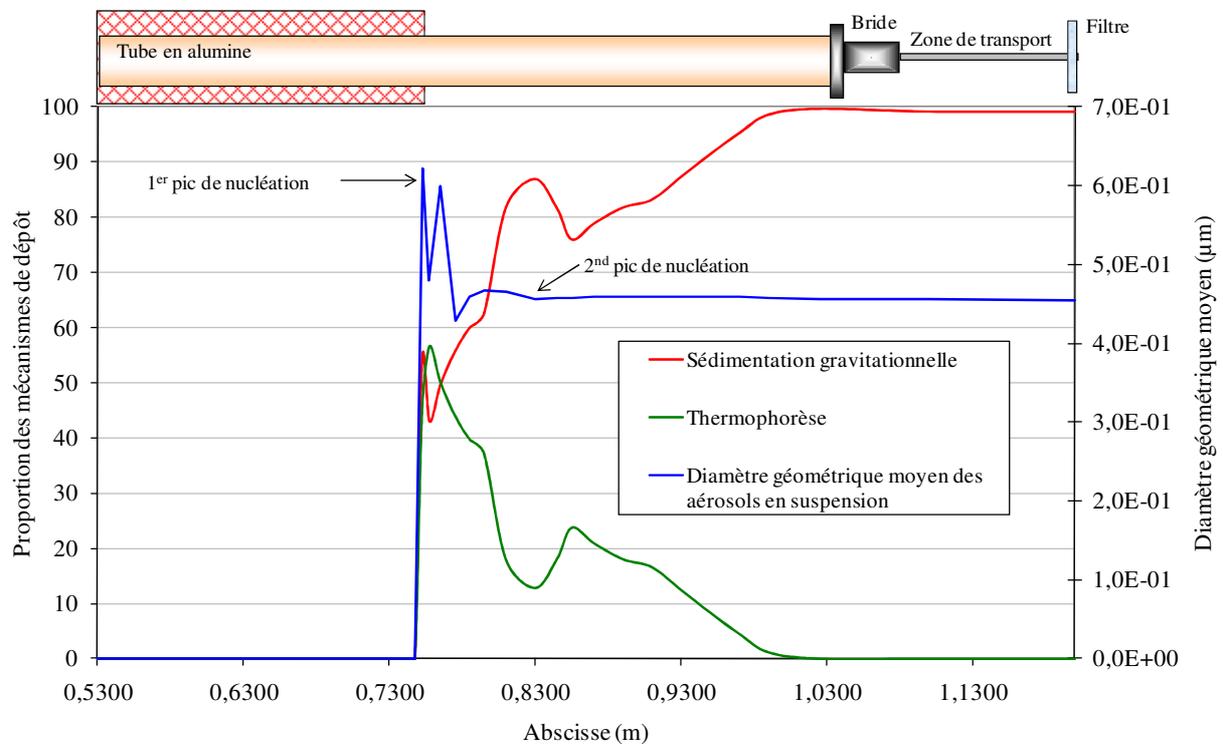


Le diamètre moyen des aérosols évolue le long du circuit, comme présenté sur la Figure 4.19 puis se stabilise, vers 455 nm, valeur typique du mode d'accumulation.

Les aérosols vont être déposés dans le tube par sédimentation gravitationnelle et par thermophorèse. La sédimentation est le phénomène dominant, et devient l'unique phénomène de dépôt des aérosols lorsque le gradient de température entre le fluide et les parois devient

faible à partir de la bride de sortie (abscisse 1 m).

Figure 4.19: Mécanismes de transport des particules dans la ligne GAEC et évolution du diamètre géométrique moyen des particules en suspension



### 2.2.2 Modification du profil de température du fluide

Le profil de température du fluide choisi pour ce premier calcul de sensibilité est présenté sur la Figure 4.20, de même que le profil des températures des parois internes associé. Les principaux résultats obtenus à partir de ce nouveau jeu de données sont présentés dans le Tableau 4.3.

Figure 4.20: Profil de température modifié pour le premier calcul de sensibilité

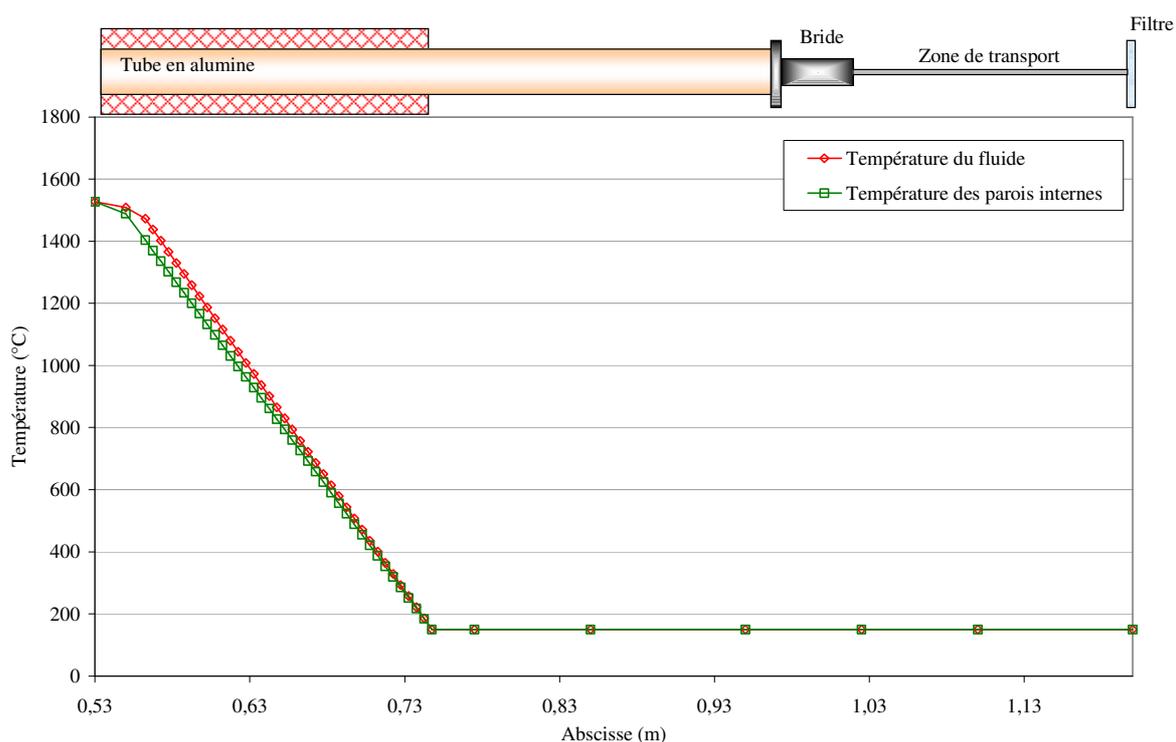


Tableau 4.3 : Résumé des principaux résultats obtenus lors de la modification du profil de température fluide et parois internes

	Calcul standard	Calcul avec profils de température fluide et parois modifiés
Abscisse où la température est à 150°C (m)	1,00	0,75
m(CsI) totale condensée sur les parois(kg)	$4,59 \cdot 10^{-6}$	$1,38 \cdot 10^{-6}$
[CsI] aérosols en suspension dans V50 ( $\text{g/m}^3$ )	0,385	0,459
Fraction d'iode en phase gaz dans V50 (%)	0	0

Lorsque l'on modifie la température du fluide et la température des parois internes, on observe que les phénomènes de condensation et de nucléation qui sont similaires à ceux décrits pour le calcul standard sont décalés en amont. De plus, la distance entre le début de la condensation des vapeurs de CsI sur les parois et la formation des premiers germes de CsI par nucléation homogène se réduit, conduisant à la diminution de la quantité de CsI condensée sur les parois. En sortie de ligne, la concentration en aérosols en suspension est du même ordre de grandeur entre les deux calculs (cf. Tableau 4.3), dû à une zone de dépôt pour les aérosols plus longue. On note également que le calcul ne prédit pas d'iode en phase gaz en sortie de ligne.

### 2.2.3 Modification du profil de température des parois internes

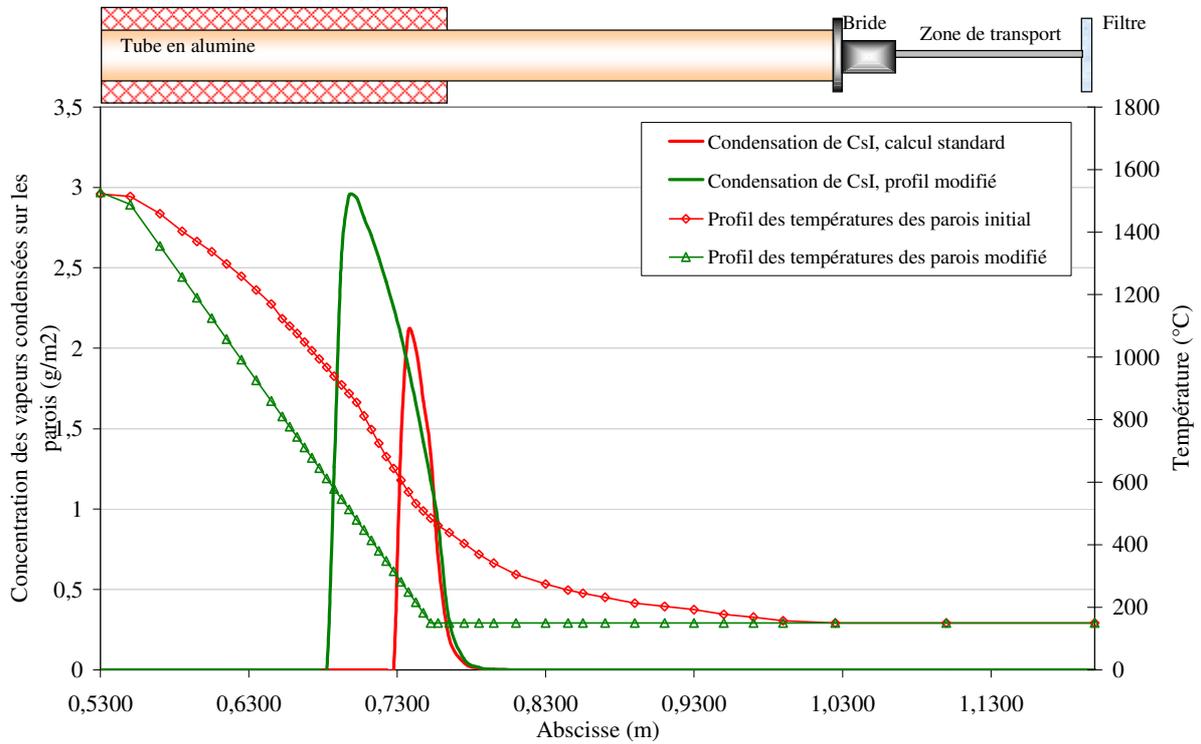
Le profil de température choisi pour les parois internes est présenté sur la Figure 4.21. La température des parois internes atteint 150°C dès la sortie du four, soit au niveau de l'abscisse 0,75 m. Les principaux résultats obtenus à partir de ce nouveau jeu de données sont présentés dans le Tableau 4.4.

*Tableau 4.4: Résumé des principaux résultats obtenus lors de la modification du profil de température des parois internes*

	Calcul standard	Calcul profil de température des parois internes modifié
Abscisse où température des parois à 150°C (m)	1,00	0,75
m(CsI) totale condensé (kg)	$4,59 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-5}$
[CsI] aérosols en suspension dans V50 ( $\text{g}/\text{m}^3$ )	0,385	0,379
Fraction d'iode en phase gaz dans V50 (%)	0	0

Lorsque l'on modifie uniquement la température des parois internes, on observe une modification des abscisses de condensation des vapeurs, qui vont arriver à saturation plus tôt dans le tube (Figure 4.21). Par contre, les aérosols de CsI vont se former au même moment dans les deux calculs. En effet, le phénomène de nucléation homogène est fonction uniquement de la température du fluide (Chapitre 3). Il y a donc une zone de condensation sur les parois plus étendue dans ce calcul, qui varie de 2 à 7 cm, et les vapeurs vont se condenser en plus grande quantité. Par voie de conséquence, en sortie de ligne, la masse en aérosols de CsI sera moins importante que dans le calcul standard puisqu'une grande partie des vapeurs est condensée sur les parois. On note également que la modification du profil de température des parois internes ne modifie pas la phase gazeuse à 150°C.

Figure 4.21: Profils des températures des parois internes initial et modifié, et évolution des concentrations en vapeurs de CsI condensées sur les parois (g/m<sup>2</sup>)



#### 2.2.4 Ajout de particules d'alumine

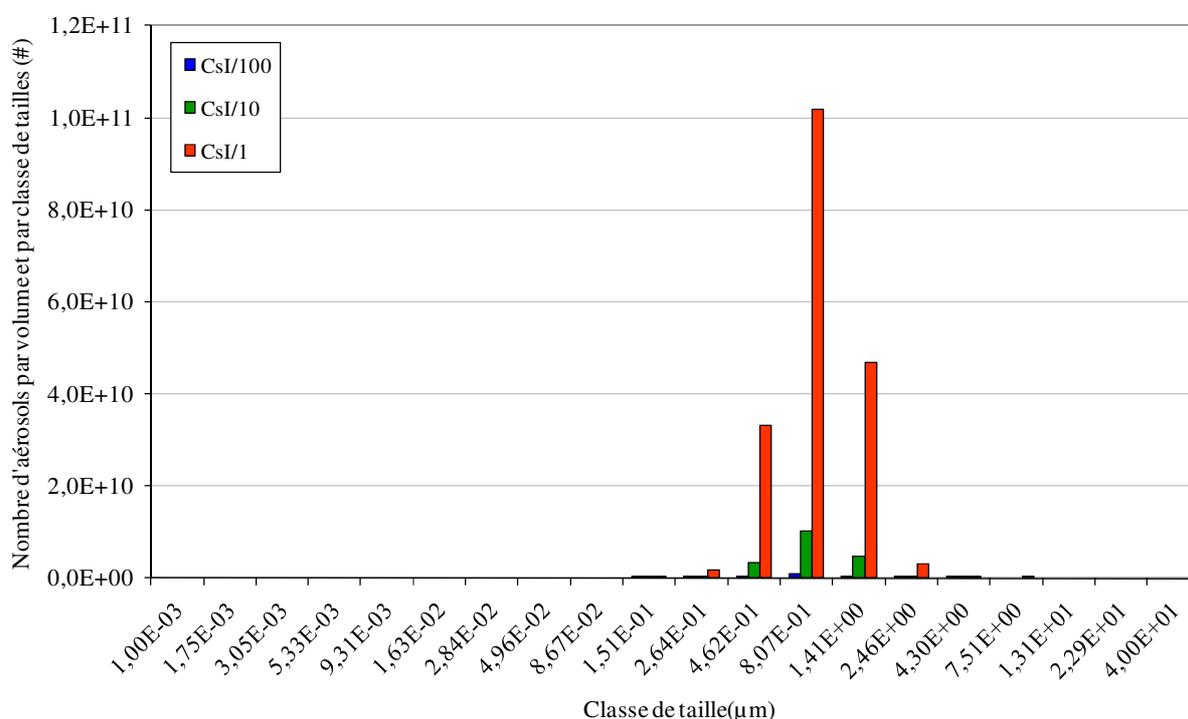
Des particules d'alumine,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sont injectées dans le calcul à partir d'un débit massique, évalué en fonction de celui de CsI. La distribution en taille des particules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est choisie par défaut comme celle préconisée dans le code (distribution de type log-normal avec un rayon initial,  $r_{g1}$ , de  $0,5 \mu\text{m}$  et une déviation standard  $\sigma_{g1}$  de 1,5). Les trois débits massiques choisis sont présentés dans le Tableau 4.5, dans lequel figurent également les résultats des masses en aérosols de CsI en suspension dans le dernier volume de contrôle (V50) et les diamètres géométriques moyens (GMD) de ces aérosols.

Tableau 4.5: Conditions des calculs avec ajout de particules d'alumine avec trois concentrations initiales différentes, et principaux résultats obtenus

	Calcul standard	CsI/100	CsI/10	CsI/1
$\dot{m}(CsI)$ (kg/s)	$3,1153 \cdot 10^{-8}$			
$\dot{m}(Al_2O_3)$ (kg/s)	0	$3,1153 \cdot 10^{-10}$	$3,1153 \cdot 10^{-09}$	$3,1153 \cdot 10^{-08}$
m(CsI) aérosols en suspension V50 (kg)	$1,09 \cdot 10^{-9}$	$1,08 \cdot 10^{-9}$	$1,01 \cdot 10^{-9}$	$1,17 \cdot 10^{-9}$
GMD ( $\mu\text{m}$ )	0,455	0,444	0,394	1,19
Fraction d'iode en phase gaz dans V50 (%)	0	0	0	0

Les distributions en nombre des particules d' $Al_2O_3$  introduites pour chaque calcul dans le premier volume de contrôle en fonction de la classe de taille sont présentées sur la Figure 4.22. Quel que soit le débit massique en  $Al_2O_3$  injecté dans le banc, le mode principal se situe aux environs de 900 nm.

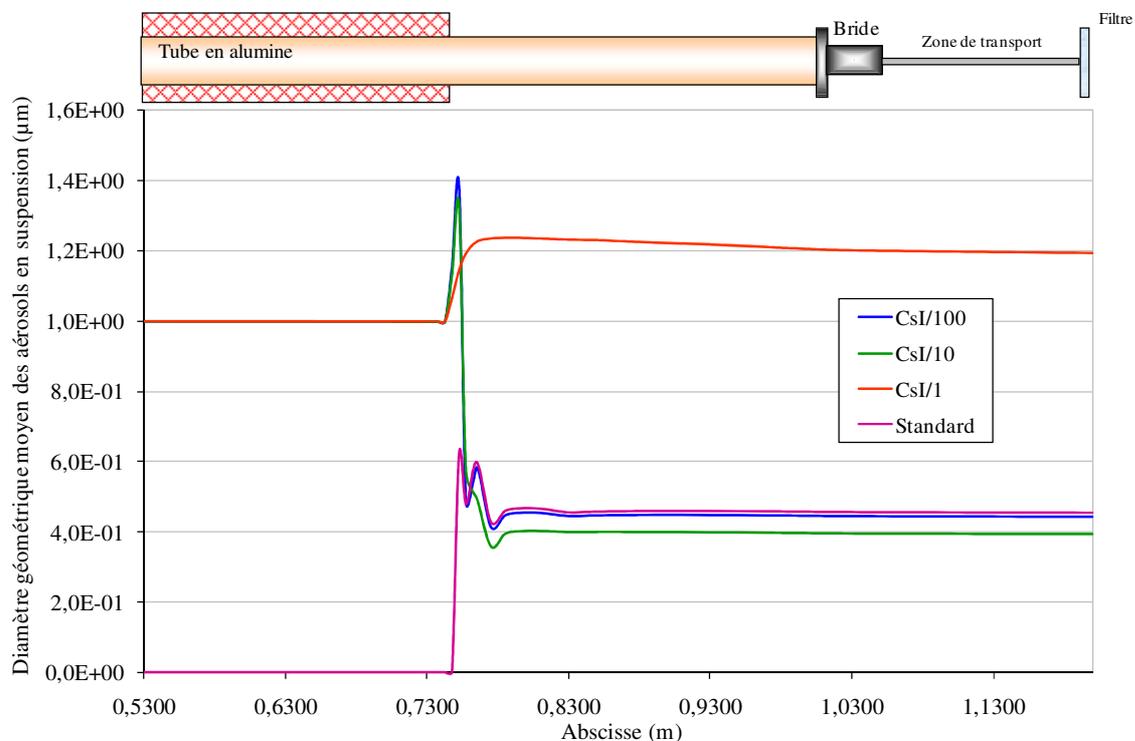
Figure 4.22: Distribution des aérosols d' $Al_2O_3$  dans le premier volume du banc GAEC, en fonction de la classe de taille



Sur la Figure 4.23 sont présentées les évolutions des diamètres géométriques moyens des aérosols en suspension dans le tube, pour le calcul standard et les calculs avec ajout de particules d'alumine. On a tout d'abord condensation des vapeurs de CsI sur les particules

d'alumine présentes dans le gaz porteur. Le diamètre géométrique moyen augmente fortement au-delà de 1  $\mu\text{m}$ . Puis, pour les calculs 1/100 et 1/10, on note une diminution rapide et importante du diamètre moyen des aérosols : cette diminution s'explique par la formation d'une nouvelle famille de particules de CsI par nucléation homogène, en très grand nombre et de plus petite taille, à l'image du premier pic de nucléation observé pour le calcul standard (cf. Figure 4.18). Les aérosols présents en sortie du banc GAEC ont, pour ces deux calculs, un diamètre moyen de l'ordre de 400 à 500 nm, équivalent au calcul standard.

Figure 4.23 : Evolution des diamètres géométriques moyens des aérosols en suspension dans le fluide le long du tube GAEC



Par contre, les phénomènes sont différents pour le calcul 1/1 pour lequel le diamètre moyen des particules se stabilise rapidement aux environs de 1,2  $\mu\text{m}$ . Pour ce calcul, il n'y a plus nucléation homogène de CsI mais uniquement condensation des vapeurs de CsI sur les particules.

Un résultat important est que, quel que soit le calcul, la fraction d'iode sous forme gaz en sortie de ligne est nulle.

### 3 Conclusions

Les trois essais de sublimation de CsI sous vapeur d'eau réalisés dans le banc GAEC montrent la présence en sortie de ligne d'aérosols, dont les différentes analyses indiquent qu'ils sont composés de CsI, et d'une phase gazeuse contenant de l'iode, en relativement faible quantité (fraction d'iode sous forme gaz <5%).

Les simulations réalisées avec le code SOPHAEROS indiquent également une phase aérosol en sortie du banc constitué uniquement de CsI. En revanche, la fraction d'iode sous forme gaz est systématiquement égale à 0, et ce, quel que soit l'étude de sensibilité menée.

# Chapitre 5 : Sublimation de $\text{MoO}_3$ sous vapeur d'eau

---



**D**ans notre étude du système I, Cs, Mo, O, H, l'analyse du comportement de MoO<sub>3</sub> seul sous vapeur d'eau est nécessaire pour une bonne compréhension des phénomènes lors des mélanges avec CsI. Des essais de sublimation de MoO<sub>3</sub> dans le banc GAEC ont été réalisés. Les résultats obtenus lors de ces essais sont présentés dans la première partie de ce chapitre. Des simulations effectuées avec le logiciel SOPHAEROS ont également été menées, à l'identique de ce qui a été présenté dans le cadre de l'étude de la sublimation de CsI. Ces simulations sont exposées et discutées dans la seconde partie de ce chapitre.

## 1 Approche expérimentale

### 1.1 Positionnement du creuset de MoO<sub>3</sub> dans le banc GAEC

Les concentrations de Mo attendues dans le circuit primaire en situation d'accident grave sont comprises entre  $8.10^{-4}$  et  $3.10^{-7}$  mol/l (concentrations calculées à 1600°C environ). Pour les essais de vaporisation de MoO<sub>3</sub>, nous nous sommes fixés une concentration cible d'environ  $2.10^{-6}$  mol/l. A l'identique de ce qui a été présenté dans le cadre de l'étude de la vaporisation de CsI, nous avons effectué des calculs avec le code GEMINI2 (Gordon, 1994) pour évaluer la température de positionnement du creuset de MoO<sub>3</sub>. Ces calculs ont tous été effectués à pression constante (pression atmosphérique) pour un mélange de 80% de vapeur d'eau et de 20% d'argon. La Figure 5.1 présente le log de la concentration en molybdène à l'état gazeux, ramenée à 1527°C, plateau haute température dans le banc GAEC) en fonction de la température du creuset. On constate que pour balayer la gamme  $1.10^{-5}$  à  $5.10^{-6}$  mol/l, la température de vaporisation de MoO<sub>3</sub> doit être comprise en 575°C et 625°C.

Là encore, les niveaux de température n'intègrent pas les limitations de transfert de masse entre la phase solide et la phase gazeuse. Les tests de qualification menés par la suite ont conduit à augmenter la température de positionnement du creuset à 780°C environ. Lors de ces tests de vaporisation de MoO<sub>3</sub> seul, comme pour les essais dévolus à CsI (Chapitre 4) un creuset vide est placé dans le système pour compenser la perturbation qui sera introduite lors de la cosublimation de MoO<sub>3</sub> et de CsI. La Figure 5.2 présente le positionnement du creuset dans le four pendant les expériences de vaporisation de MoO<sub>3</sub>.

Figure 5.1 : Evolution de la concentration en  $\text{MoO}_3$ , ramenée à une température de  $1527^\circ\text{C}$ , en fonction de la température de placement du creuset

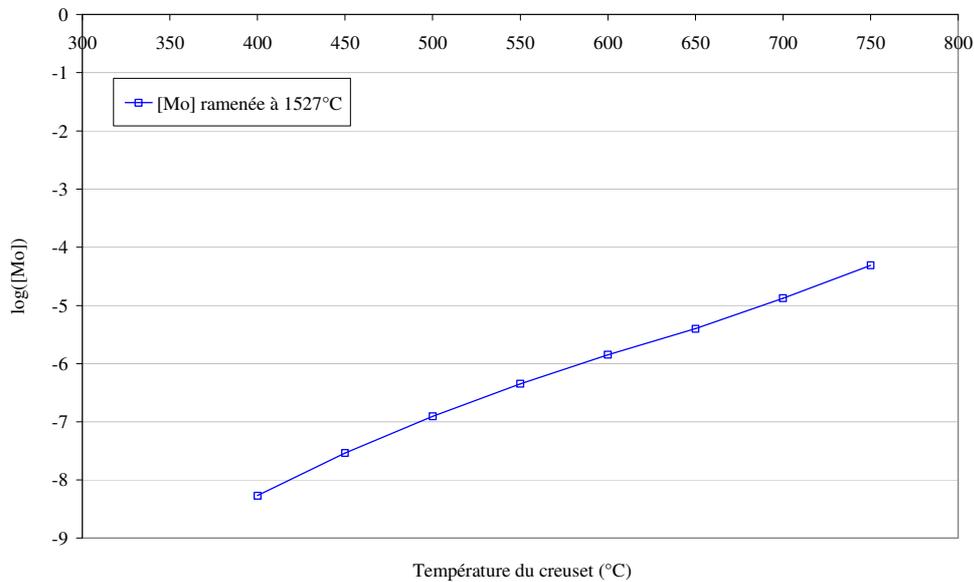
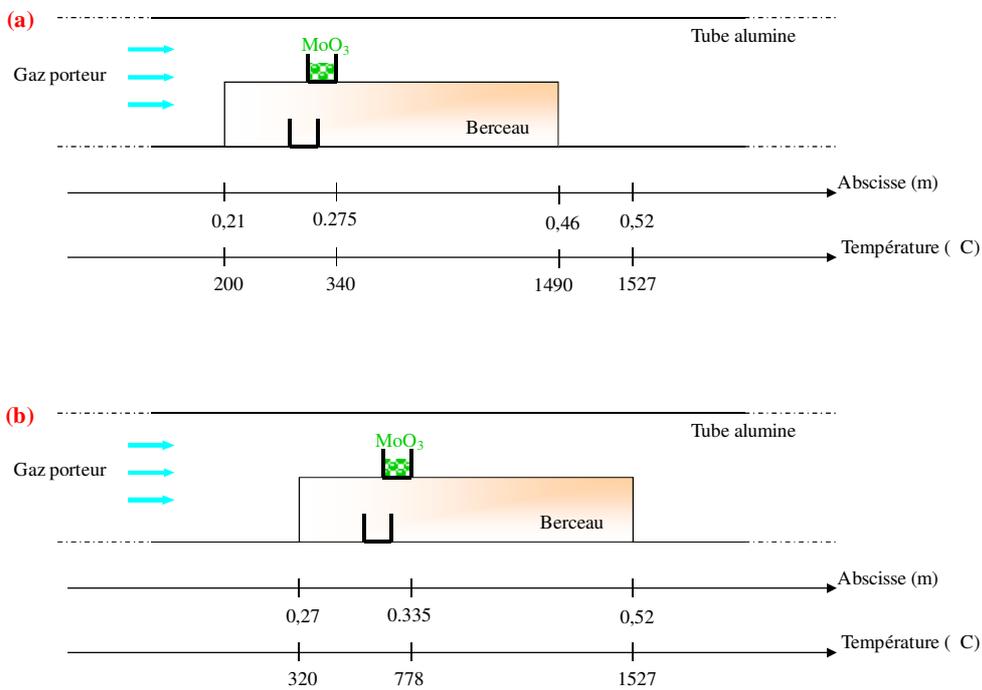


Figure 5.2 : Positionnement du creuset de  $\text{MoO}_3$  (a) avant le déplacement du berceau et (b) pendant l'étape de vaporisation



Les différences de masse de creuset avant et après vaporisation donnent les quantités de  $\text{MoO}_3$  vaporisées pour les différents essais. Ces quantités permettent d'estimer les concentrations en phase gaz de  $\text{MoO}_3$ . Au final, trois essais ont été exploités. Les

caractéristiques de ces essais sont données dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Concentrations en  $MoO_3$  calculées à  $1527^\circ C$  et débits massiques de  $MoO_3$  pour trois essais de sublimation de  $MoO_3$  sous vapeur d'eau

Essai	[ $MoO_3$ ] à $1527^\circ C$ (mol/l)	$\dot{m}(MoO_3)$ (kg/s)
$MoO_3(1)$	$(2,39 \pm 0.10) \cdot 10^{-6}$	$3,9419 \cdot 10^{-8}$
$MoO_3(2)$	$(1,59 \pm 0.08) \cdot 10^{-6}$	$2,6288 \cdot 10^{-8}$
$MoO_3(3)$	$(2,67 \pm 0.10) \cdot 10^{-6}$	$4,4121 \cdot 10^{-8}$

Malgré tout le soin apporté aux manipulations, on observe sur le tableau une certaine dispersion des concentrations. On peut attribuer ces différences au fort gradient thermique existant dans la zone de positionnement des creusets ( $100^\circ C/cm$ ), ce qui peut engendrer des écarts entre les températures de vaporisation des poudres et de ce fait modifier les quantités vaporisées.

## 1.2 Condensation des espèces du système Mo, O, H dans le banc GAEC

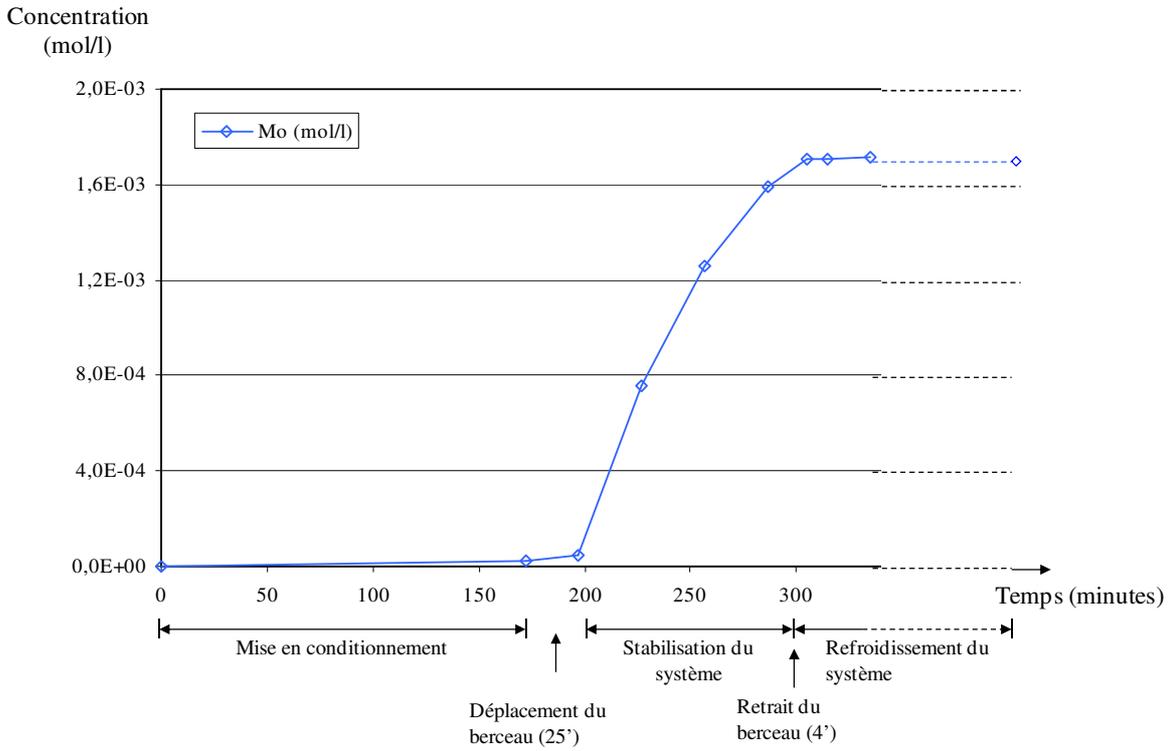
### 1.2.1 Quantités résiduelles en Mo à $150^\circ C$

En dehors des phases de prélèvement des particules sur les filtres, les espèces présentes à  $150^\circ C$  sont dirigées vers les bulleurs Bbp1 et Bbp2 de la ligne by-pass. Cette ligne est schématiquement représentée dans le Chapitre 4, Figure 4.3.

La Figure 5.3 présente l'évolution de la concentration en Mo dans le bulleur Bbp1 pendant l'essai 1. Les évolutions des concentrations pour les autres essais sont similaires et ne sont donc pas présentées ici. La concentration en Mo dans la solution augmente progressivement dès que le berceau est placé dans la zone haute température. Les concentrations en Mo détectées dans le bulleur avant le positionnement du creuset à  $778^\circ C$  représentent moins de 1% de la quantité totale piégée. Il en est de même en fin d'essai lorsque le berceau est repositionné au niveau de l'abscisse initiale. La formation de  $MoO_3$  en phase gazeuse a donc essentiellement lieu durant le laps de temps pendant lequel le creuset est placé à  $778^\circ C$ .

La quantité de Mo relevée dans le bulleur en fin d'essai représente entre 22 et 31%, selon l'essai considéré, de la quantité totale vaporisée.

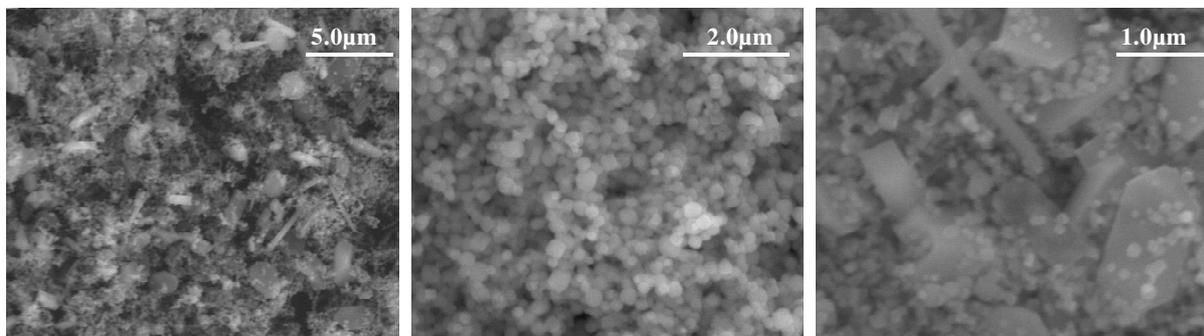
Figure 5.3 : Evolution de la concentration en Mo (mol/l) dans le bulleur Bbp1 à 150°C en sortie du banc GAEC



### 1.2.2 Etude des particules et des gaz à 150°C

Des particules ont été collectées sur les filtres F1 et F2 placés sur les lignes L1 et L2 du montage GAEC correspondant à la Figure 4.5 du chapitre 4. La Figure 5.4 présente des images de microscopie électronique (MEBE-EDX) de particules d'aérosol sur les filtres. Ces images sont représentatives des prélèvements effectués pendant les différents essais.

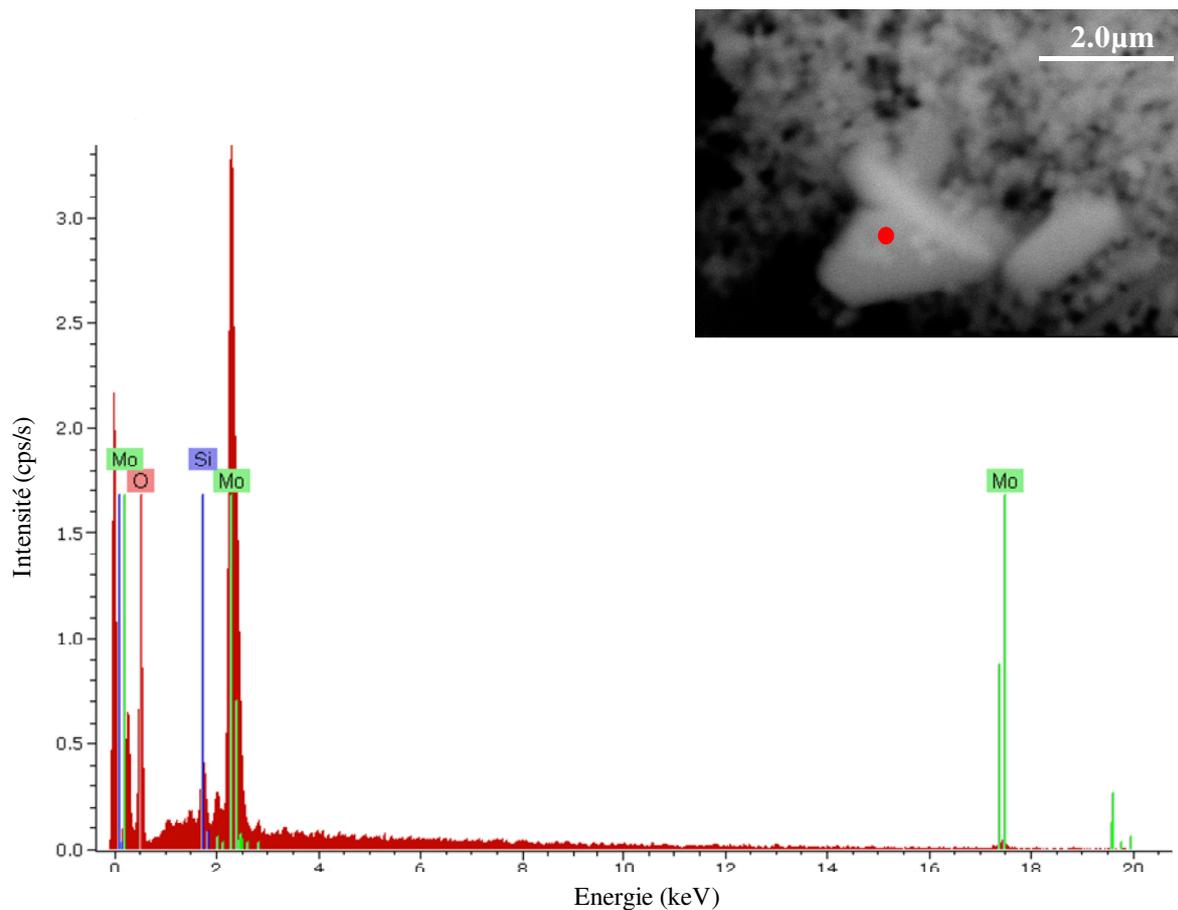
Figure 5.4 : Images MEBE des particules collectées sur les filtres 10 minutes (essai 1)



Deux types de particules sont observés sur les images des filtres après collecte à 150°C sous vapeur d'eau. D'une part, des microcristaux de forme lamellaire dont la plus grande dimension varie entre 0,5 and 2 µm sont en abondance sur certaines zones du filtre (Figure 5.4). D'autre part, on distingue des particules dont la projection 2D présente des formes circulaires de diamètre géométrique inférieur à 0,5 µm. Ces projections 2D représentatives d'une morphologie quasi-sphérique des particules peuvent être majoritaires dans certains échantillons (Figure 5.4). Il est à signaler que, après la collecte sous vapeur d'eau à 150°C des particules sur filtre, un courant d'argon sec permet d'éviter la condensation de la vapeur d'eau sur les particules après refroidissement à température ambiante.

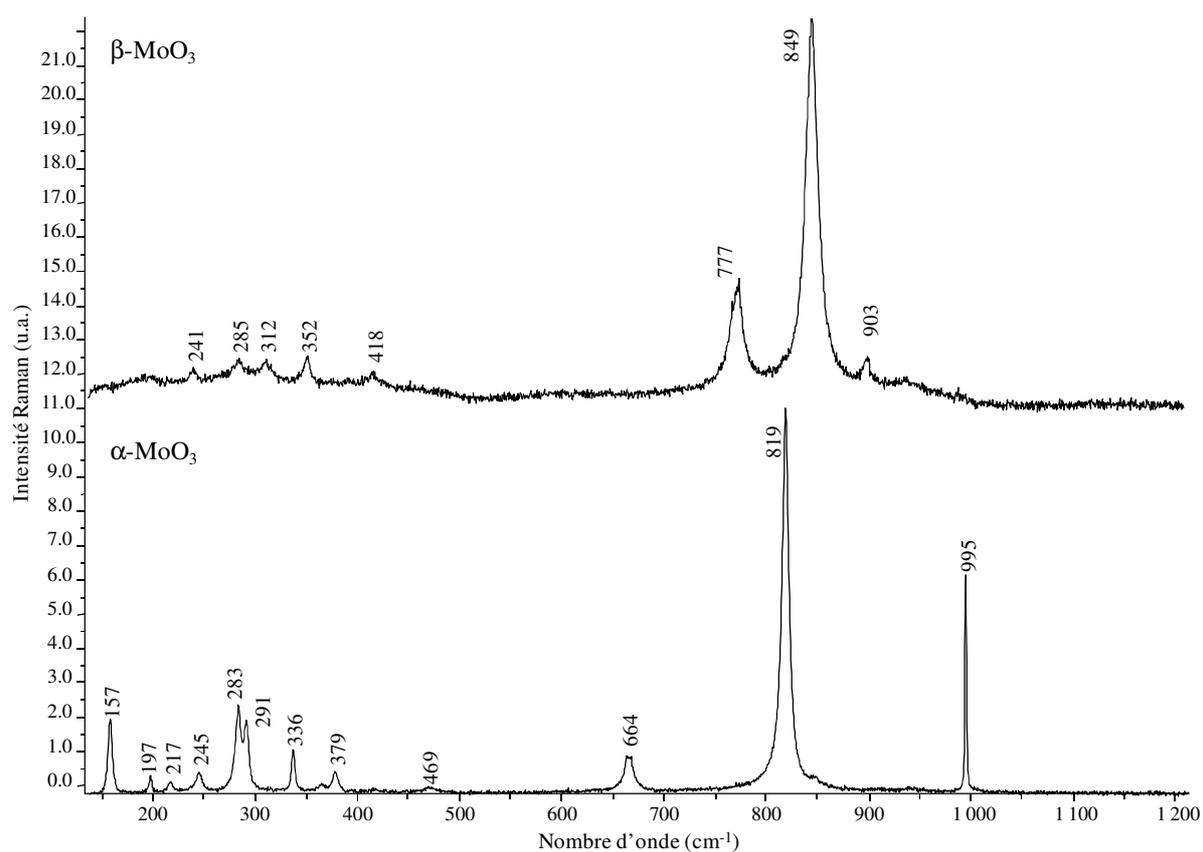
Les deux types de particules (lamelle et bille) présentent des spectres d'émission X identiques qui montrent la présence des éléments Mo et O. La Figure 5.5 montre un exemple représentatif de spectre d'émission X de particule individuelle d'aérosol.

*Figure 5.5 : Exemple de spectre d'émission X (MEBE-EDX) des particules collectées sur un filtre*



L'analyse par microspectrométrie Raman automatisée des filtres a permis d'acquérir un nombre important de spectres Raman représentatifs chacun de  $1 \mu\text{m}^3$  de matière de particules pour un grand nombre de particules. L'analyse numérique par la méthode MCR (*multivariate curve analysis*) de l'ensemble des spectres obtenus pour un filtre, typiquement 2500 spectres pour  $50 \times 50 \mu\text{m}$  d'échantillon a permis de résoudre 2 spectres Raman relatifs à des espèces pures et non à des mélanges pour tous les échantillons analysés. Les deux espèces chimiques correspondant aux spectres Raman sont facilement identifiées par leurs très grandes analogies en nombre d'onde et en intensité des différentes bandes des spectres caractéristiques de  $\alpha\text{-MoO}_3$  et  $\beta\text{-MoO}_3$ . Les spectres extraits des expériences GAEC sont présentés sur la Figure 5.6.

Figure 5.6 : Spectres de  $\alpha\text{-MoO}_3$  et  $\beta\text{-MoO}_3$  extraits lors de l'étude des particules collectées sur les filtres



La fiabilité de l'analyse est donnée par une bonne comparaison des spectres calculés pour des mélanges  $\alpha\text{-MoO}_3$   $\beta\text{-MoO}_3$  avec les spectres expérimentaux. Ceux-ci sont reproduits avec une erreur de l'ordre de 3% (RRSSQ) dans l'hypothèse de mélange des phases  $\alpha\text{-MoO}_3$

$\beta$ -MoO<sub>3</sub> (voir Chapitre 3). L'imagerie Raman montre que les cristaux lamellaires sont caractéristiques de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> alors que les billes sont caractéristiques de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>. Une analyse par diffraction des rayons X d'un filtre fortement chargé en particules obtenu après un temps de collecte long permet de vérifier que le solide pulvérulent déposé sur le filtre contient les phases cristallisées  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> et  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> en tenant compte de la sensibilité de l'ordre 5% de la technique de diffraction sur poudre. Il est à remarquer que malgré la présence de vapeur d'eau aucun hydrate MoO<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O n'est détecté sur les filtres après le balayage d'argon sec.

Les bandes Raman de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> observées dans les particules en lamelles sont indexées dans le Tableau 5.2 en utilisant les attributions de (Py, 1981).

Tableau 5.2 : Caractéristiques et attribution des bandes observées en diffusion Raman de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	Symétrie	Mode de vibration
995	F	A <sub>g</sub>	$\nu(O = Mo)$
819	TF	A <sub>g</sub>	$\nu(OMo_2)$
664	m	B <sub>2g</sub>	$\nu(OMo_3)$
469	f	A <sub>g</sub>	$\nu(OMo_3)$
379	f	B <sub>1g</sub>	$\delta(O = Mo)$
364	tf	A <sub>g</sub>	$\delta(O = Mo)$
336	m	B <sub>1g</sub>	$\delta(OMo_3)$
291	m	B <sub>3g</sub>	$\delta(O = Mo)$
283	m	B <sub>3g</sub>	$\delta(O = Mo)$
245	f	B <sub>3g</sub>	$\delta(OMo_2)$
217	f	A <sub>g</sub>	$\delta(OMo_2)$
197	f	B <sub>2g</sub>	$\delta(OMo_2)$
157	m	A <sub>g</sub>	$\delta(OMo_2)$
F (forte) TF (très forte) m (moyenne) f (faible) tf (très faible) $\nu$ (élongation) $\delta$ (déformation)			

Les bandes Raman de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> observées dans les particules en forme de billes sont attribuées par simple identification avec celles de (Py, 1981) relative à la phase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (Tableau 5.3).

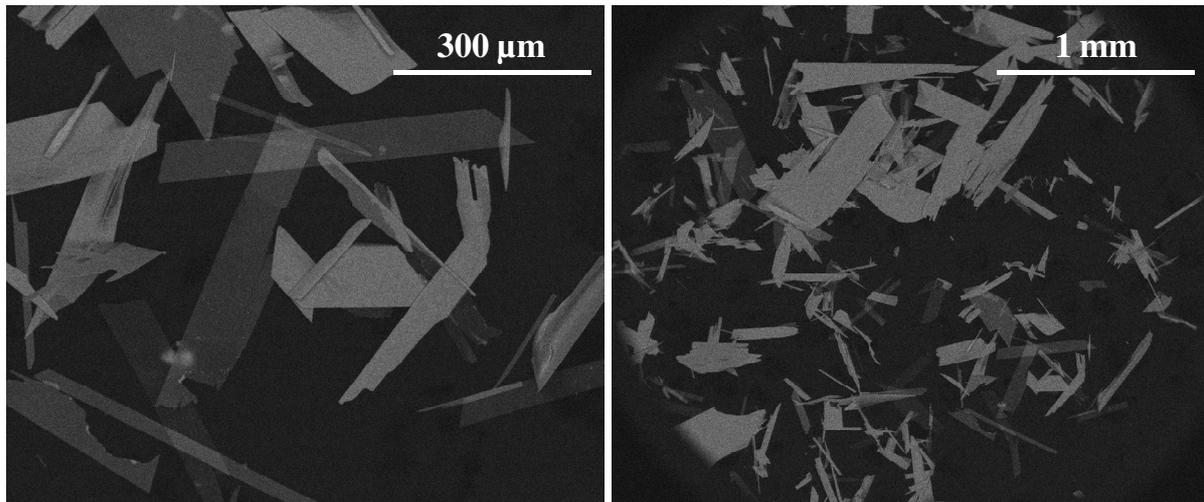
Tableau 5.3 : Caractéristiques et attribution des bandes observées en diffusion Raman de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	Mode de vibration
903	f	$\nu(O = Mo)$
849	TF	$\nu(OMo_2)$
777	m	$\nu(OMo_3)$
417	f	$\nu(OMo_3)$
352	f	$\delta(O = Mo)$
312	tf	$\delta(O = Mo)$
285	m	$\delta(OMo_3)$
241	m	$\delta(O = Mo)$

La formation de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> peut s'expliquer par la déshydratation de l'acide molybdique H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> qui se forme transitoirement par la réaction de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> avec la vapeur d'eau à haute température. Une température de 300°C est favorable à la formation de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> (Camacho-Lopez, 2004). La morphologie des particules sèches de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> en forme de bille possédant une taille moyenne de l'ordre du micromètre, implique un processus hydrothermal complexe de nucléation, d'agglomération et de séchage de nanoparticules conditionné par la thermodynamique et la cinétique qui aboutissent à la structuration du grain. Des morphologies analogues de particules sont observées lors de l'oxydation à haute température de fil de molybdène dans des atmosphères de mélange d'argon et d'oxygène. Dans un article récent, Ding et al. (Ding, 2006) ont montré qu'à partir de l'oxydation à haute température du molybdène métal il est possible de produire deux types de particules de MoO<sub>3</sub>, à savoir des cristaux lamellaires et des microbilles. La diffraction des RX indique que les particules lamellaires sont caractéristiques de la structure orthorhombique  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, alors que les microbilles sont caractéristiques de la structure monoclinique  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> (Ding, 2006). Il est probable que l'atmosphère vapeur d'eau argon soit un facteur déterminant pour l'obtention de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> et  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> stœchiométriques.

Pour chacun de ces essais, une 'corolle' composée de cristaux lamellaires a été observée dans le tube en alumine, pour une température de paroi de l'ordre de 900-1000°C, qui peut s'être formée par nucléation hétérogène des vapeurs de MoO<sub>3</sub> sur les parois du tube. Les particules analysées ont une taille comprise entre 200  $\mu$ m et 1 mm, comme le montrent les images obtenues par microscopie électronique à balayage, Figure 5.7. L'analyse de ces particules par microspectrométrie Raman indique qu'elles sont composées d' $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (Figure 5.6).

Figure 5.7: Images MEBE des particules détachées de la 'corolle' présente dans le tube en alumine vers 900-1000°C



La présence de cristaux lamellaires sur les filtres à 150°C, et composés de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, pourrait provenir de l'arrachage des particules de cette corolle. Les particules les plus grosses vont se déposer dans le tube sous l'action de la pesanteur, et les plus fines seront collectées en sortie, sur les filtres.

L'analyse des solutions des bulleurs placés en aval des filtres indique que la présence de Mo est en dessous du seuil de détection dans les solutions pendant toute l'expérience GAEC. La présence de Mo dans la phase gaz à 150°C, si elle existe, est donc très faible.

Afin de vérifier le vieillissement des particules par effet de condensation éventuelle d'eau sur les filtres contenant les particules de MoO<sub>3</sub>, de la poudre de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> est mise en suspension dans de l'eau distillée. Après agitation de la suspension, une partie de la solution surnageante est prélevée et séchée à l'air. Le résidu sec constitué de particules agglomérées de taille micrométrique est analysé par microspectrométrie Raman automatisée. Le traitement de l'ensemble des spectres par la méthode MCR met en évidence deux spectres indépendants attribués à des espèces chimiques pures. Les spectres expérimentaux caractéristiques chacun d'une surface de 1  $\mu\text{m}^2$  d'échantillon sont en général des spectres de mélange de 2 espèces dans des proportions variables. Une espèce est facilement identifiée par la similitude de son spectre Raman avec celui de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>. Le second spectre extrait (Figure 5.8) du calcul ne présente aucune similitude évidente avec les spectres Raman des autres phases de MoO<sub>3</sub> ni

avec les spectres des différentes phases des hydrates cristallisés  $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  avec  $x = 2 ; 1 ; 0,5$  et  $0,33$  reportées dans la littérature (Seguin, 1995; Liu, 2009; Liu, 2009).

Figure 5.8 : Spectre Raman attribué à  $(\text{MoO}_3, 3\text{H}_2\text{O})$  extrait de l'étude des résidus secs

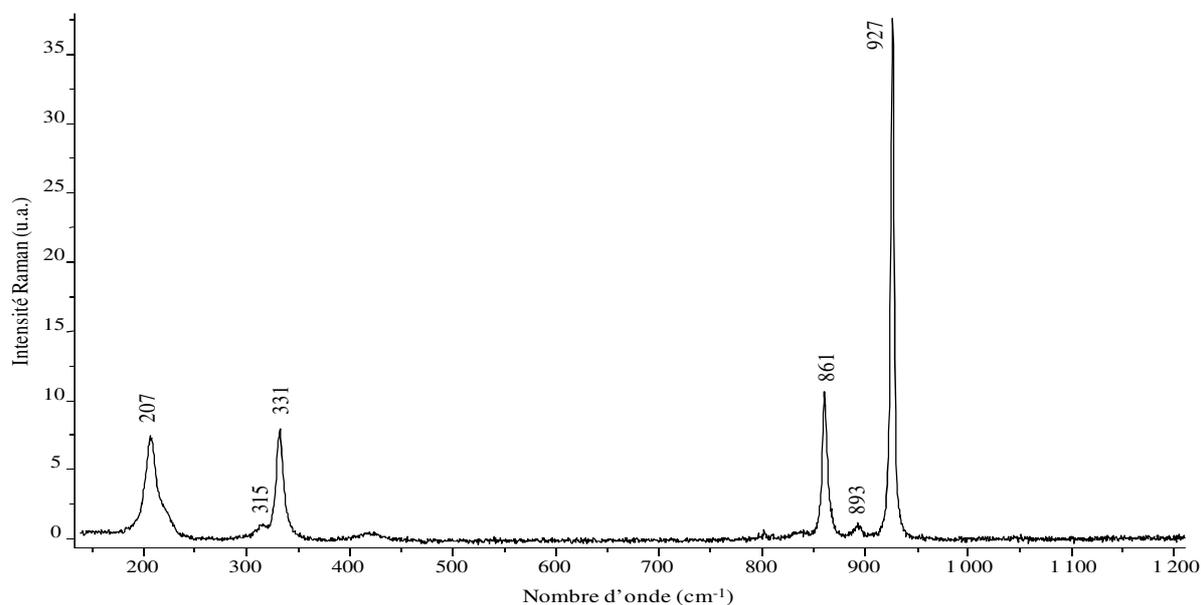


Tableau 5.4 : Caractéristiques et attribution des bandes observées en diffusion Raman de  $\text{MoO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité	Mode de vibration
3500-3000	large	$\nu(\text{O} - \text{H})$
1620	f	$\delta(\text{O} - \text{H})$
926	TF	$\nu(\text{O} = \text{Mo})$
893	tf	$\nu(\text{OMo}_2)$
861	m	$\nu(\text{OMo}_3)$
332	m	$\delta(\text{O} = \text{Mo})$
315	tf	$\delta(\text{O} = \text{Mo})$
207	m	$\delta(\text{OMo}_3)$

Parmi les différentes possibilités de structure de l'espèce détectée basées sur l'entité  $\text{MoO}_3$  coordonnée avec 1, 2 ou 3 molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  la meilleure concordance des nombres d'onde et de l'intensité des bandes du spectre est obtenue avec  $\text{MoO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$  (Oyerinde, 2008) (Tableau 5.4). Un spectre analogue à celui de l'espèce détectée est attribué à une phase amorphe de l'acide molybdique. L'acide molybdique hydraté est obtenu par acidification d'une solution de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  sur une résine.

### 1.2.3 Bilan de matière en Mo dans le banc GAEC

Le bilan matière en Mo à l'issue d'une expérience GAEC par récupération des dépôts dans les différentes parties du montage n'a pas été effectué. Par contre le bilan des quantités vaporisées de Mo, des quantités de Mo sous la forme d'aérosol à 150°C et de l'absence de Mo dans la phase gaz à 150°C permettent d'estimer la quantité de Mo déposé dans le montage en amont des filtres à environ 75% de la quantité vaporisée. Il est à signaler qu'il est possible que des interactions chimiques se produisent entre MoO<sub>3</sub> et l'alumine des parois du tube du four surtout à haute température. Il est bien connu en catalyse hétérogène que MoO<sub>3</sub> déposé sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduit à des polymolybdates (Mestl, 1998).

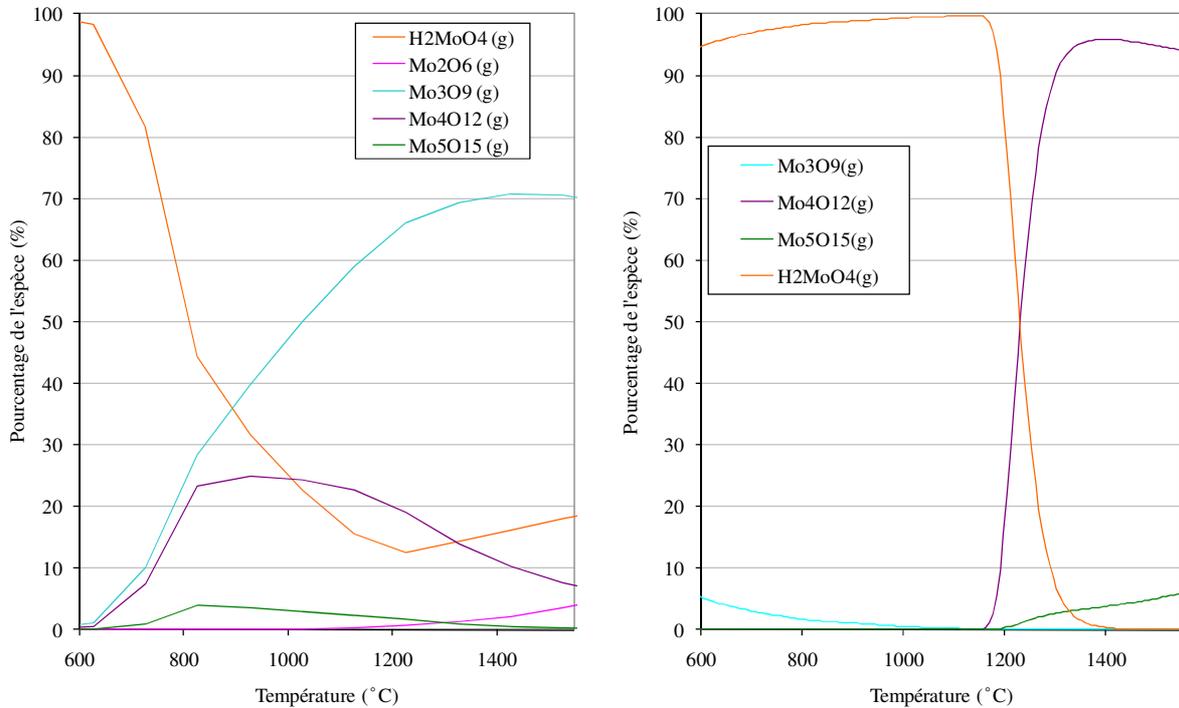
En résumé la vaporisation de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau et argon suivi de la condensation à 150°C conduit à environ 25% de particules d'aérosol de taille submicrométrique contenant  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> sous forme de lamelle et  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> sous forme de bille. Il est possible qu'en présence d'eau condensée un hydrate amorphe de type MoO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O se forme également.

## 2 **Modélisation de la chimie et du transport dans le banc GAEC**

### 2.1 *Equilibres chimiques de sublimation de MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau*

De la même manière que lors de l'étude de la vaporisation de CsI sous vapeur d'eau, nous avons procédé à des calculs à l'équilibre thermodynamique en phase gazeuse pour identifier les espèces majoritaires prédites pour le système Mo, O, H. La Figure 5.9 présente les pourcentages de chaque espèce dans le mélange gazeux en fonction de la température, obtenus à l'aide du code GEMINI2 (base de données BANK05) (Tableau A.1) et à l'aide du code SOPHAEROS (base de données MDB). On constate qu'à haute température (>1200°C), les espèces majoritaires sont des polymères de MoO<sub>3</sub> : Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub> pour GEMINI2 et Mo<sub>4</sub>O<sub>12</sub> pour SOPHAEROS. En dessous de 700°C, la phase gazeuse est composée principalement d'acide molybdique H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Entre 1200 et 700°C, les mélanges gazeux diffèrent notablement entre les deux codes, mais de manière globale, on observe une diminution plus ou moins rapide des polymères de MoO<sub>3</sub>, au profit de l'acide molybdique.

Figure 5.9 : Fraction molaire des espèces du système Mo, O, H présentes dans la phase gazeuse en fonction de la température, par la base de données GEMINI2 (a) et par la base de données SOPHAEROS (MDB)(b)



## 2.2 Modélisation de la chimie et du transport dans le banc GAEC des espèces du système {Mo, O, H} à l'aide du code SOPHAEROS

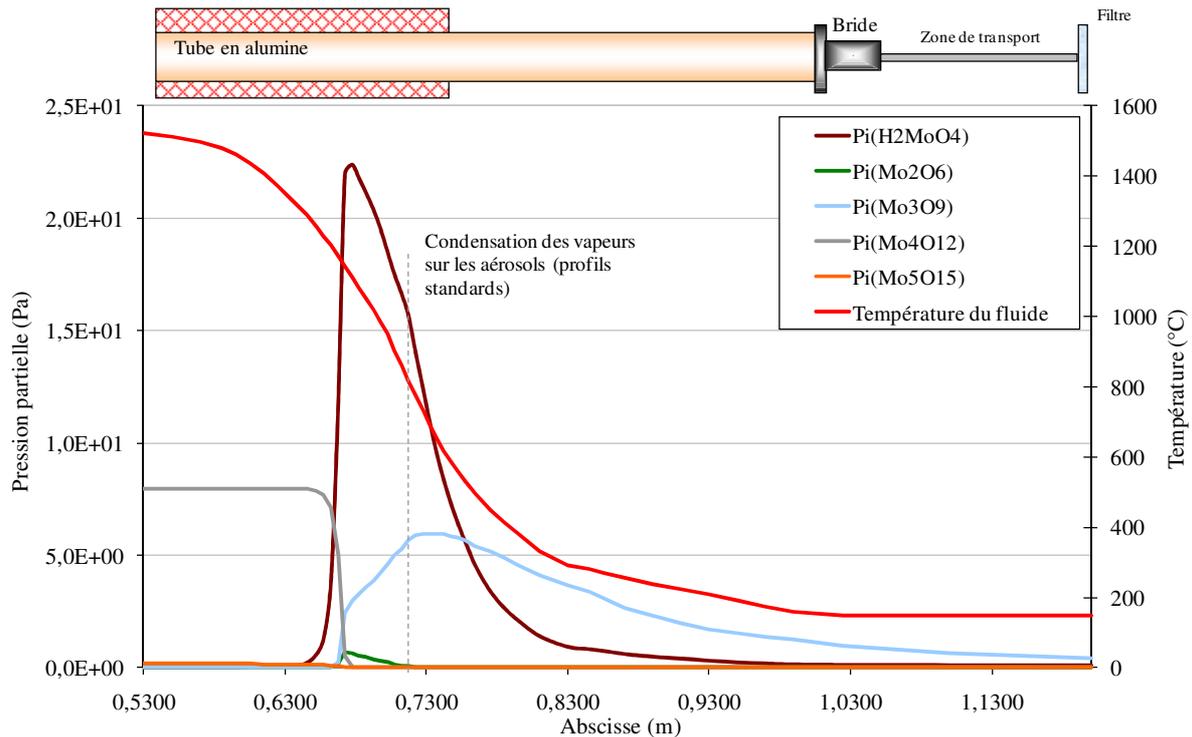
Le trioxyde de molybdène en phase gaz est introduit dans la simulation sous forme d'un débit massique de  $\text{MoO}_3$  (g),  $\dot{m}(\text{MoO}_3)$ , dont les valeurs pour les trois essais réalisés dans le banc GAEC sont présentées dans le Tableau 5.1. On présente dans le paragraphe suivant les résultats obtenus pour l'essai 1, qui est l'essai dont on a présenté les résultats expérimentaux précédemment. Il est à noter que les résultats des simulations sont similaires pour les deux autres essais.

### 2.2.1 Calcul standard

Un premier calcul a été réalisé à partir du jeu de données 'standard' défini dans le Chapitre 3. Le code prédit deux phases : la phase gazeuse et la phase condensée sur les parois. La première est présente dans la zone haute température, qui est principalement composée de  $\text{Mo}_4\text{O}_{12}$ , avec une faible fraction de  $\text{Mo}_5\text{O}_{15}$ , ce qui est en parfait accord avec les calculs à

l'équilibre thermodynamique présentés précédemment (Figure 5.9). Entre 1300 et 1200°C, sous atmosphère de vapeur d'eau, plusieurs transformations physicochimiques se produisent en phase gazeuse, conduisant à la diminution de la pression partielle en  $\text{Mo}_4\text{O}_{12}$ , et à la formation de nouveaux produits  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  gazeux (Figure 5.10).

Figure 5.10 : Evolution des pressions partielles des composés du système Mo, O, H composant la phase gazeuse

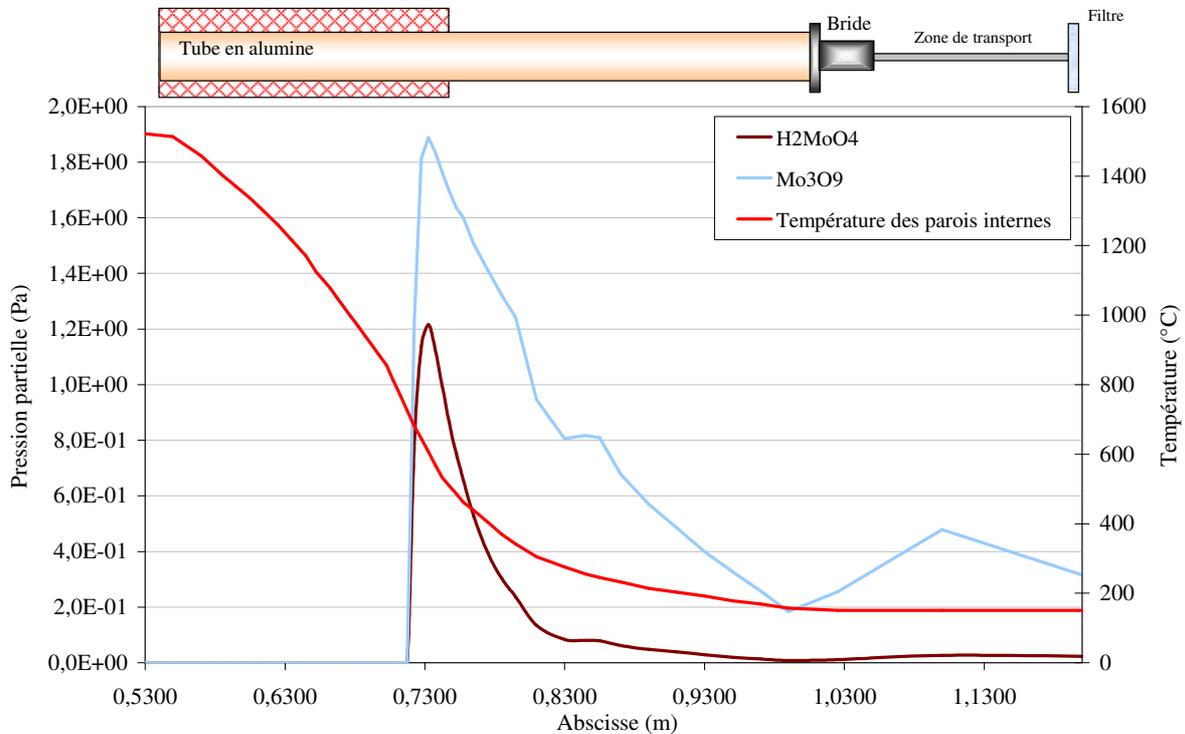


Pour une température de parois de l'ordre de 750°C (abscisse 0,73 m), les vapeurs de  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  deviennent sursaturées et se condensent sur les parois du tube (Figure 5.11).

Aucune formation d'aérosol n'est prédite, alors qu'elle est observée expérimentalement. Les paramètres qui gouvernent la formation des particules par nucléation homogène sont principalement le taux de saturation  $S_b$  de l'espèce, en fonction de la température du fluide  $T_f$ , et sa tension superficielle  $\sigma$  d'après l'équation générale du taux de nucléation  $\bar{J}$  (Chapitre 3). Bien que les vapeurs de  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  soient sursaturées à partir de 600°C, les aérosols ne se forment pas. On peut alors relier cette absence de nucléation à la tension superficielle des composés du molybdène qui est définie par défaut dans les paramètres du code comme étant égale à la tension de surface de l'oxyde d'uranium  $\text{UO}_2$ . Cette valeur est probablement

surestimée, ce qui limite la nucléation des vapeurs sursaturées de  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ .

Figure 5.11 : Evolution des concentrations en espèces condensées sur les parois du tube le long de la ligne GAEC



La formation d'aérosols des composés du molybdène peut également être initiée par des noyaux de condensation déjà présents dans le circuit. Nous avons donc effectué un nouveau calcul en simulant la présence dans le circuit de particules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , un composé non volatil aux températures considérées. Les résultats pour quatre quantités d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  initiales sont détaillés dans le paragraphe suivant.

### 2.2.2 Ajout de particules d'alumine

Le Tableau 5.5 présente les débits en alumine injectés pour les calculs effectués ainsi que les résultats obtenus concernant les quantités en aérosols dans la phase en suspension et leur diamètre géométrique moyen associé en sortie de tube. Ces résultats montrent que, plus la quantité d'aérosols d'alumine est importante, plus la concentration de  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  condensés sur les aérosols en sortie de tube est grande. Par exemple, la concentration en aérosols de  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  dans le dernier volume (V50) évolue avec un facteur de l'ordre de 100, entre les calculs  $\text{Al}_2\text{O}_3\_1$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\_4$ .

Tableau 5.5 : Résultats des concentrations en  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  dans la phase aérosols en suspension dans le dernier volume du tube et diamètre géométrique moyen associé en fonction de la quantité initiale en aérosols d' $\text{Al}_2\text{O}_3$

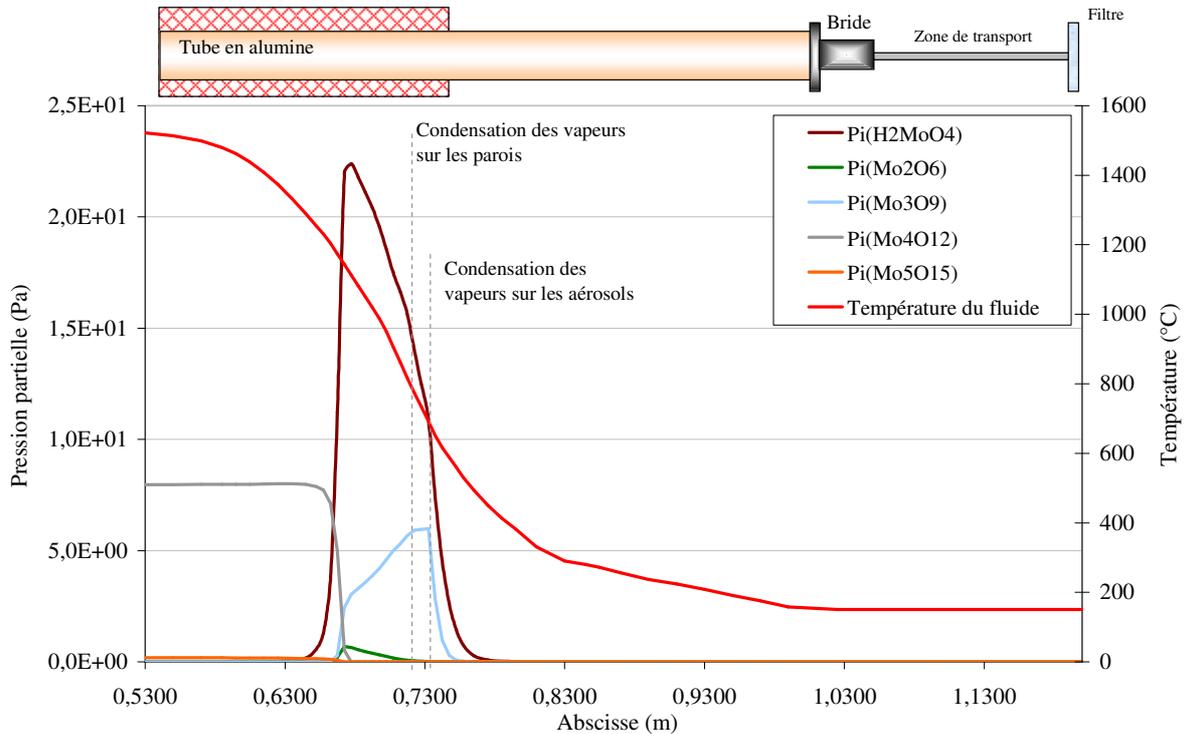
	$\text{Al}_2\text{O}_3\_1$	$\text{Al}_2\text{O}_3\_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3\_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3\_4$
$\dot{m}(\text{MoO}_3)$ (kg/s)	$3,94.10^{-08}$			
$\dot{m}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (kg/s)	$3,94.10^{-11}$	$3,94.10^{-10}$	$3,94.10^{-09}$	$3,94.10^{-08}$
$m(\text{Mo}_3\text{O}_9)$ aérosols en suspension V50 (kg)	$3,20.10^{-11}$	$2,26.10^{-10}$	$6,42.10^{-10}$	$1,22.10^{-9}$
$m(\text{H}_2\text{MoO}_4)$ aérosols en suspension V50 (kg)	$4,87.10^{-12}$	$6,87.10^{-11}$	$5,56.10^{-10}$	$9,83.10^{-10}$
Masse totale des vapeurs de $\text{Mo}_3\text{O}_9$ condensées sur les parois (kg)	$2,19.10^{-5}$	$1,28.10^{-5}$	$4,72.10^{-6}$	$2,91.10^{-6}$
Masse totale des vapeurs de $\text{H}_2\text{MoO}_4$ condensées sur les parois (kg)	$5,94.10^{-6}$	$5,42.10^{-6}$	$3,69.10^{-6}$	$2,42.10^{-6}$

Les transformations physicochimiques en phase gazeuse et les évolutions des pressions partielles des composés du système Mo, O, H ne sont pas modifiées jusqu'à condensation des vapeurs sur les parois, soit pour une température de parois internes de l'ordre de  $750^\circ\text{C}$ . La proportion de phase condensée sur les parois diminue avec l'augmentation de la quantité d'aérosols d'alumine présents dans le tube en faveur de la condensation des vapeurs résiduelles sur les particules d'alumine. Les évolutions des concentrations de  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et de  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  condensés sur les parois du tube en fonction de la quantité d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  initiale sont présentées en Annexe (Figure A.2 et Figure A.3, respectivement). De même, les évolutions des concentrations de  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et de  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  dans la phase aérosols en suspension en fonction de la quantité d'aérosols d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont présentées en Annexe (Figure A.4 et Figure A.5, respectivement). Ces observations peuvent s'expliquer par les différences de dimensions des surfaces disponibles à la condensation des vapeurs, d'une part sur les parois, et d'autre part sur les aérosols d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Lorsque la quantité d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est faible, la surface développée par les aérosols est équivalente à celle des surfaces des parois, i.e. de l'ordre de  $10^{-4}$  m<sup>2</sup>. Les vapeurs se condensent sur les aérosols mais aussi sur les parois jusqu'en sortie du tube. Par contre, le rapport entre les deux surfaces est de l'ordre de  $10^3$  lorsque le débit massique en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  initial et celui de  $\text{MoO}_3$  sont égaux. Dans ce cas, les vapeurs se condensent préférentiellement sur les aérosols, augmentant ainsi la quantité d'aérosols de  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et de  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  en sortie de ligne (Figure A.3 et Figure A.4, respectivement).

La Figure 5.12 présente les évolutions des pressions partielles des espèces composant la phase

gazeuse pour le calcul où  $\dot{m}(Al_2O_3) = \dot{m}(MoO_3)$ . On remarque qu'à la sortie du circuit, la phase gazeuse n'est plus prédite, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux.

Figure 5.12 : Evolution des pressions partielles des espèces chimiques du système Mo, O, H le long du circuit, cas où  $\dot{m}(Al_2O_3) = \dot{m}(MoO_3)$



On remarque que les pressions partielles des vapeurs de Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub> et de H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> diminuent une première fois lorsque celles-ci se condensent sur les parois du tube, puis elles diminuent une nouvelle fois lorsque ces vapeurs se condensent sur les aérosols, jusqu'à être nulles.

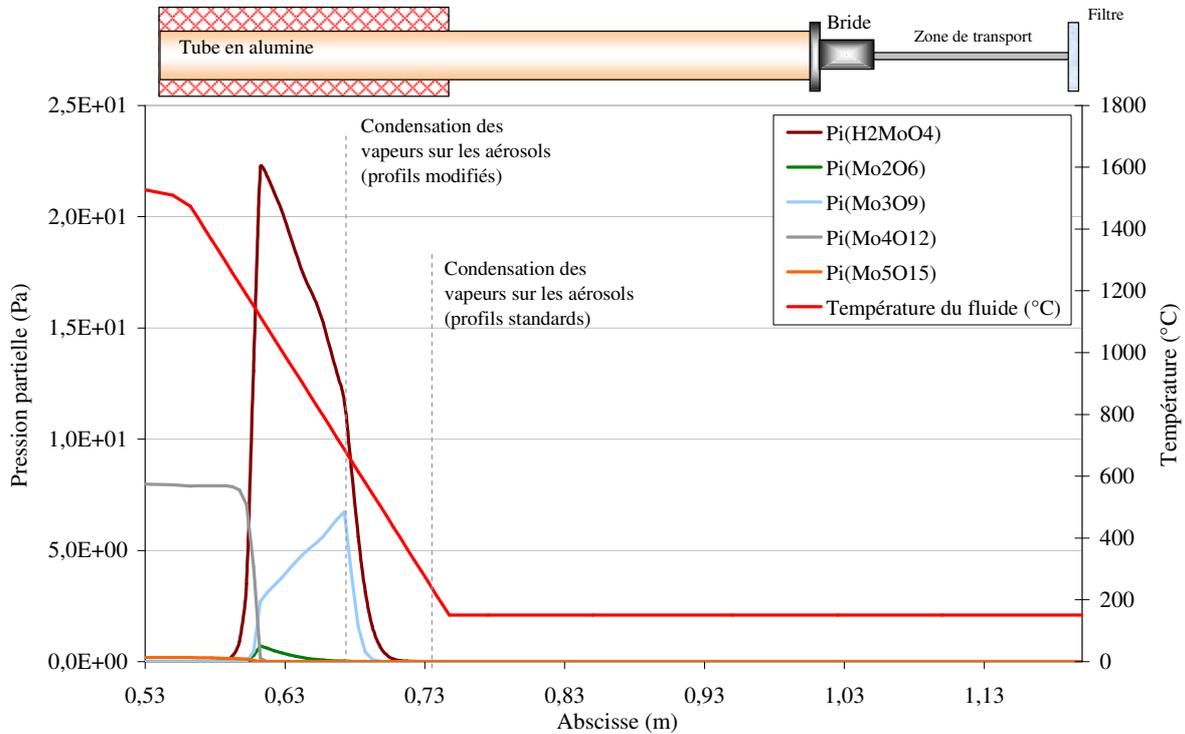
### 2.2.3 Modification du profil de température du fluide

Les profils de température, fluide et parois, choisis pour ce calcul sont présentés dans le Chapitre 4 (Figure 4.20). Pour initier la formation des aérosols d'oxydes de molybdène, des particules d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont également introduites dans le calcul, telles que  $\dot{m}(Al_2O_3) = \dot{m}(MoO_3)$ .

Les réactions chimiques ayant lieu en phase gazeuse ainsi que les principaux phénomènes de condensation, sur les parois et sur les aérosols, sont identiques à ceux présentés dans le paragraphe précédent (§ 2.2.2). Les résultats obtenus pour ce calcul montrent un déplacement en amont du tube des phénomènes décrits précédemment. La Figure 5.13 présente les

évolutions des pressions partielles des oxydes de molybdène composant la phase gazeuse conditionnées par les étapes de condensation sur les parois et sur les aérosols.

Figure 5.13 : Evolution des pressions partielles des espèces du système Mo, O, H le long de la ligne GAEC



Les vapeurs de  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  se condensent sur les parois sur une zone réduite (de l'abscisse 0,67 à 0,68 m), et donc les masses totales calculées sont plus faibles (Tableau 5.6).

Tableau 5.6 : Résultats des concentrations en  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  dans la phase aérosols en suspension dans le dernier volume du tube et diamètre géométrique moyen associé en fonction du profil de température, pour  $\dot{m}(\text{Al}_2\text{O}_3) = \dot{m}(\text{MoO}_3)$

	Standard ( $\text{Al}_2\text{O}_3_{-4}$ )	Profils modifiés
$\dot{m}(\text{MoO}_3)$ (kg/s)	$3,94 \cdot 10^{-8}$	
$\dot{m}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (kg/s)	$3,94 \cdot 10^{-8}$	
$m(\text{Mo}_3\text{O}_9)$ aérosols en suspension V50 (kg)	$1,22 \cdot 10^{-09}$	$1,40 \cdot 10^{-09}$
$m(\text{H}_2\text{MoO}_4)$ aérosols en suspension V50 (kg)	$9,83 \cdot 10^{-10}$	$8,88 \cdot 10^{-10}$
Masse totale des vapeurs de $\text{Mo}_3\text{O}_9$ condensées sur les parois (kg)	$2,91 \cdot 10^{-6}$	$9,57 \cdot 10^{-7}$
Masse totale des vapeurs de $\text{H}_2\text{MoO}_4$ condensées sur les parois (kg)	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$5,50 \cdot 10^{-7}$

Par contre, nous n’observons pas d’évolution notable de la masse d’aérosols en suspension dans le dernier volume (V50). Ceci peut s’expliquer par le dépôt des particules par sédimentation sur une zone du tube plus étendue (6 cm de plus).

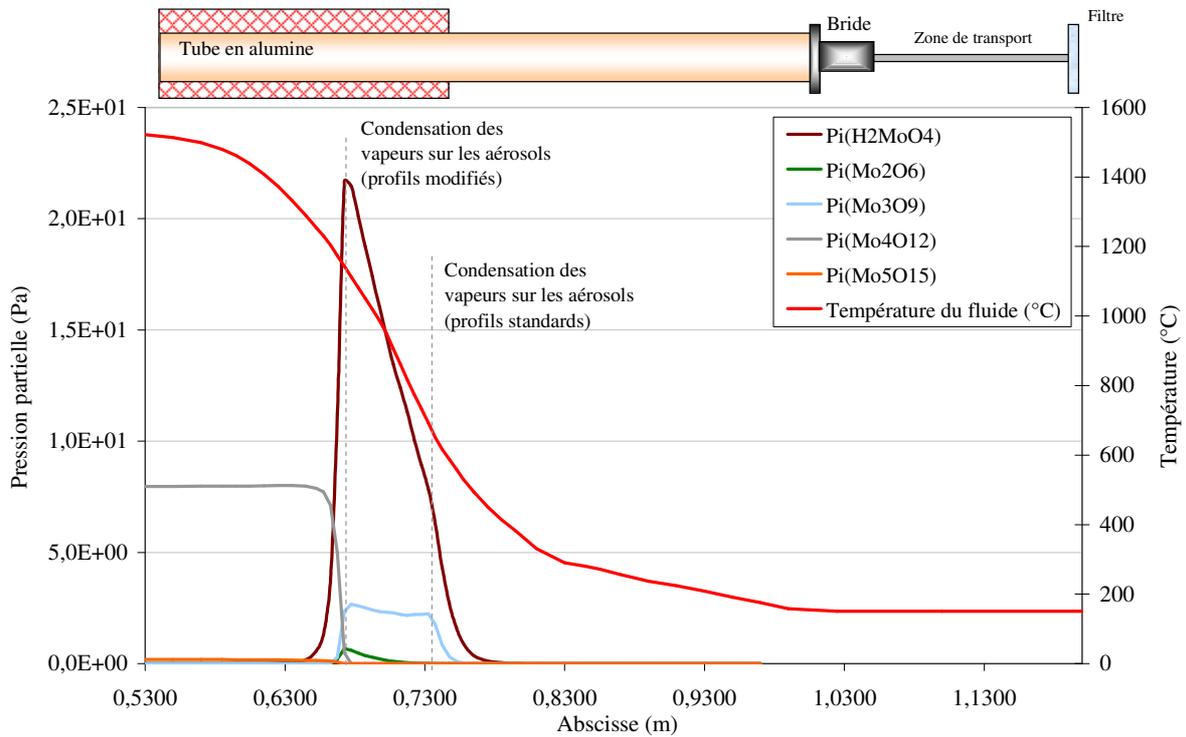
#### 2.2.4 Modification du profil de température des parois internes

Pour ce dernier calcul de sensibilité, le nouveau profil des températures des parois choisi est le même que celui présenté pour l’étude de CsI (Chapitre 4, Figure 4.21). Des aérosols d’alumine ont été introduits dans le calcul, tels que  $\dot{m}(Al_2O_3) = \dot{m}(MoO_3)$ . Comme observé pour le calcul précédent, la modification du profil des températures internes entraîne la condensation prématurée des vapeurs de  $Mo_3O_9$  et  $H_2MoO_4$  sur les parois, conduisant à une première diminution de la pression partielle des vapeurs au niveau de l’abscisse 0,67 m (Figure 5.14). Par contre, la température du fluide n’étant pas modifiée, les vapeurs ne se condensent sur les particules présentes qu’au niveau de l’abscisse 0,74 m. La zone de condensation des vapeurs sur les parois est plus étendue que dans le cas du calcul utilisant des profils de température standards, et la quantité de vapeurs condensée va donc être plus importante, conduisant à une quantité de  $Mo_3O_9$  et de  $H_2MoO_4$  condensés sur les aérosols plus faible en sortie de ligne (Tableau 5.7).

*Tableau 5.7 : Résultats des concentrations en  $Mo_3O_9$  et  $H_2MoO_4$  dans la phase aérosols en suspension dans le dernier volume du tube et diamètre géométrique moyen associé en fonction du profil de température des parois internes, pour  $\dot{m}(Al_2O_3) = \dot{m}(MoO_3)$*

	Standard ( $Al_2O_{3-4}$ )	Profils modifiés
$\dot{m}(MoO_3)$ (kg/s)	$3,9419 \cdot 10^{-8}$	
$\dot{m}(Al_2O_3)$ (kg/s)	$3,9419 \cdot 10^{-8}$	
m( $Mo_3O_9$ ) aérosols en suspension V50 (kg)	$1,22 \cdot 10^{-09}$	$3,82 \cdot 10^{-10}$
m( $H_2MoO_4$ ) aérosols en suspension V50 (kg)	$9,83 \cdot 10^{-10}$	$4,76 \cdot 10^{-10}$
Masse totale des vapeurs de $Mo_3O_9$ condensées sur les parois (kg)	$2,91 \cdot 10^{-6}$	$5,50 \cdot 10^{-6}$
Masse totale des vapeurs de $H_2MoO_4$ condensées sur les parois (kg)	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$

Figure 5.14 : Evolution des pressions partielles des oxydes de molybdène avec modification du profil de température des parois internes



### 3 Conclusions

Les essais de sublimation de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  sous vapeur d'eau dans le banc GAEC conduisent à la présence de particules submicroniques sphériques et lamellaires en sortie de ligne à  $150^\circ\text{C}$ . L'analyse par microspectrométrie Raman révèle que les particules sont composées de  $\text{MoO}_3$  sous sa forme orthorhombique initiale  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  ainsi que sous sa forme monoclinique  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ . La formation de cette dernière pourrait s'expliquer par la déshydratation de l'acide molybdique  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  comme cela a déjà été observé lors de travaux antérieurs.

Les résultats obtenus lors de la modélisation par le code de calcul SOPHAEROS montrent que les aérosols formés dans le calcul et présents à  $150^\circ\text{C}$  en sortie du banc sont composés de  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ . La formation de ces aérosols par le code SOPHAEROS a nécessité la présence de germes (aérosols d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Les vapeurs de  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  se condensent sur ces particules formant des aérosols par nucléation hétérogène. Cette anomalie est liée à l'approximation faite pour la tension de surface des composés du molybdène, qui est prise comme étant égale à celle de l' $\text{UO}_2$ . Or, la nucléation homogène des vapeurs d' $\text{UO}_2$  se

produit à haute température, hors des niveaux de température rencontrés dans GAEC. Les aérosols de  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  ne peuvent donc pas se former par nucléation homogène dans les conditions thermiques du banc GAEC.

Chapitre 6 : Co-sublimation de  $\text{MoO}_3$   
et de CsI sous vapeur d'eau –  
Mélanges excédentaires en  $\text{MoO}_3$

---



Ce sixième chapitre est consacré à l'étude de mélanges  $\text{MoO}_3$ -CsI dans le banc GAEC, avec un excédent de  $\text{MoO}_3$ . Dans le Chapitre 4 sur la vaporisation de CsI sous vapeur d'eau, une quantité d'iode négligeable a été détectée en phase gazeuse à la sortie du dispositif. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'influence des composés du molybdène sur la formation d'iode volatil.

Dans une première partie, les résultats obtenus lors des essais sont présentés. Dans un second paragraphe, on analyse les résultats des simulations effectuées avec le logiciel SOPHAEROS. Une discussion sur les résultats expérimentaux et les résultats des simulations vient clore le chapitre.

## 1 Approche expérimentale

### 1.1 Co-sublimation de CsI et de $\text{MoO}_3$ sous vapeur d'eau dans GAEC

Trois essais de sublimation simultanée de CsI et de  $\text{MoO}_3$  ont été réalisés dans le montage GAEC dans des conditions expérimentales analogues à celles utilisées pour la sublimation de CsI seul et de  $\text{MoO}_3$  seul (voir chapitres 4 et 5).

La Figure 6.1 présente les positionnements des creusets dans le four pendant les expériences de vaporisation simultanée. L'introduction de  $\text{MoO}_3$  et de CsI vapeur dans le mélange vapeur d'eau/argon est déclenchée par la mise en température simultanée des creusets de  $\text{MoO}_3$  et de CsI respectivement aux abscisses 0,335 (778°C) et 0,330 m (745°C).

Les vapeurs de  $\text{MoO}_3$  et de CsI sont entraînées par le débit gazeux dans la partie haute température (1527 °C) du four pendant environ 120 minutes. Les concentrations attendues de  $\text{MoO}_3$  et de CsI vaporisées dans ces conditions sont respectivement de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-6}$  et  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l.

Les différences de masse des creusets avant et après vaporisation donnent les quantités de  $\text{MoO}_3$  et de CsI effectivement vaporisés pour les différents essais. Ces quantités permettent d'estimer les concentrations réelles en phase gaz de  $\text{MoO}_3$  et de CsI. Les débits massiques en  $\text{MoO}_3$  et CsI vaporisés, ainsi que les concentrations calculées à 1527°C obtenus pour les trois essais sont présentés dans le Tableau 6.1. Dans ce tableau figurent également les ratios molaires élémentaires Mo/Cs calculés à partir des concentrations en Mo et en Cs évaluées à 1527°C.

Figure 6.1 : Positionnement des creusets de  $\text{MoO}_3$  et de  $\text{CsI}$  avant (a) et après (b) le déplacement du berceau

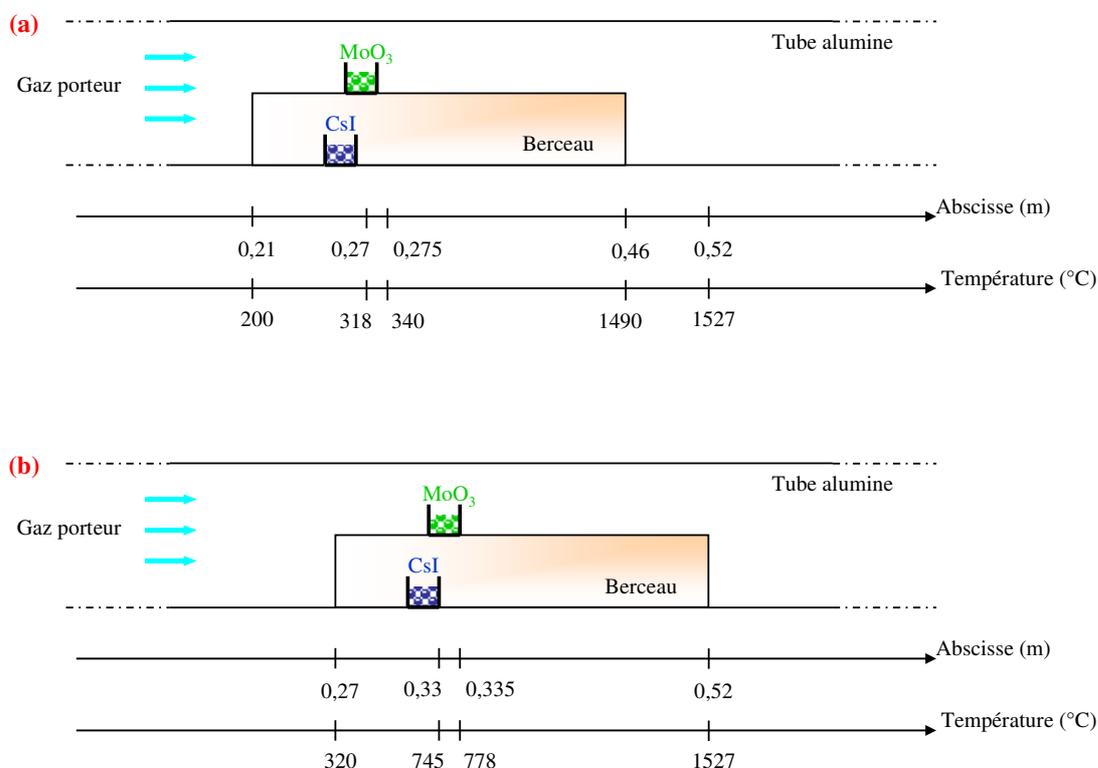


Tableau 6.1 : Débits massiques et concentrations à  $1527^\circ\text{C}$  de  $\text{MoO}_3$  et de  $\text{CsI}$ , ainsi que le rapport molaire élémentaire  $\text{Mo/Cs}$

	Essai 1		Essai 2		Essai 3	
	CsI	$\text{MoO}_3$	CsI	$\text{MoO}_3$	CsI	$\text{MoO}_3$
Masse vaporisée (g)	0,1017	0,3271	0,1936	0,3617	0,2091	0,5772
Débit molaire (mol/s)	$7,6697 \cdot 10^{-8}$	$4,454 \cdot 10^{-7}$	$9,7719 \cdot 10^{-8}$	$3,2963 \cdot 10^{-7}$	$1,0638 \cdot 10^{-7}$	$5,302 \cdot 10^{-7}$
Concentration ( $\cdot 10^{-6}$ mol/l)	$0,68 \pm 0,05$	$3,95 \pm 0,13$	$0,87 \pm 0,06$	$2,93 \pm 0,10$	$0,94 \pm 0,02$	$4,70 \pm 0,23$
Rapport $\text{Mo/Cs}$	5,8		3,4		5	

Malgré tout le soin apporté aux manipulations, on observe sur le Tableau 6.1 une certaine dispersion des concentrations dans les différents essais entre concentrations attendues et concentrations réelles. Cette divergence peut s'expliquer par l'incertitude de positionnement du berceau et l'écart important de température dans le tube existant entre deux positions (voir Chapitre 5).

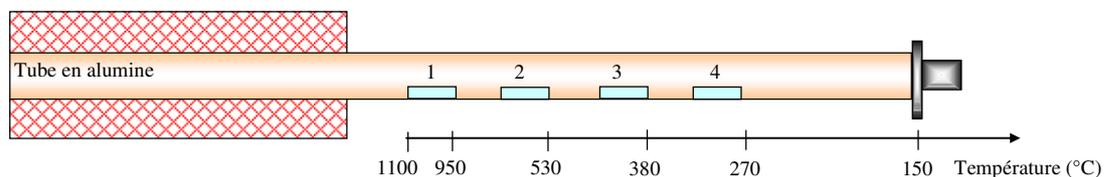
## 1.2 Condensation des espèces du système I, Cs, Mo, O, H entre 1100 et 150°C sous vapeur d'eau

On décrit dans les paragraphes suivants les résultats concernant la condensation des espèces du système I, Cs, Mo, O, H le long du banc GAEC, soit de la sortie du four haute température aux pièges filtres et bulleurs placés en sortie des différentes lignes.

### 1.2.1 Analyse des dépôts collectés sur les lamelles de quartz

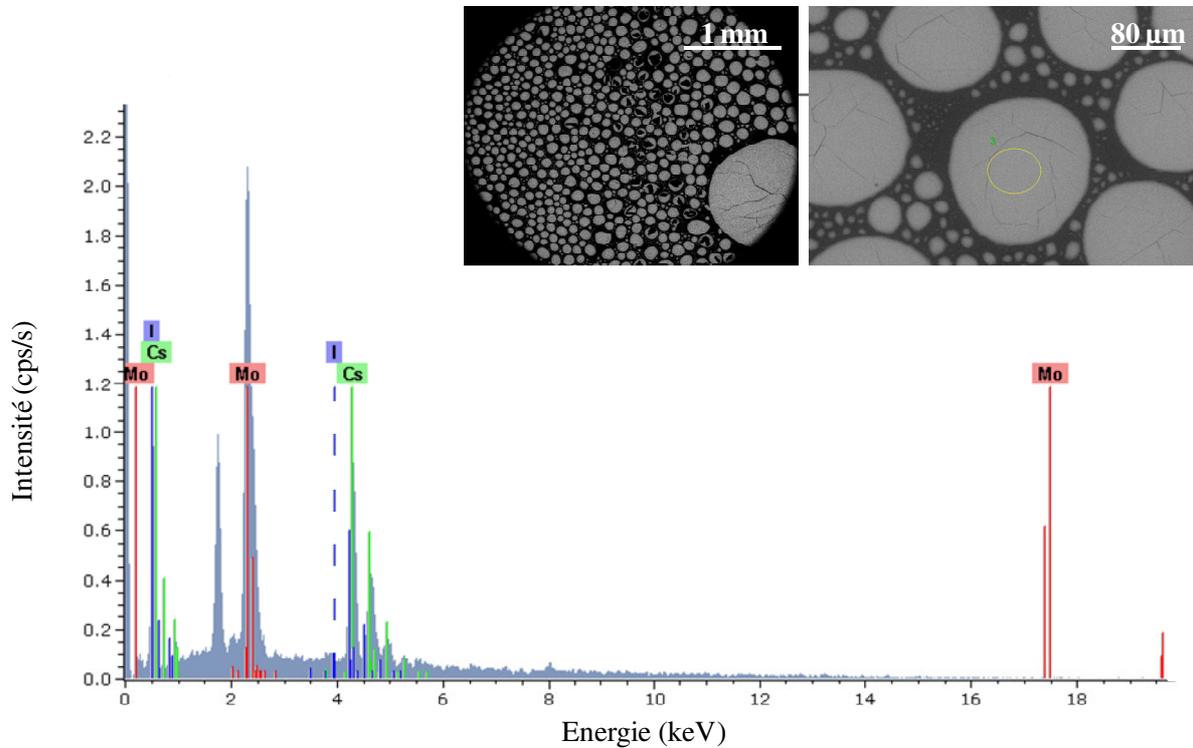
Des échantillons de dépôts de phases condensées ont été collectés pour l'essai 2 sur des lamelles de silice placées en aval du four à différentes abscisses correspondant à des températures comprises entre 1100 et 270°C, représentées sur la Figure 6.2. Les lames utilisées sont en silice (Vitreosil 077) de 2,6 cm de long et 0,7 cm de large. Leur positionnement dans le tube est supposé ne pas perturber l'écoulement des gaz. Les lames sont extraites du four après refroidissement sous argon sec, puis caractérisées par microscopie optique et électronique (MEBE) et analysées par microspectrométrie Raman et microsonde électronique (MEBE-EDX).

Figure 6.2 : Positionnement et température des lamelles de quartz en aval du four dans le tube en alumine



Les observations réalisées en microscopie électronique montrent des dépôts sur la lame 1 à une abscisse correspondant approximativement à 1000°C dans le tube. A des températures supérieures à 1000°C, aucun condensat n'est observé sur la lame 1. La morphologie des dépôts sur la lame 1 montrent des formes circulaires d'environ 80  $\mu\text{m}$  séparées par des formes circulaires plus petites de diamètre inférieur à 20  $\mu\text{m}$  (Figure 6.3).

Figure 6.3 : Images de microscopie électronique (MEBE) représentatives des premiers condensats observés sur la lame 1 pour une température de dépôt de 1000°C et un spectre d'émissions X caractéristique de l'échantillon



A un plus fort grossissement, les formes circulaires apparaissent constituées d'une multitude de particules inférieures au micron. Cette morphologie s'apparente à des résidus du séchage de gouttelettes déposées sur la plaque lors du refroidissement du banc. L'analyse élémentaire locale par MEBE-EDX en plusieurs points suivant le profil décroissant de température, des premiers condensats révèle la présence de Mo (~55%) et de césium (~45 %) avec une très faible teneur en I (< 2%). Mis à part le silicium du support, aucun autre élément n'est détecté pour des positions sur la lame correspondant à des températures de dépôt supérieures à 1000°C. Les spectres Raman enregistrés en divers points de la lame suivant le profil de température, révèlent la présence quasi exclusive de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  dans les premiers condensats (Figure 6.4). L'espèce est identifiée par son analogie en nombres d'ondes et intensités relatives des bandes avec le spectre publié par Hoekstra (Hoekstra, 1973)

Figure 6.4: Spectre Raman de  $Cs_2Mo_2O_7$  caractéristique des premiers condensats pour une température de dépôt de  $1000^\circ C$

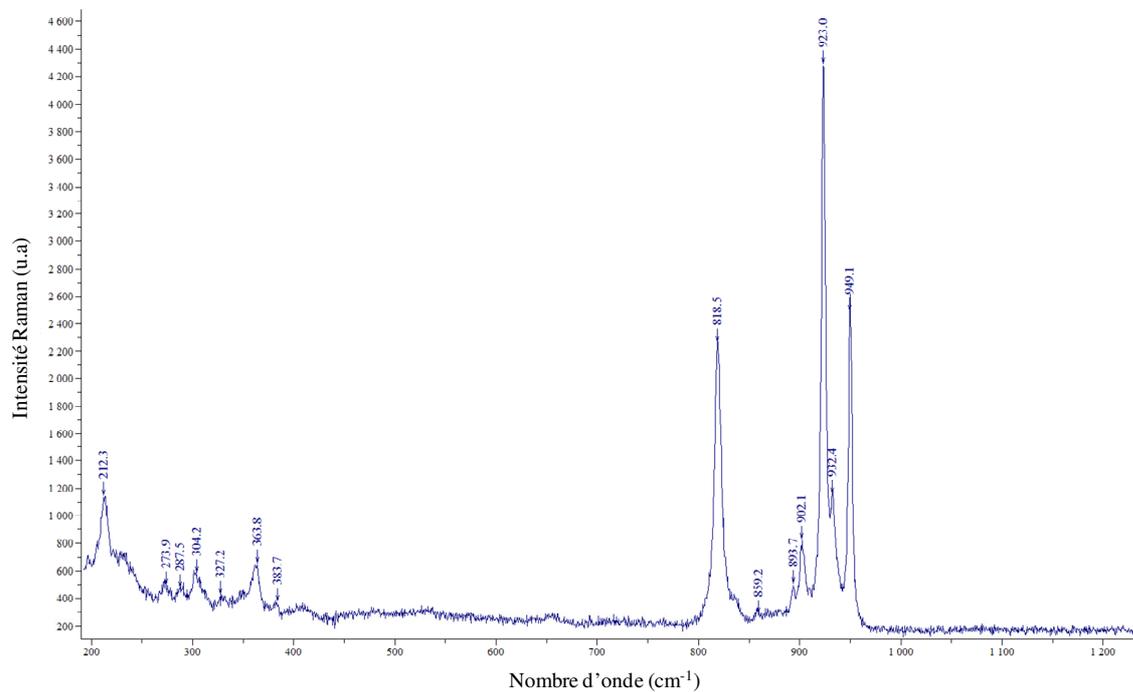


Figure 6.5: Image MEBE caractéristique d'un condensat obtenu pour une température de l'ordre de  $950^\circ C$  et spectres X de diverses zones représentatives des dépôts observés

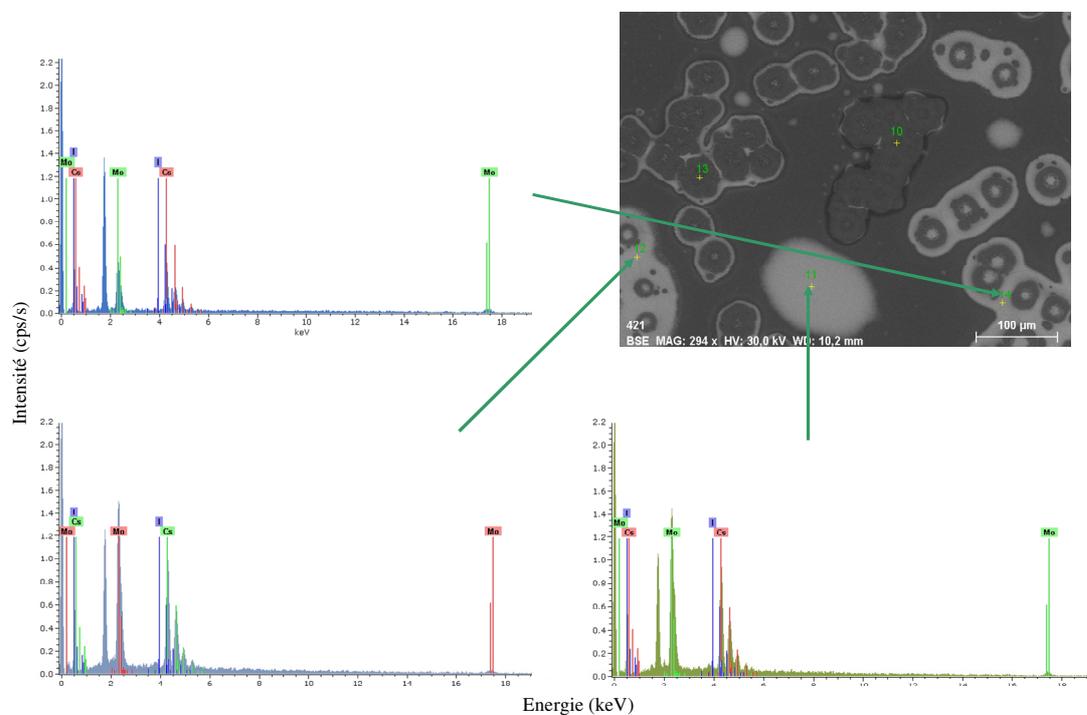
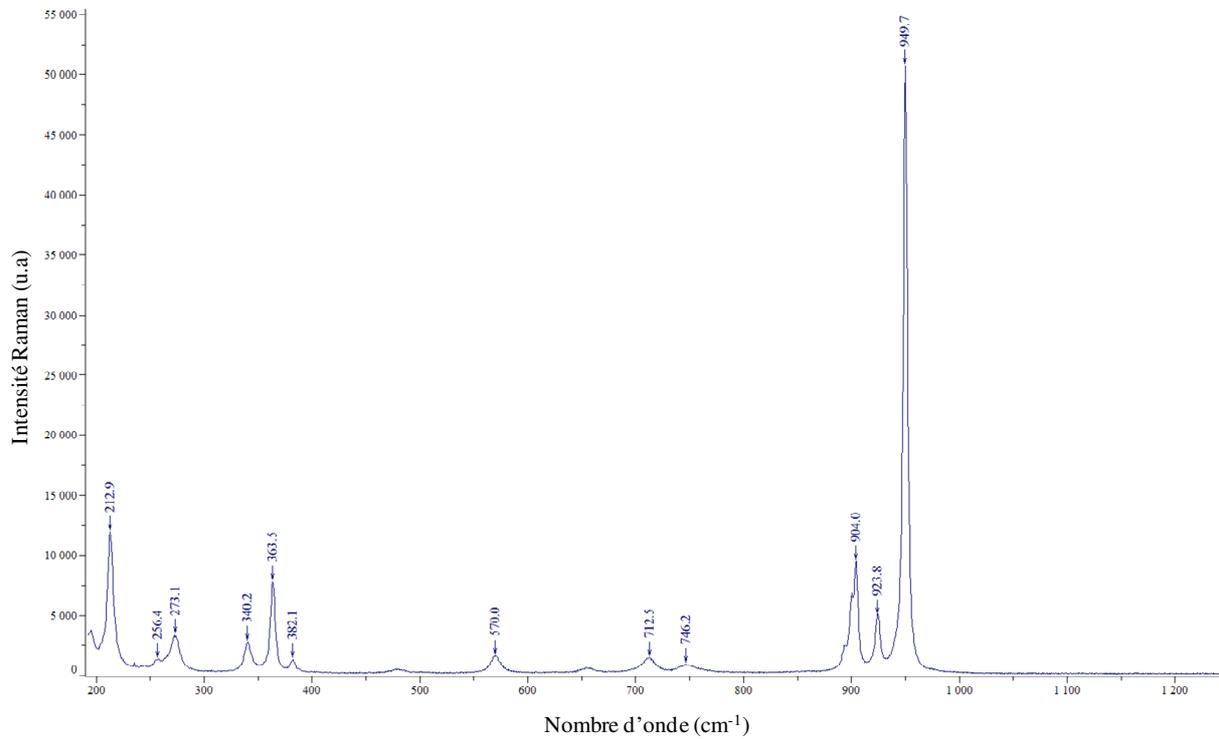


Figure 6.6: Spectre Raman de  $Cs_2Mo_3O_{10}$ , caractéristique d'un condensat pour une température de dépôt de l'ordre de  $950^\circ C$

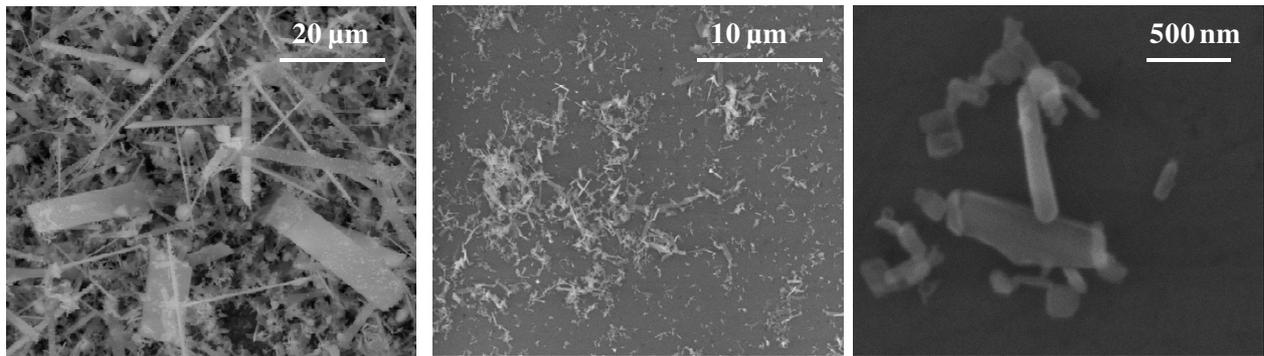


Sur cette même lame 1, pour des températures de dépôt aux environs de  $950^\circ C$ , la microscopie électronique permet de mettre en évidence une agglomération de gouttelettes entre elles. Les spectres d'émission X (EDX) sont caractéristiques de la présence dans les condensats de Mo et Cs alors que la teneur en I est très faible (Figure 6.5).

Cette zone est caractérisée par des spectres Raman représentatifs majoritairement de  $Cs_2Mo_3O_{10}$  (Hoekstra, 1973), dont un spectre Raman typique est présenté Figure 6.6.

Sur les trois lames 2, 3, 4 correspondant à des températures de dépôts comprises entre 700 et  $270^\circ C$ , l'observation au MEBE met en évidence un changement de la morphologie des dépôts par rapport à ceux observés sur la lame 1. On remarque majoritairement sur la lame 2 des formes parallélépipédiques dont la plus grande dimension peut atteindre  $20\ \mu m$  (Figure 6.7). Ces formes géométriques apparaissent représentatives de cristaux allongés en forme de tige.

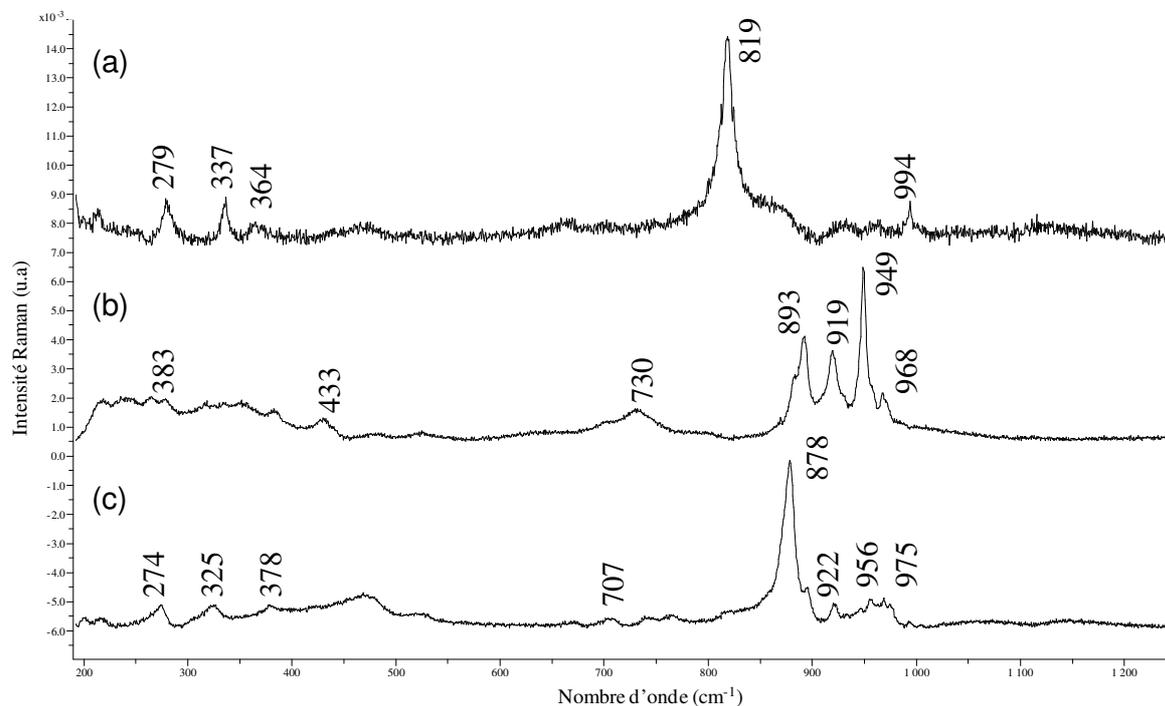
Figure 6.7: Images de microscopie électronique MEBE typiques des dépôts à 700, 600 et 300°C sur les lamelles 2, 3 et 4 (de gauche à droite)



On retrouve ces formes géométriques également sur les lames 3 et 4 mais avec des dimensions plus réduites. Ainsi sur la lamelle 3, les particules ont une forme de fil dont les longueurs sont inférieures à 3  $\mu\text{m}$ , alors que sur la plaque 4, les particules ont une longueur qui atteint au maximum 0,8  $\mu\text{m}$ . L'analyse élémentaire locale par MEBE-EDX montre que pour tous les points des dépôts, les particules sont composées majoritairement de Mo et Cs avec une teneur en I négligeable.

L'analyse systématique de certaines zones des lames 2, 3 et 4 par microspectrométrie Raman automatisée révèle la présence de mélanges d'espèces sur toutes les zones étudiées. Les spectres Raman extraits des spectres de mélange expérimentaux sont représentés sur la Figure 6.8. Les spectres sont identifiés par comparaison avec les spectres des composés de référence (Hoekstra, 1973). Les particules des dépôts collectés entre 700 et 270°C sont toutes des mélanges de trois espèces, à savoir  $\alpha\text{-MoO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ .

Figure 6.8: Spectres Raman extraits par la procédure MCR des cartographies des dépôts de particules sur les lamelles 2, 3 et 4: (a)  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , (b)  $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  et (c)  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$

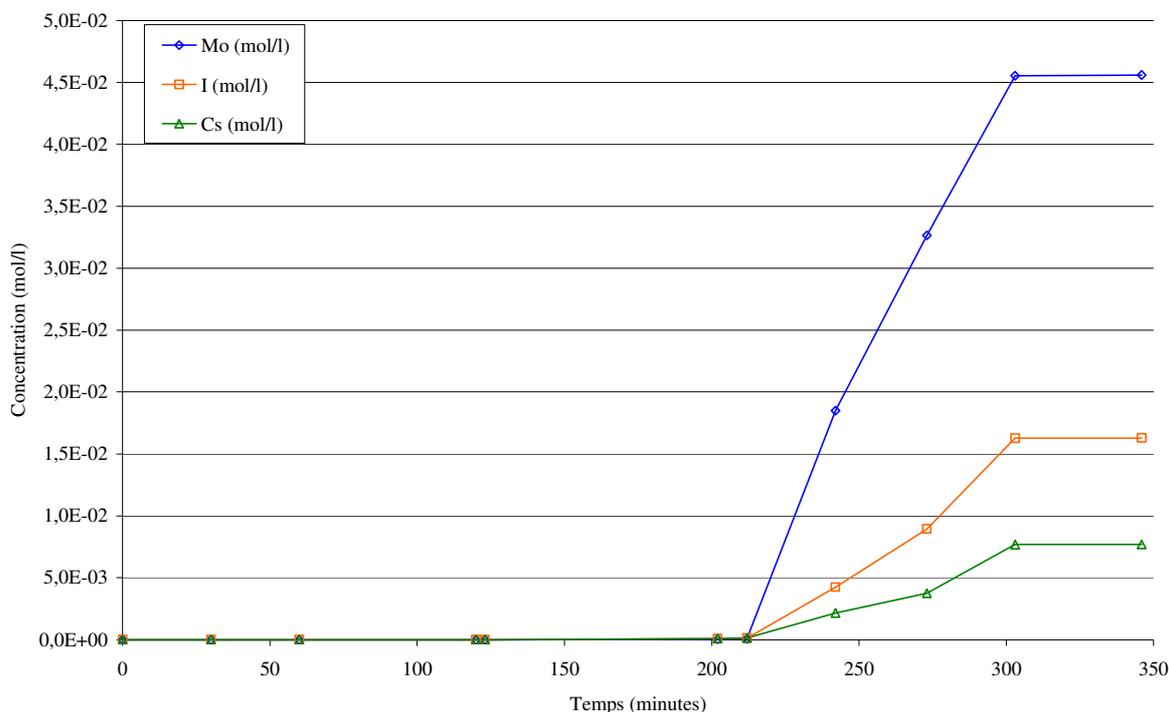


### 1.2.2 Quantités résiduelles en I, Cs et Mo à 150°C

On rappelle qu'en dehors des phases de prélèvement sur les filtres, le flux de gaz en sortie de ligne transite par les bulleurs Bbp1 et Bbp2 de la ligne 'by-pass' (schématisée Figure 4.3 dans le Chapitre 4). La Figure 6.9 présente les évolutions en fonction du temps des concentrations en I, Cs et Mo piégés dans la solution du bulleur Bbp1, pour l'essai 2. Ces évolutions sont analogues pour les deux autres essais.

Avant déplacement du berceau, on observe une très faible vaporisation des poudres de CsI et de  $\text{MoO}_3$ , placées respectivement à 318°C et à 340°C. Les quantités piégées dans la solution de soude avant le déplacement du berceau représentent moins de 10<sup>-4</sup>% de la quantité finale piégée, quel que soit l'élément dosé. Il en est de même en fin d'essai, lorsque le berceau est retiré vers la position initiale, les quantités des éléments piégés représentent alors moins de 10<sup>-3</sup>% de la quantité totale dosée. Les concentrations cumulées en Cs, I et Mo ont une évolution sensiblement linéaire une fois le berceau positionné dans la zone haute température, ce qui permet de supposer que l'injection de Cs, I et Mo dans la zone HT s'effectue avec des débits molaires constants.

Figure 6.9: Evolution en fonction du temps des concentrations cumulées en I, Cs et Mo dans le bulleur Bbp1 de la ligne 'by-pass'



On observe également que les évolutions des concentrations en Cs et I dans la solution diffèrent. Le ratio Cs/I tout au long de la vaporisation est nettement inférieur à 1.

Les quantités détectées dans Bbp1 en fin d'essai représentent 25% du MoO<sub>3</sub> vaporisé pour Mo, 24% pour I et 12% pour Cs de la quantité totale vaporisée en CsI.

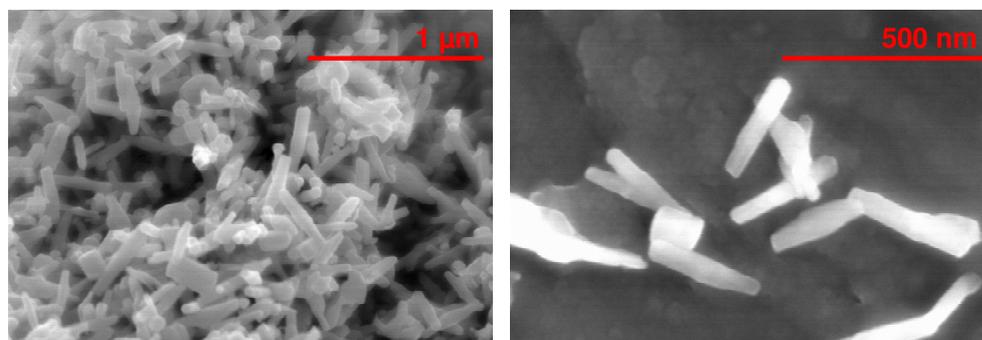
Dans le second bulleur Bbp2, les analyses élémentaires des solutions prélevées à la fin de chaque essai ont montré que les quantités des espèces piégées représentent moins de 0,05% de la quantité totale piégée dans le premier bulleur.

### 1.2.3 Particules collectées sur les filtres à 150°C

Pour les trois essais réalisés, cinq filtres ont pu être exploités : cinq filtres avec un temps de collecte de 10 minutes et un filtre avec un temps de collecte de 30 secondes. Les images MEBE-EDX enregistrée pour ces filtres ne permettent pas d'évaluer la morphologie des particules dont la taille est inférieure à 500 nm, limite de visualisation du MEBE utilisé. Pour une meilleure caractérisation des ces particules, une analyse en masse par MEBE-FEG a été réalisée sur les particules collectées sur les filtres 10 minutes. Les images typiques de ces particules sont présentées sur la Figure 6.10. Les particules collectées ont une morphologie analogue pour les trois essais. Ce sont des cristaux en forme de bâtonnets dont la longueur

estimée à partir d'une projection en 2D de l'image, varie entre 100 et 500 nm, et de quelques dizaines de nanomètres de large.

*Figure 6.10: Images de microscopie électronique à balayage à émission de champ des particules recueillies à 150°C sur un des filtres 10 minutes*



La composition élémentaire de ces particules est à peu près homogène d'après les analyses MEBE-EDX, dont un spectre typique est présenté Figure 6.11. Les particules sont majoritairement composées de molybdène et de césium. Sur les différents points d'analyse réalisés, l'iode n'a pas été détecté.

Une surface totale de 2100  $\mu\text{m}^2$  des différents filtres, a été analysée par microspectrométrie Raman automatisée. L'analyse MCR des 2100 spectres représentatifs chacun de 1  $\mu\text{m}^2$  a permis de mettre en évidence les trois espèces :  $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$  (Hoekstra, 1973), ainsi que  $\alpha\text{-MoO}_3$  (McEvoy, 2005). Les spectres Raman des espèces pures sont analogues à ceux obtenus lors de l'analyse des dépôts collectés entre 700 et 270°C sur les lamelles 2, 3, 4, et dont les spectres ont été présentés sur la Figure 6.8. Des particules de la forme orthorhombique de  $\text{MoO}_3$ ,  $\alpha\text{-MoO}_3$ , sont détectées comme dans le cas de la vaporisation/condensation de  $\text{MoO}_3$  seul, par contre des particules contenant la phase monoclinique,  $\beta\text{-MoO}_3$ , n'ont pas été détectées (Chapitre 5).

L'attaque chimique des filtres par la soude a été réalisée afin de déterminer, par ICP-MS, la composition élémentaire en I, Cs et Mo des particules collectées, qui est donnée dans le Tableau 6.2 sous la forme des rapports Mo/Cs et Cs/I.

Figure 6.11: Spectre d'émission X (MEBE-EDX) d'un agrégat de fines particules collectées à 150°C pendant 10 minutes

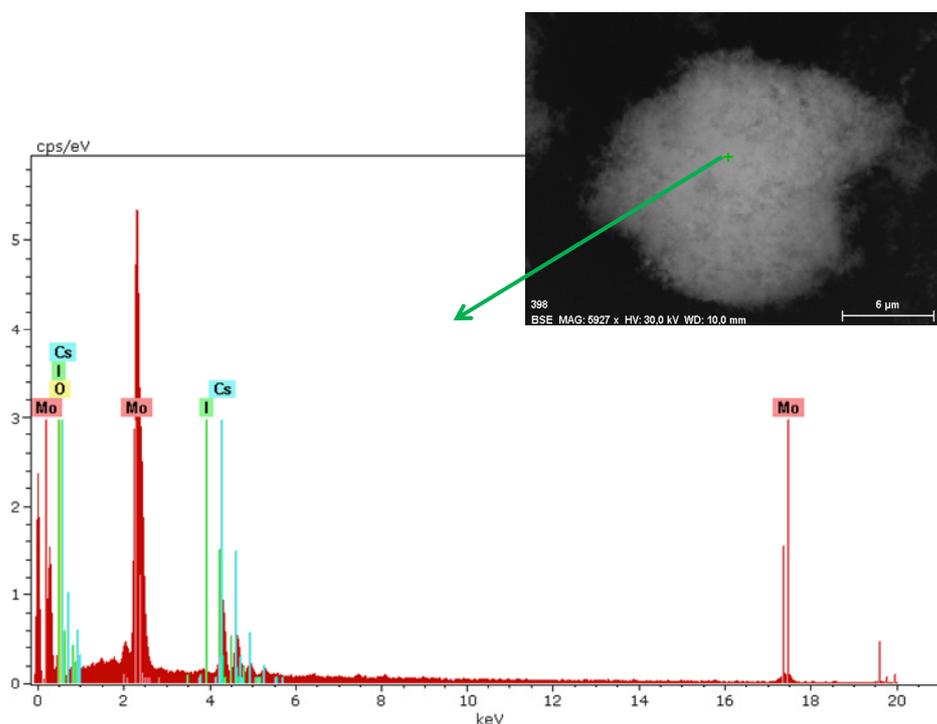


Tableau 6.2 : Ratios molaires Mo/Cs et Cs/I de composition des particules collectées sur les filtres 10 minutes des 3 essais

	Essai 1*	Essai 2	Essai 3
Mo/Cs	3,6 pour F1	4,8 pour F1 5 pour F2	3 pour F1 2,9 pour F2
Cs/I	61 pour F1	56 pour F1 72 pour F2	77 pour F1 81 pour F2

\* un seul filtre pour un temps de collecte de 10 minutes

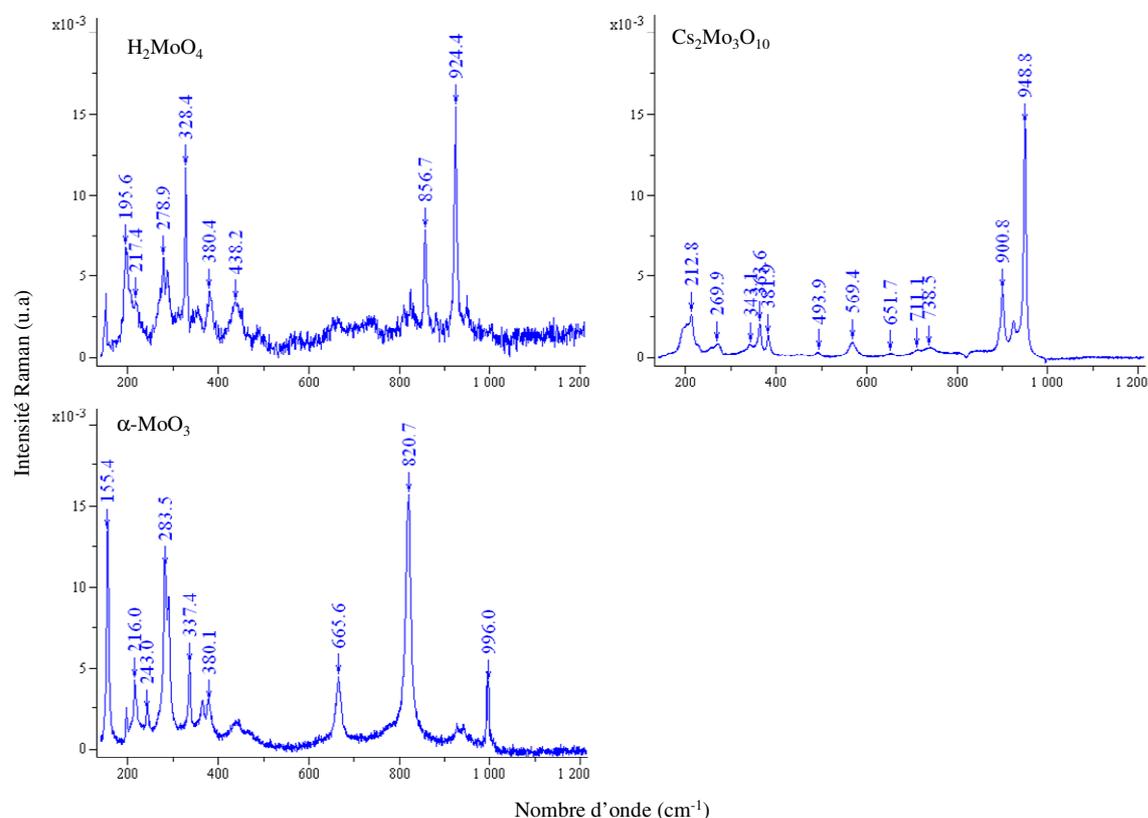
Les rapports Mo/Cs sont voisins des rapports stœchiométriques des composés  $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ . De plus, la faible teneur moyenne en I confirme les analyses élémentaires locales réalisées par MEBE-EDX.

Les diffractogrammes des rayons X obtenus pour les filtres mettent en évidence des phases cristallisées par la présence de pics bien résolus malgré un rapport signal/bruit peu favorable. La présence de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$  et  $\alpha\text{-MoO}_3$  est confirmée, d'autres phases minoritaires sont mises en évidence  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  et  $\beta\text{-MoO}_3$  ainsi qu'un résidu de CsI.

#### 1.2.4 Réaction entre $\text{MoO}_3$ et $\text{CsI}$ déposés sur filtre en présence d'eau liquide

Cette étude a pour objectif de connaître les possibles réactions pouvant se produire sur les filtres entre les particules collectées à  $150^\circ\text{C}$ , puis refroidies à température ambiante en présence d'eau de condensation, en sortie du banc GAEC. Afin d'accélérer les réactions hétérogènes, des mélanges de particules de  $\alpha\text{-MoO}_3$  en excès et de  $\text{CsI}$  ont été réalisés, en dispersant le mélange dans de l'eau distillée à la surface d'une lame de quartz. Après plusieurs heures de contact et séchage à l'air, les spectres Raman caractéristiques chacun de  $1\ \mu\text{m}^2$  d'échantillon sont enregistrés par zone de  $100\ \mu\text{m}^2$  dans 10 différentes zones de la plaque. Le traitement MCR simultané des 1000 spectres Raman permet de résoudre 3 spectres d'espèces pures. Ces spectres présentés sur la Figure 6.12 correspondent à  $\text{MoO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) (Oyerinde, 2008),  $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  (Hoekstra, 1973) et  $\alpha\text{-MoO}_3$  (McEvoy, 2005).  $\alpha\text{-MoO}_3$  est une des deux espèces initialement déposée sur la lamelle, on rappelle que  $\text{CsI}$  ne présente pas de bandes Raman dans la zone spectrale d'étude (cf. Chapitre 4). Enfin,  $\text{MoO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) a déjà été mis en évidence par l'action de l'eau liquide sur des particules de  $\alpha\text{-MoO}_3$  (cf Chapitre 5).

Figure 6.12: Spectres Raman expérimentaux des espèces détectées dans les échantillons

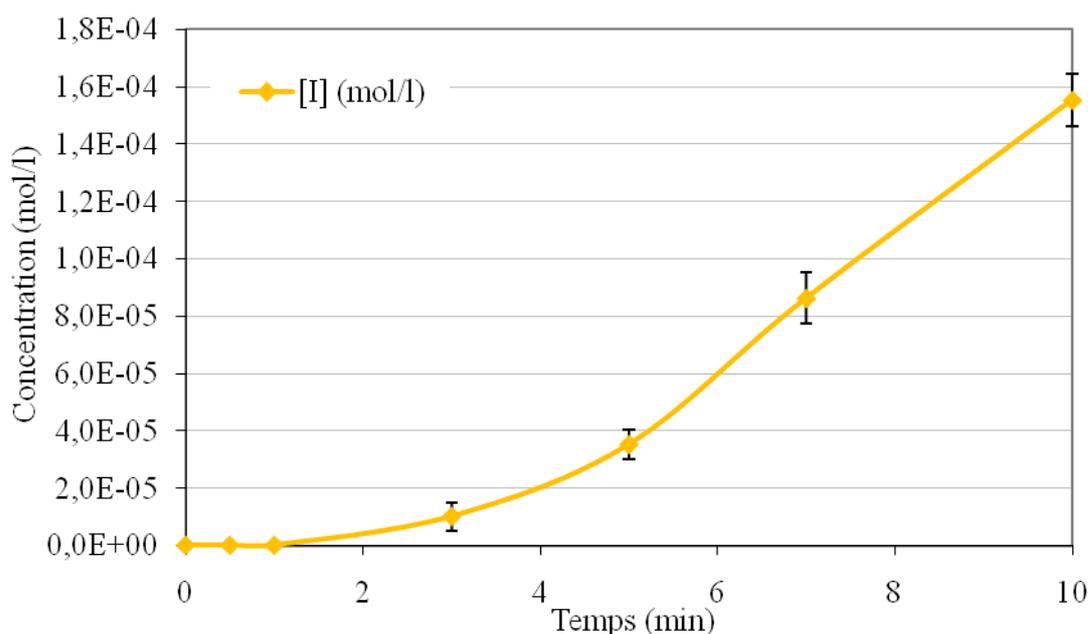


L'identification de la présence de  $C_2Mo_3O_{10}$  dans cette expérience montre que des réactions hétérogènes entre particules de  $\alpha-MoO_3$  et de CsI en présence d'eau de condensation entraînent probablement la formation de polymolybdate de césium (ici  $Cs_2Mo_3O_{10}$ ) sur les filtres. Le balayage des filtres par de l'argon sec est un moyen efficace pour empêcher la condensation de la vapeur d'eau lors du refroidissement et gêner ainsi fortement les réactions chimiques induites par la présence d'eau sur les filtres et non caractéristiques des réactions ayant lieu dans le banc GAEC.

### 1.2.5 Quantités résiduelles de Mo, de Cs et de I en aval des filtres

En sortie des filtres de collecte des particules, l'analyse des prélèvements réalisés dans les solutions des bulleurs (B1 et B2) durant le temps de collecte de 10 minutes indique que seul l'iode est présent en quantités notables en sortie des filtres. Les concentrations en Mo et Cs détectées sont négligeables. En effet, alors que la concentration en iode augmente constamment durant les 10 minutes de collecte, comme le montre la Figure 6.13, les concentrations en Mo et Cs restent très faibles par rapport aux « blancs » de la solution initiale. L'espèce chimique contenant I est vraisemblablement HI ou  $I_2$ . Nous n'avons pas entrepris d'autres investigations pour caractériser les composés gazeux contenant l'élément I.

Figure 6.13: Concentration en élément I dans la solution des bulleurs (essai 2) montrant l'évolution de la concentration en iode durant 10 minutes de collecte des aérosols



Suivant l'essai, la quantité en iode collectée dans le bulleur au terme des 10 minutes

représente entre 32% et 47% de l'iode total injectée dans la ligne pendant le même temps (cf. Tableau 6.3).

*Tableau 6.3: Pourcentage d'iode en sortie de banc GAEC, par rapport à l'iode totale injectée, et fraction d'iode sous forme gaz, par rapport à la totalité d'iode (gaz+aérosol) présent à 150°C*

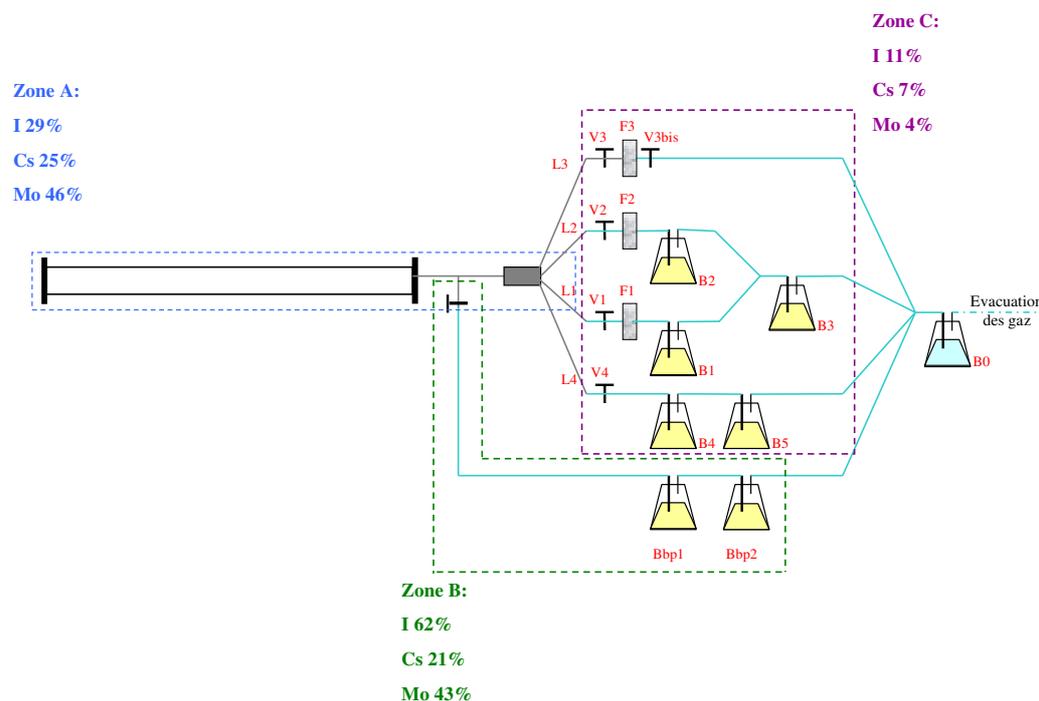
	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Pourcentage d'iode en sortie (%)	32% dans B1	36% dans B1 35% dans B2	36% dans B1 47% dans B2
Fraction d'iode sous forme gaz	98% pour F1/B1	99% pour F1/B1 99% pour F2/B2	98% pour F1/B1 100% pour F2/B2

Les fractions d'iode sous forme gaz présent en sortie du banc GAEC sont également présentées dans le Tableau 6.3. On rappelle que ces fractions sont calculées pour chaque ligne de prélèvement comme les rapports entre la quantité d'iode élémentaire piégée dans les bulleurs et la quantité d'iode élémentaire totale mesurée sur les filtres et dans les bulleurs placés en aval. On remarque que quel que soit l'essai, la quasi-totalité de l'iode est présente sous forme gazeuse à 150°C, confirmant les analyses élémentaires réalisées sur les filtres (MEBE-EDX et ICP-MS) indiquant une faible teneur en iode des aérosols piégés.

### 1.2.6 Bilan de matière des éléments I, Cs et Mo dans le banc GAEC

Le bilan de matière des éléments I, Cs et Mo dans le banc GAEC a été réalisé pour un essai complet (essai 3), après refroidissement du système. Le découpage du système en 3 zones a été présenté dans le Chapitre 2. La récupération des composés dans les différentes parties du montage déjà définies dans le Chapitre 2 et rappelées dans la Figure 6.14, a été effectuée par de la soude 0,1 mol/l. Chaque solution de récupération a été analysée par ICP-MS et les pourcentages des éléments I, Cs et Mo correspondant à chaque partie sont présentée sur la Figure 6.14. En additionnant les différentes contributions et aux erreurs expérimentales près, on retrouve la totalité de l'iode injectée (CsI vaporisé) et approximativement la quantité de Mo introduit (Mo vaporisé). Par contre, 53 % seulement du Cs introduit (CsI) est récupéré. Ce fort déficit peut être attribué à une adsorption irréversible du césium sur l'alumine du tube qui n'a pu être identifiée.

Figure 6.14: Distribution des éléments I, Cs et Mo dans le banc GAEC en fonction des quantités en CsI et MoO<sub>3</sub> injectées initialement dans le circuit



### 1.2.7 Synthèse des résultats expérimentaux

Les trois essais de sublimation simultanée de MoO<sub>3</sub> et de CsI, avec un excédent de MoO<sub>3</sub>, sous vapeur d'eau dans le banc GAEC ont conduit à la présence en sortie du banc de particules submicroniques de forme lamellaire. L'identification moléculaire par microspectrométrie Raman a permis de mettre en évidence la présence de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, et de deux molybdates de césium Cs<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> et Cs<sub>2</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>22</sub> au niveau de ces particules. Les solutions de bullage placées en aval des filtres sont exemptes de Mo et de Cs. En revanche, l'analyse montre qu'une fraction d'iode supérieure à 98% est présente sous forme gaz à 150°C au niveau des filtres de collecte. Sur les lamelles de quartz positionnées dans le tube en alumine, des polymolybdates ont été identifiés, à savoir Cs<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Cs<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>.

Le Tableau 6.4 résume les principaux résultats expérimentaux quantitatifs obtenus pour ces trois essais.

Tableau 6.4: Résumé des principaux résultats expérimentaux des essais de sublimation simultanée de  $\text{MoO}_3$  et de  $\text{CsI}$  ( $\text{MoO}_3 > \text{CsI}$ ) sous vapeur d'eau

	Essai 1	Essai 2		Essai 3	
	L1	L1	L2	L1	L2
Ratio Mo/Cs phase aérosol	3,6	4,8	5	3	2,9
Ratio Cs/I en phase aérosol	61	56	72	77	81
Pourcentage d'iode en sortie (%)	32%	36%	35%	36%	47%
Fraction d'iode sous forme gaz	98%	99%	99%	98%	100%

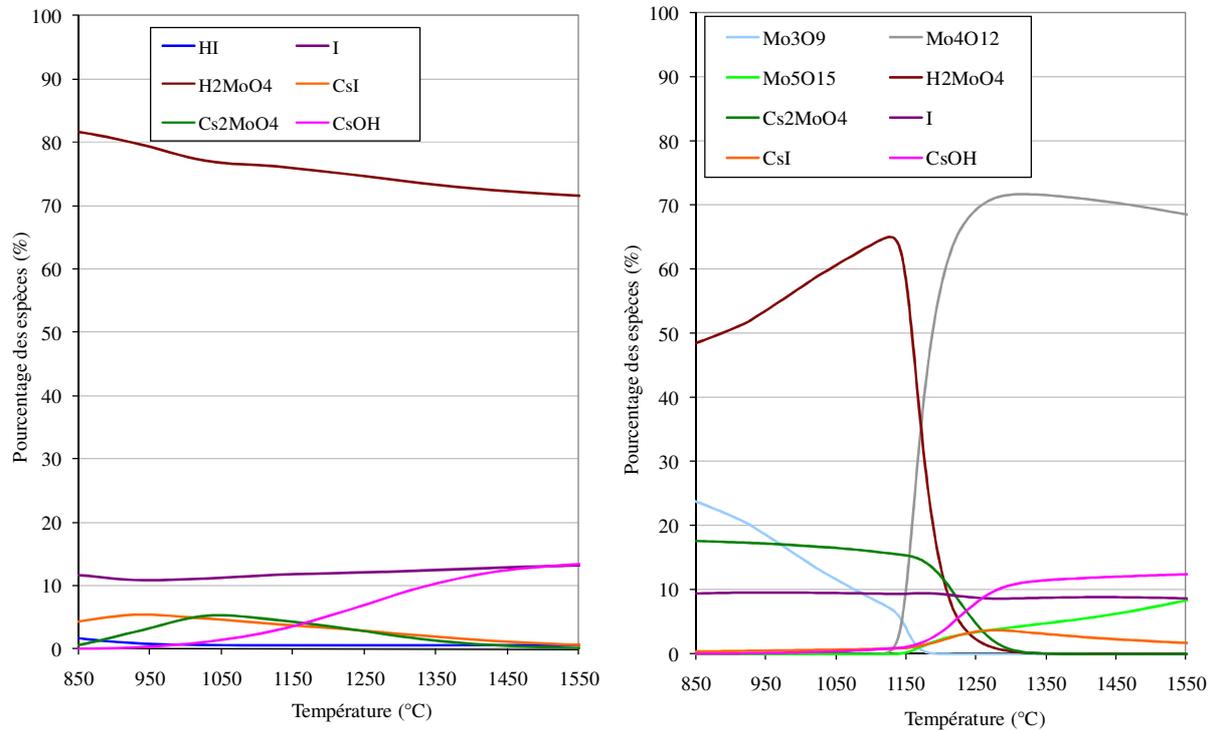
## 2 Modélisation de la chimie et du transport dans le banc GAEC

### 2.1 Equilibres chimiques en phase gazeuse dans le système {I, Cs, Mo, O, H}

Des calculs à l'équilibre thermodynamique ont été réalisés pour évaluer les proportions des différentes espèces composant la phase gazeuse en fonction de la température. Ils ont été effectués en utilisant les bases de données de GEMINI2 (BANK05) (Tableau A.1) et de SOPHAEROS (MDB), pour des ratios molaires Mo/Cs, Cs/I et I/H<sub>2</sub>O correspondant aux valeurs expérimentales, soit Mo/Cs=3,4, Cs/I=1 et I/H<sub>2</sub>O =  $7,4 \cdot 10^{-5}$ . De plus, on rappelle que la vapeur d'eau compose à 80% le gaz porteur, les 20% restants sont de l'argon, et que la pression est de 1 bar. La Figure 6.15 présente les résultats de ces calculs. Ces évolutions sont représentées entre 1550°C et 850°C, température à partir de laquelle les espèces se condensent et en particulier Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (pression de vapeur saturante la plus faible des espèces gazeuses prédites (Girault, 2010)).

Pour les températures correspondant au four HT du banc GAEC ( $T > 1500^\circ\text{C}$ ), les espèces du système I, Cs, Mo, O, H prédites en phase gazeuse diffèrent entre les deux bases. Dans le cas du calcul SOPHAEROS, les espèces majoritaires sont Mo<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, CsOH, Mo<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, I monoatomique et CsI, alors que dans le calcul effectué à l'aide du code GEMINI2, les espèces majoritaires sont H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, I et CsOH. La prédiction des espèces les plus stables en phase gazeuse diffère principalement sur les composés du molybdène.

Figure 6.15 : Proportions respectives des espèces gazeuses formées entre 850 et 1550°C, à partir des logiciels GEMINI2 (gauche) et SOPHAEROS (droite)



Si l'on examine les résultats obtenus avec la base de données MDB, on constate qu'il y a formation de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> à partir de 1300°C, avec une augmentation de la fraction de ce composé vers 15-20% de l'inventaire total. On constate également que, quel que soit le code et sur toute la plage de température exploitée, l'iode est présent principalement sous la forme d'iode monoatomique. Or, cette espèce n'est pas stable à basse température. Il va donc réagir soit avec le césium pour former du CsI, qui existe sous forme condensée à 150°C, soit pour former de l'iode moléculaire I<sub>2</sub> ou de l'acide iodhydrique HI, qui sont tous les deux gazeux à 150°C. On pressent donc que la quantité de césium disponible à l'état gazeux est un paramètre clé qui gouverne la fraction d'iode volatil qui sera présente en sortie de la ligne principale.

## 2.2 Modélisation de la chimie et du transport dans le banc GAEC des espèces du système {I, Cs, Mo, O, H} à l'aide du code SOPHAEROS

On présente dans les paragraphes suivants les résultats des simulations des essais de vaporisation de CsI et MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau réalisées à l'aide du code de calcul SOPHAEROS. Pour les trois essais expérimentaux, les tendances sont les mêmes, à savoir que la fraction d'iode gazeux en sortie de la ligne et que le ratio élémentaire Cs/I dans la

composition des aérosols en suspension dans le fluide sont sous-estimés. Le Tableau 6.5 résume les principaux résultats des calculs pour chacun des trois essais.

*Tableau 6.5: Résultats des simulations des trois essais de co-sublimation de CsI et de MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau dans le banc GAEC (obtenus avec les calculs standards)*

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Expérimental (essai 2, L1)
Pourcentage d'I <sub>gaz</sub> en sortie de ligne (%)	13	12	17	36
Fraction d'I sous forme gaz (%)	29	33	29	99
Ratio Cs/I en phase aérosol	1	1	1	56
Ratio Mo/Cs en phase aérosol	5,8	3,4	4,9	4,8

Dans la suite de ce paragraphe, on détaille les résultats des calculs effectués dans les conditions expérimentales de l'essai 2.

### 2.2.1 Calcul standard

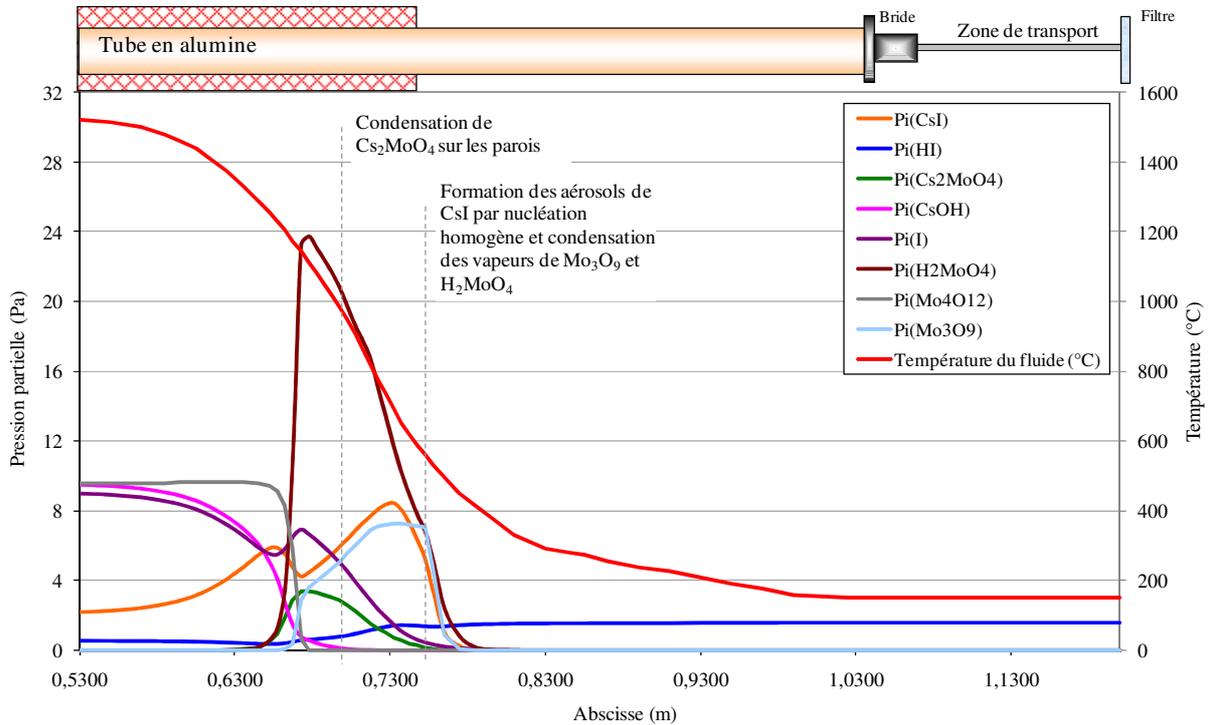
Un premier calcul qualifié de standard a été mené avec les modèles par défaut du code SOPHAEROS et les conditions aux limites expérimentales.

La Figure 6.16 présente les évolutions des pressions partielles des espèces du système I, Cs, Mo, O, H dans la phase gazeuse. Au point d'entrée, i.e. abscisse 0,53 m (1527°C), les espèces majoritaires à l'équilibre thermodynamique sont Mo<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, CsOH, I monoatomique et CsI. Lorsque la température diminue, les pressions partielles en CsOH et I monoatomique diminuent, ce qui se traduit par une augmentation de la pression partielle en CsI.

A partir de 1250°C, plusieurs réactions chimiques se produisent en phase gazeuse, dont les schémas réactionnels ne peuvent être retranscrits facilement. Cependant, certaines évolutions se dégagent. On observe tout d'abord la formation de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, de Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub> et de H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> au détriment de Mo<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. De même, la pression partielle de CsI diminue, ce qui se traduit par une augmentation de la pression partielle de l'iode monoatomique.

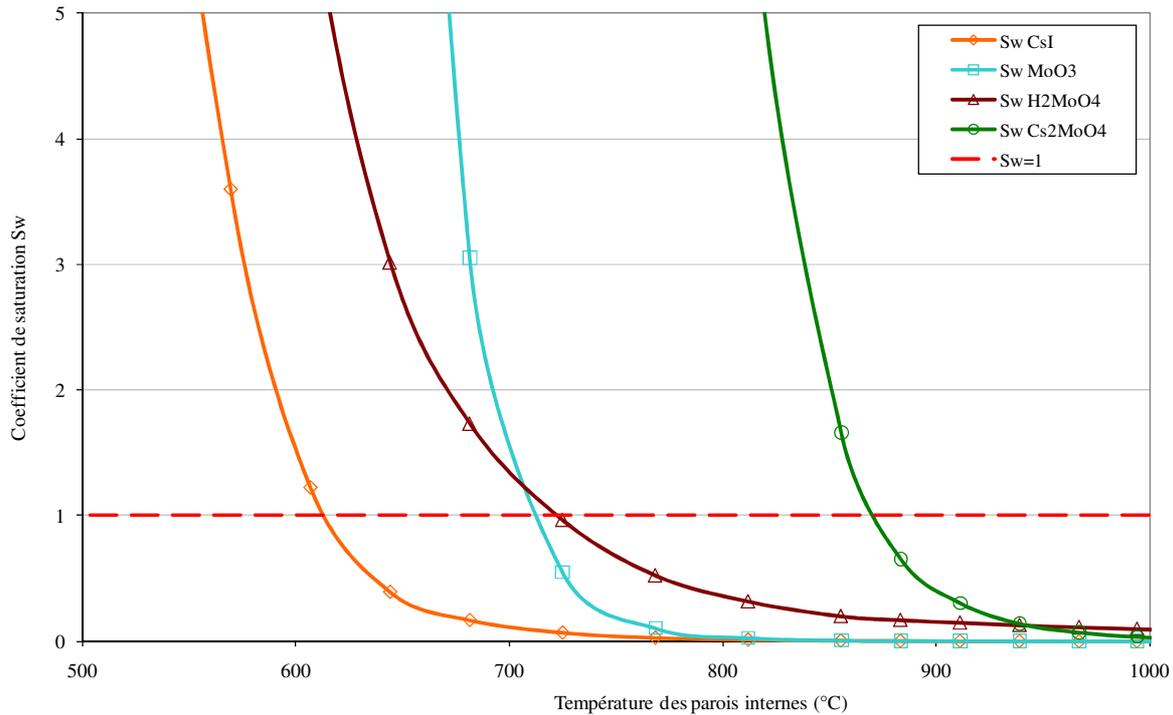
Les tendances s'inversent de nouveau vers 1110°C (abscisse 0,67 m). Les pressions partielles en CsI et Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub> augmentent, ce qui coïncide avec la diminution de pressions partielles en H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> et I monoatomiques.

Figure 6.16: Evolution des pressions partielles des espèces du système I, Cs, Mo, O, H en phase gazeuse le long du banc GAEC



Au niveau de l'abscisse 0,70 m, le gradient de température existant entre la température des parois et la température du fluide est important conduisant à la condensation des vapeurs sur les parois du tube. Les coefficients de saturation  $S_w$  des vapeurs pris aux températures de parois deviennent successivement supérieurs à 1, comme le montre la Figure 6.17 sur laquelle sont représentées les évolutions des coefficients de saturation  $S_w$  des vapeurs de  $Cs_2MoO_4$ ,  $CsI$ ,  $Mo_3O_9$  et  $H_2MoO_4$  en fonction de la température des parois internes. On constate que  $Cs_2MoO_4$  est le premier composé à se condenser. Puis, la condensation de  $Mo_3O_9$  et  $H_2MoO_4$  intervient quasi-simultanément, avant celle de  $CsI$ . On remarque sur la Figure 6.16 que la pression partielle en HI à tendance à augmenter plus rapidement dès lors que  $Cs_2MoO_4$  se condense sur les parois, piégeant de la sorte une fraction de Cs.

Figure 6.17: Coefficient de saturation  $S_w$  des espèces en phase gazeuse en fonction de la température des parois



Ces condensations successives sont également visibles sur la Figure 6.18 qui représente les évolutions des concentrations en espèces condensées sur les parois. Les évolutions sont dans un premier temps rapides, puis elles ont tendance à diminuer par consommation de la phase gaz. Cette diminution est accentuée lorsque les premiers aérosols se forment, où l'on voit une chute rapide des concentrations en vapeur condensée sur les parois.

Ces évolutions peuvent s'expliquer par l'évaluation des débits de condensation de vapeur sur les parois  $\dot{Q}_w$  et sur les aérosols  $\dot{Q}_p$  (Figure 6.19), définis dans le Chapitre 3. Les débits de condensation des vapeurs sur les aérosols sont plus importants que sur les parois, ce qui peut être expliqué par une surface offerte pour la condensation des vapeurs par les aérosols nettement plus grande que celle des parois :  $0,15 \text{ m}^2$  pour les aérosols et environ  $10^{-4} \text{ m}^2$  pour les parois.

On note que les condensations des différentes espèces sur la paroi interne du tube et sur les aérosols se recouvrent sur une certaine longueur. Sur une portion du tube, entre l'abscisse 0,70 m et l'abscisse 0,77 m, on a par exemple condensation simultanée de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , de  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et de  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ .

Figure 6.18: Evolution des concentrations (en g/m<sup>2</sup>) de CsI, Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub> et H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> condensés sur les parois

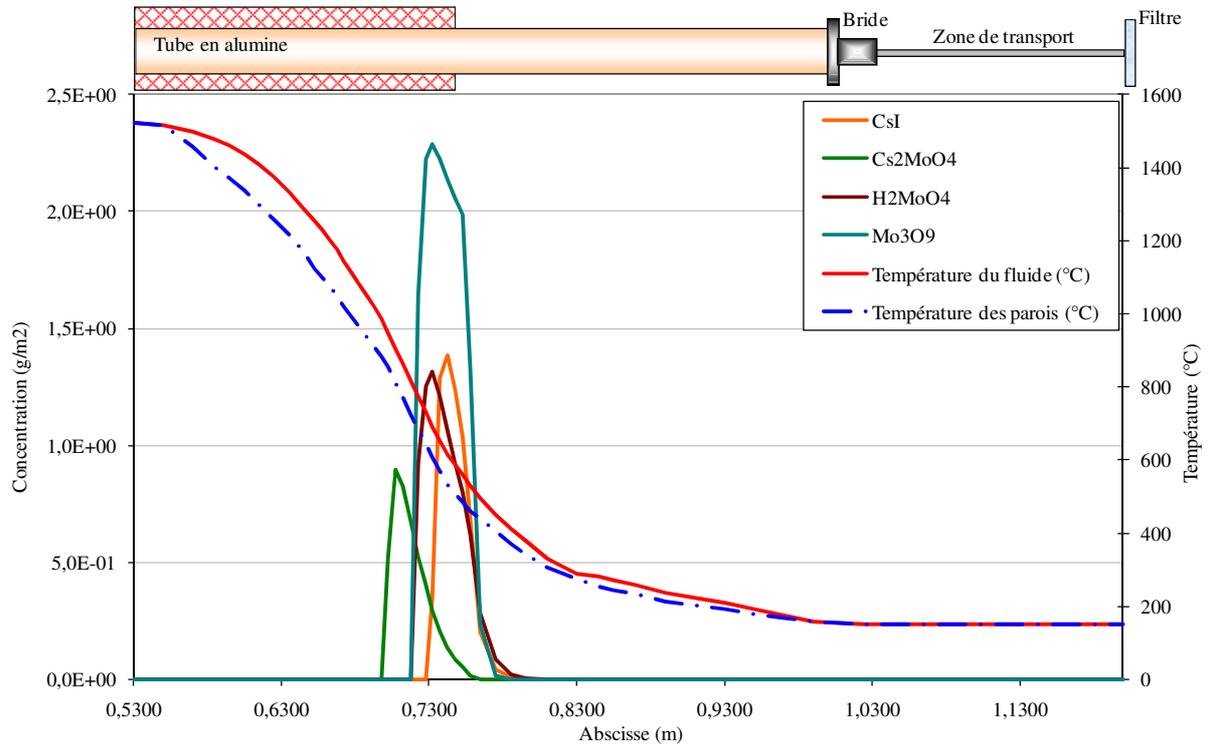
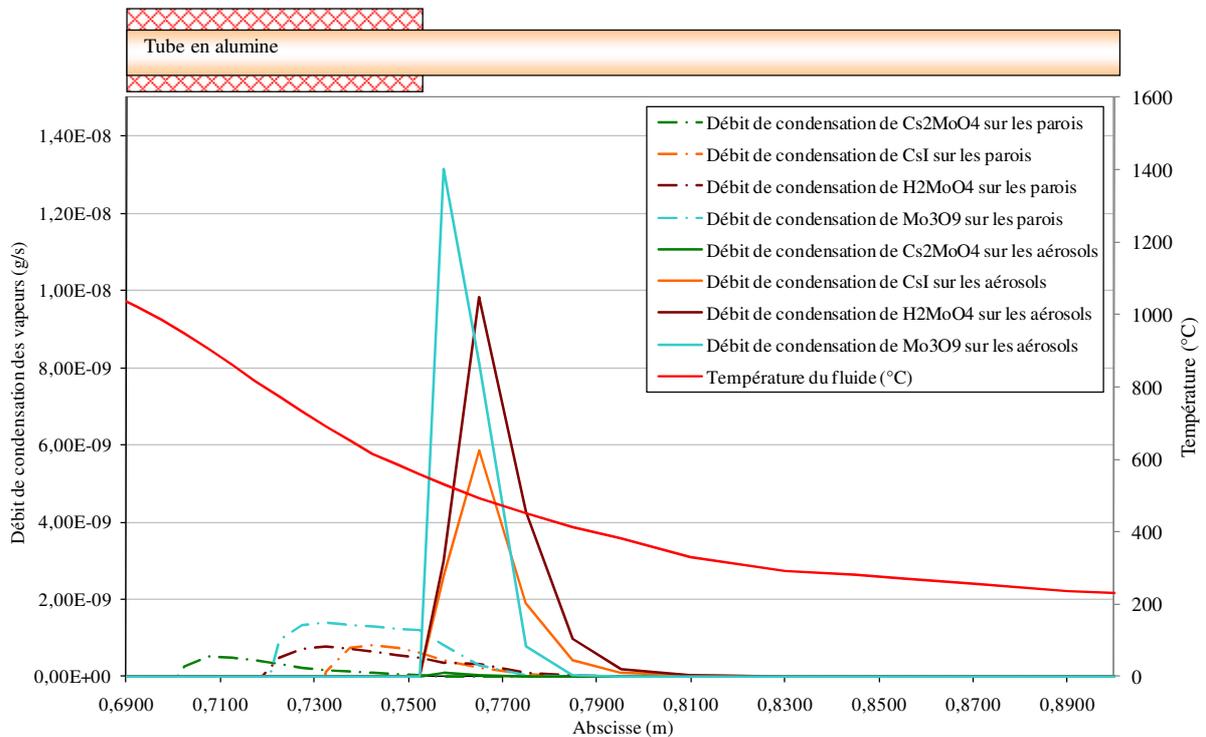


Figure 6.19: Evolution des débits (en g/s) de condensation des vapeurs sur les parois du banc et sur les aérosols, entre les abscisses 0,69 et 0,90 m



Les premiers aérosols se forment par nucléation homogène des vapeurs de CsI vers 560°C, lorsque le taux de saturation  $S_b$  devient supérieur à 1. La Figure 6.20 présente l'évolution du coefficient de saturation  $S_b$  de CsI, ainsi que le taux de nucléation homogène  $J$ .

On note sur la Figure 6.20 qu'il y a deux pics de nucléation : le premier correspond à la formation des premiers germes de nucléation de CsI, lorsque la phase vapeur devient sursaturée pour une température de fluide proche de 560°C, alors que le second pic de nucléation qui apparaît vers 290°C est lié au fort coefficient de saturation  $S_b$  des vapeurs de CsI ( $>20$ ) et correspond à la formation en faible quantités de petits aérosols. Cette formation de fins aérosols est visible sur les distributions des aérosols en fonction de la classe de taille (Figure 6.21) avant et après le second pic de nucléation, soit respectivement aux abscisses 0,81 et 0,83 m. On passe d'une distribution unimodale à une distribution bimodale lorsque se forment les petits aérosols. On retrouve cette distribution bimodale pour les aérosols en suspension en sortie de circuit (Figure 6.21).

Figure 6.20: Evolution du taux de nucléation homogène  $J$  ( $.s^{-1}$ ) des aérosols de CsI, ainsi que du coefficient de saturation  $S_b$  en phase gazeuse

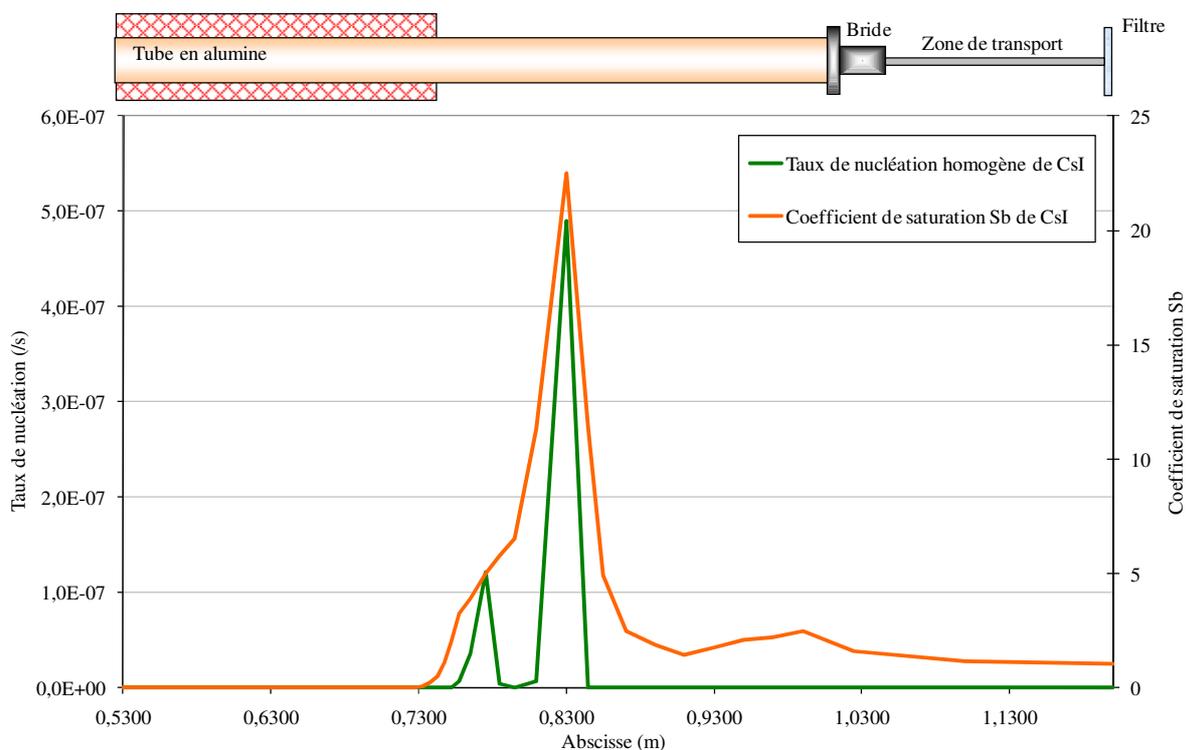
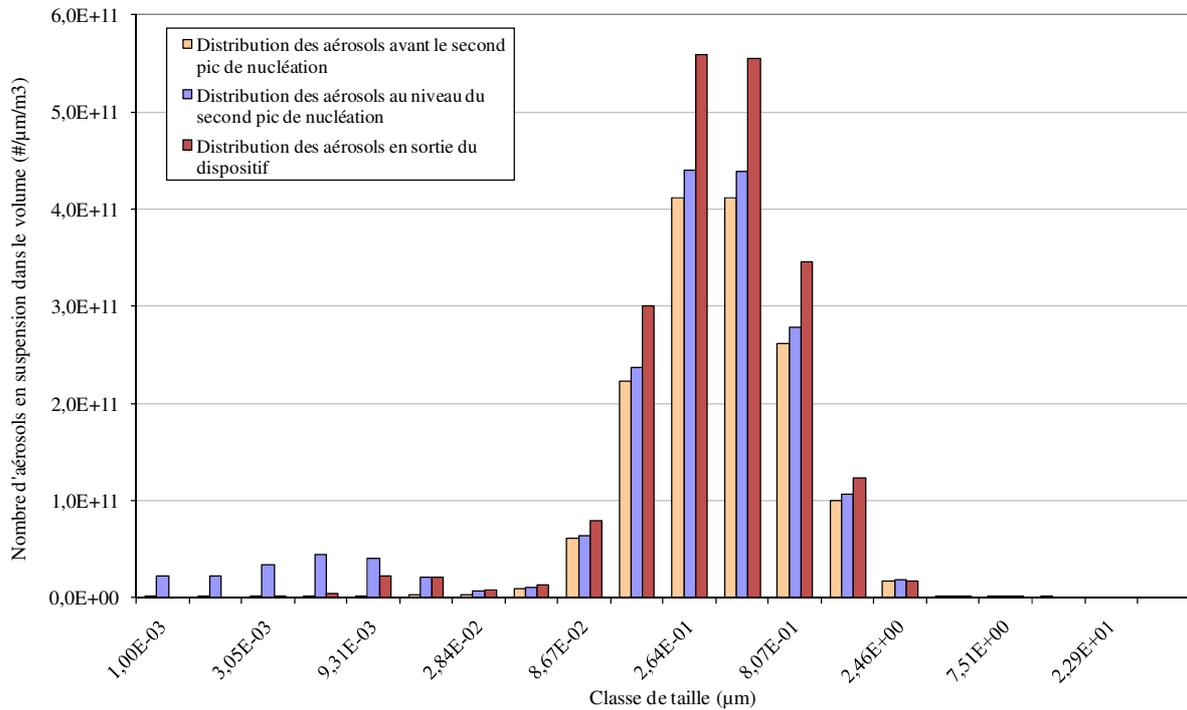


Figure 6.21: Distribution des aérosols selon les classes de taille, avant et après le second pic de nucléation, ainsi qu'à 150°C, en sortie du dispositif



La nucléation est un phénomène très rapide de condensation en masse qui conduit à des fortes diminutions des pressions partielles des espèces en phase gaz, et à une augmentation importante des concentrations en aérosols dans le banc. L'apparition d'aérosols de  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  et de  $\text{MoO}_3$  est due à la condensation des vapeurs de ces composés sur les aérosols de  $\text{CsI}$  formés. Les évolutions des concentrations présentées sur la Figure 6.22 sont les mêmes pour les trois espèces puisque, par défaut, les aérosols calculés ont tous la même composition en  $\text{CsI}$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  dans la modélisation SOPHAEROS. Les quantités de vapeurs de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  qui se condensent sur les aérosols sont négligeables par rapport à  $\text{CsI}$ ,  $\text{MoO}_3$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ . Les vapeurs de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  se sont en effet en quasi-totalité condensées sur les parois. On ne fait donc pas apparaître sur les figures suivantes les concentrations en aérosols de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ .

Le diamètre géométrique moyen des aérosols en suspension se stabilise très rapidement (sur moins de 5 cm) aux alentours de 600 nm (Figure 6.23). On constate que les deux phénomènes prépondérants de transport des aérosols sont à nouveau la sédimentation, sous l'action de la pesanteur, et la thermophorèse, qui n'agit plus en sortie du dispositif où la température du fluide et celle des parois internes sont égales.

Figure 6.22: Evolution des concentrations en aérosols de CsI, MoO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> en suspension (en g/m<sup>3</sup>) et déposés (en g/m<sup>2</sup>) le long du circuit

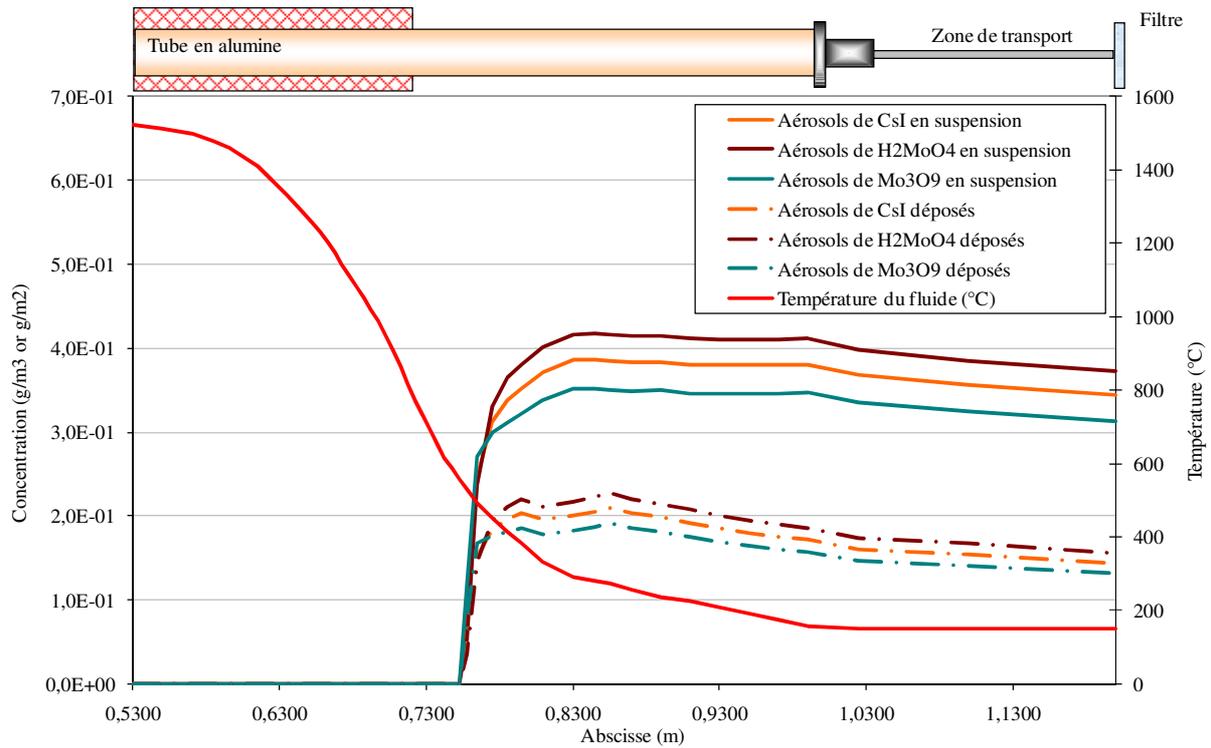
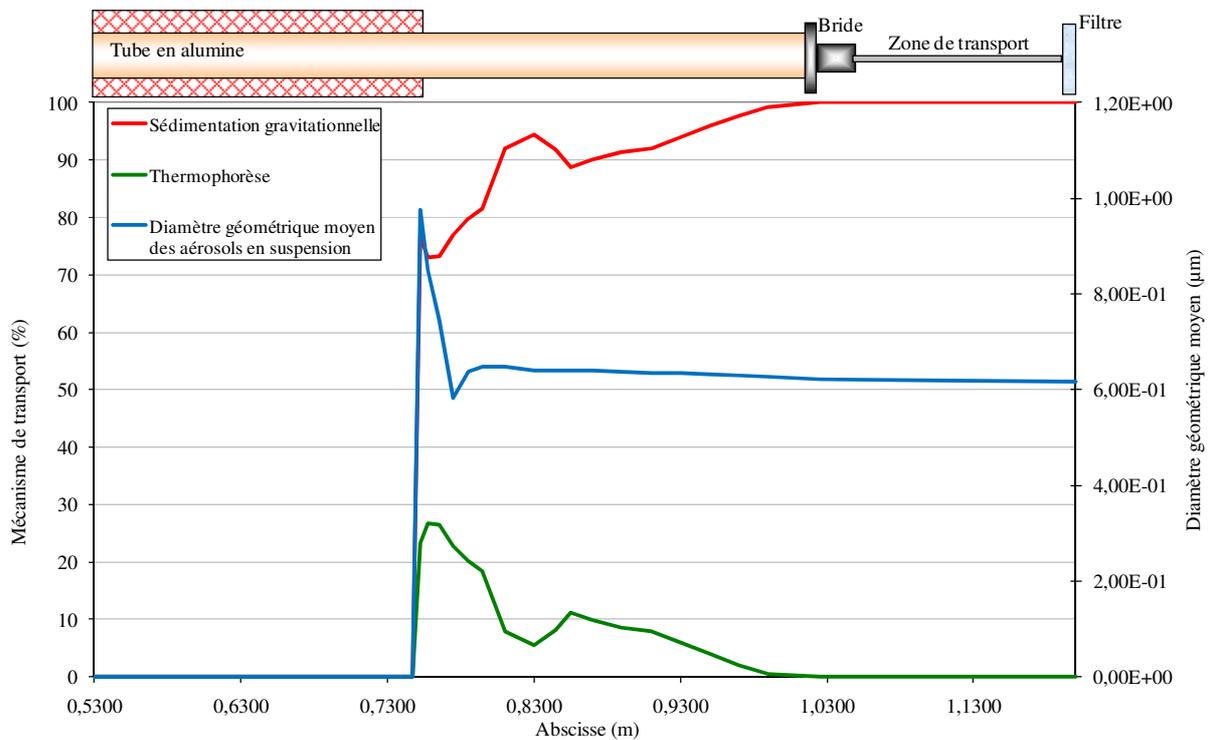


Figure 6.23: Principaux mécanismes intervenant dans le transport des aérosols et évolution du diamètre géométrique moyen des aérosols en suspension le long du banc



Dans le dernier volume du circuit, représentatif du filtre de collecte des particules, deux phases sont présentes à 150°C:

- la phase gazeuse, uniquement composée de HI. La fraction d'iode en phase gazeuse, par rapport à la fraction totale d'iode, sous forme gaz et aérosol dans le dernier volume est de 25% ;
- la phase aérosols, dont les rapports molaires des éléments sont : Mo/Cs=3,4 et Cs/I=1. Les aérosols en suspension en fin de ligne ont un diamètre géométrique moyen de l'ordre de 620 nm. La distribution des aérosols en fonction de la classe de taille est bimodale, liée aux deux pics de nucléation de CsI (Figure 6.21).

A l'issue de ce premier calcul, on peut noter que :

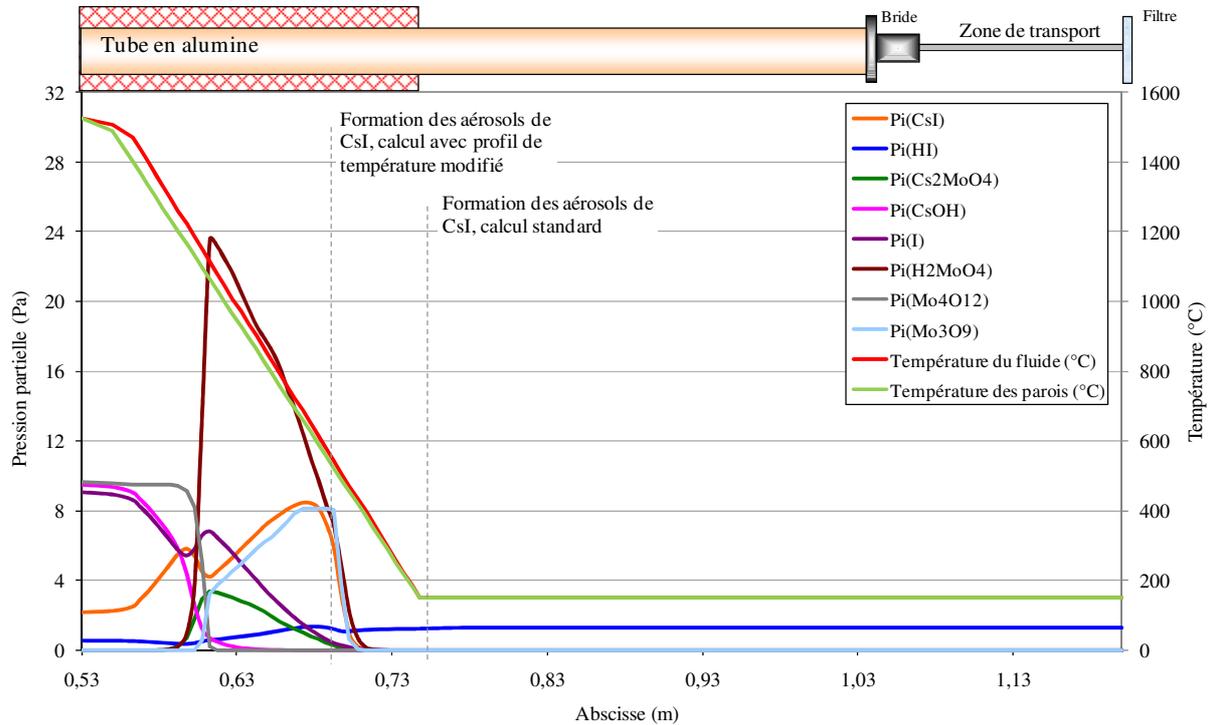
- la fraction gazeuse d'iode en sortie de ligne est sous-estimée : 25%, contre 99% déterminé expérimentalement (Tableau 6.5) ;
- la composition des aérosols en suspension dans le dernier volume correspond à un ratio molaire Cs/I de 1, alors qu'il est de 60 expérimentalement sur les filtres. Ce rapport est dû au fait que le seul composé du césium prédit par le code dans la phase aérosol est CsI. En revanche, le ratio Mo/Cs calculé à l'aide du code SOPHAEROS est assez proche du résultat expérimental (Tableau 6.5).

Dans la suite de ce paragraphe, on présente les résultats des calculs de sensibilité. Les calculs effectués sont les mêmes que pour CsI seul et MoO<sub>3</sub> seul, à savoir qu'on a tout d'abord évalué les différences engendrées par la modification des profils de température fluide et parois, données expérimentales présentant des incertitudes. On a ensuite étudié l'influence de particules d'alumine injectées dans le flux de gaz porteur et simulant la présence de poussières dans le tube d'essai (provenant du tube ou de la colle maintenant le berceau). Le dernier calcul effectué concerne la modification de la tension superficielle de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, qui est un paramètre important pour la formation des aérosols (Chapitre 3).

### 2.2.2 Modification du profil de température du fluide

Les profils de température du fluide, et des parois internes associé, qui ont été utilisés pour ce calcul sont présentés dans le Chapitre 4, Figure 4.20, et rappelé sur la Figure 6.24.

Figure 6.24: Evolution des pressions partielles des espèces du système I, Cs, Mo, O, H composant la phase gazeuse



En augmentant le gradient axial de température du fluide (et des parois internes) dans le four, les réactions chimiques en phase gaz et les phénomènes de condensation et de nucléation sont décalés vers l'amont du banc, par rapport au calcul standard décrit précédemment. Dans le même temps, la zone de condensation des vapeurs est réduite du fait de l'apparition précoce des aérosols.

En sortie de circuit, les quantités d'aérosols de CsI,  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  sont de même ordre de grandeur que pour le calcul standard (Tableau 6.6), du fait d'une zone de dépôt plus longue de 6 cm. Les ratios Mo/Cs et Cs/I sont peu modifiés par rapport au calcul standard. On trouve moins d'iode dans la phase gazeuse, seulement 18% de l'iode se trouve sous la forme HI (Tableau 6.6).

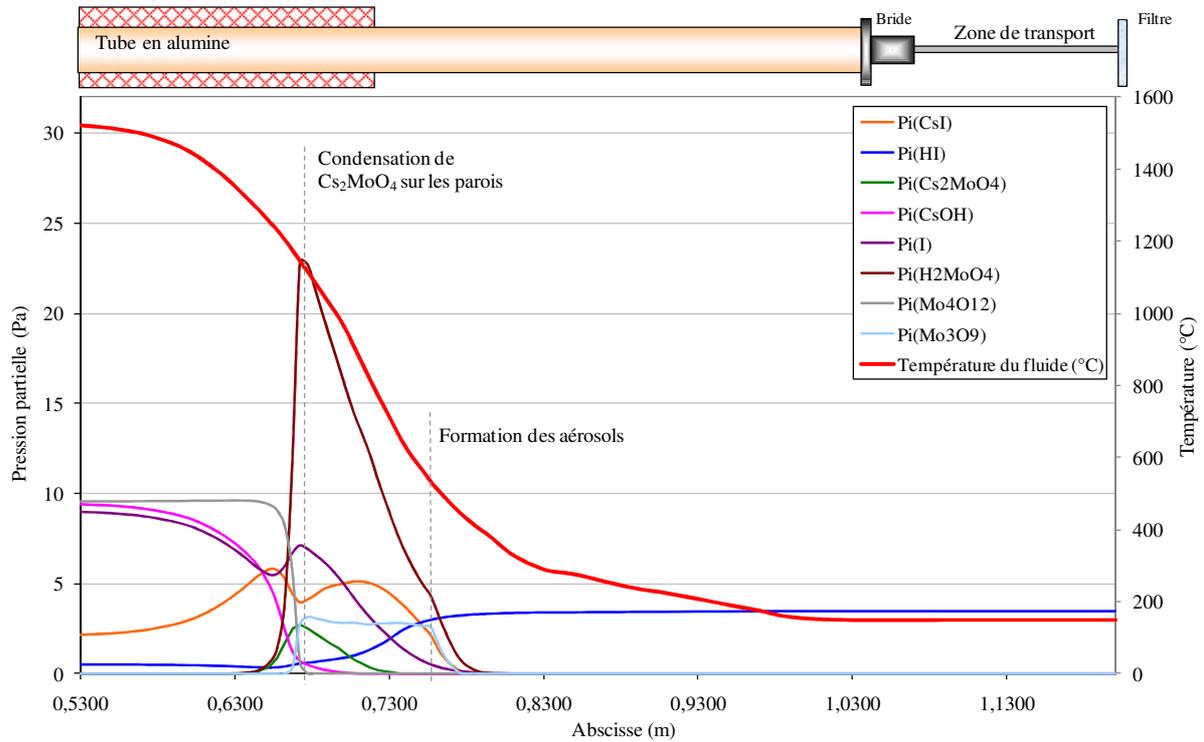
Tableau 6.6: Principaux résultats des masses totales condensées sur les parois et des masses des aérosols en suspension dans le dernier volume (V50), ainsi que le diamètre géométrique moyen associé à ces aérosols, et la fraction d'iode gaz en sortie

		Calcul standard	Calcul avec profil de température modifié
CsI	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$3,06 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^{-8}$
	Concentration d'aérosols en suspension V50 ( $\text{g/m}^3$ )	$2,21 \cdot 10^{-1}$	$2,66 \cdot 10^{-1}$
$\text{Mo}_3\text{O}_9$	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$7,71 \cdot 10^{-6}$	$8,18 \cdot 10^{-8}$
	Concentration d'aérosols en suspension V50 ( $\text{g/m}^3$ )	$3,13 \cdot 10^{-1}$	$3,94 \cdot 10^{-1}$
$\text{H}_2\text{MoO}_4$	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$4,19 \cdot 10^{-6}$	$2,97 \cdot 10^{-8}$
	Concentration d'aérosols en suspension V50 ( $\text{g/m}^3$ )	$2,21 \cdot 10^{-1}$	$4,05 \cdot 10^{-1}$
$\text{Cs}_2\text{MoO}_4$	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$2,18 \cdot 10^{-6}$	$2,40 \cdot 10^{-8}$
	Masse totale des vapeurs condensées sur les aérosols (kg)	$3,78 \cdot 10^{-8}$	$8,81 \cdot 10^{-8}$
Diamètre géométrique moyen des aérosols en suspension ( $\mu\text{m}$ )		0,671	0,635
Fraction d'iode gaz en sortie du circuit (%)		25	18
Rapport Mo/Cs dans la phase aérosol		3,4	3,2
Rapport Cs/I dans la phase aérosol		1	1

### 2.2.3 Modification du profil de température des parois internes

Le profil de température déterminé pour ce calcul est présenté dans le Chapitre 4, Figure 4.21. En modifiant la température des parois internes, on modifie la zone de condensation des vapeurs sur les parois entraînant la condensation de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_9$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  et CsI plus tôt dans le circuit. Ainsi, le molybdate  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  se condense en premier au niveau de l'abscisse 0,65 m au lieu de 0,70 m dans le cas standard.

Figure 6.25: Evolution des pressions partielles des espèces gazeuses du système I, Cs, Mo, O, H le long du circuit



On remarque sur la Figure 6.25 que la pression partielle en CsI évolue peu dès lors que la concentration en  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  en phase gazeuse diminue. On a alors une augmentation de la concentration en HI, l'iode ne réagissant pas avec Cs pour former CsI.

Lorsque la température du fluide atteint  $530^\circ\text{C}$ , les premiers aérosols de CsI se forment par nucléation homogène et les vapeurs résiduelles vont se condenser sur les aérosols. Cependant, aucun aérosol de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  ne se forme : toutes les vapeurs de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  se sont en effet condensées sur les parois avant que les aérosols ne se forment (Tableau 6.7). En sortie de circuit, le ratio molaire Cs/I des aérosols en suspension reste égal à 1. Par contre, l'iode gazeux à  $150^\circ\text{C}$  dans le dernier volume représente 67% de l'iode total en sortie de ligne (Tableau 6.7). On a donc une très nette augmentation de la fraction d'iode volatil.

Tableau 6.7: Principaux résultats des masses totales condensées sur les parois et des masses des aérosols en suspension dans le dernier volume (V50), ainsi que le diamètre géométrique moyen associé à ces aérosols, et la fraction d'iode gaz en sortie

		Calcul standard	Calcul avec profil de température des parois modifié
CsI	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$3,06.10^{-6}$	$7,98.10^{-6}$
	Concentration d'aérosols en suspension V50 ( $g/m^3$ )	$2,21.10^{-1}$	$8,34.10^{-2}$
Mo <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$7,71.10^{-6}$	$1,72.10^{-5}$
	Concentration d'aérosols en suspension V50 ( $g/m^3$ )	$3,13.10^{-1}$	$9,33.10^{-2}$
H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$4,19.10^{-6}$	$9,19.10^{-6}$
	Concentration d'aérosols en suspension V50 ( $g/m^3$ )	$2,21.10^{-1}$	$1,99.10^{-1}$
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$2,18.10^{-6}$	$5,39.10^{-6}$
	Masse totale des vapeurs condensées sur les aérosols (kg)	$3,78.10^{-8}$	$4,55.10^{-10}$
Diamètre géométrique moyen des aérosols en suspension ( $\mu m$ )		0,671	0,617
Fraction d'iode gaz en sortie du circuit (%)		25	67
Rapport Mo/Cs dans la phase aérosol		3,4	3,9
Rapport Cs/I dans la phase aérosol		1	1

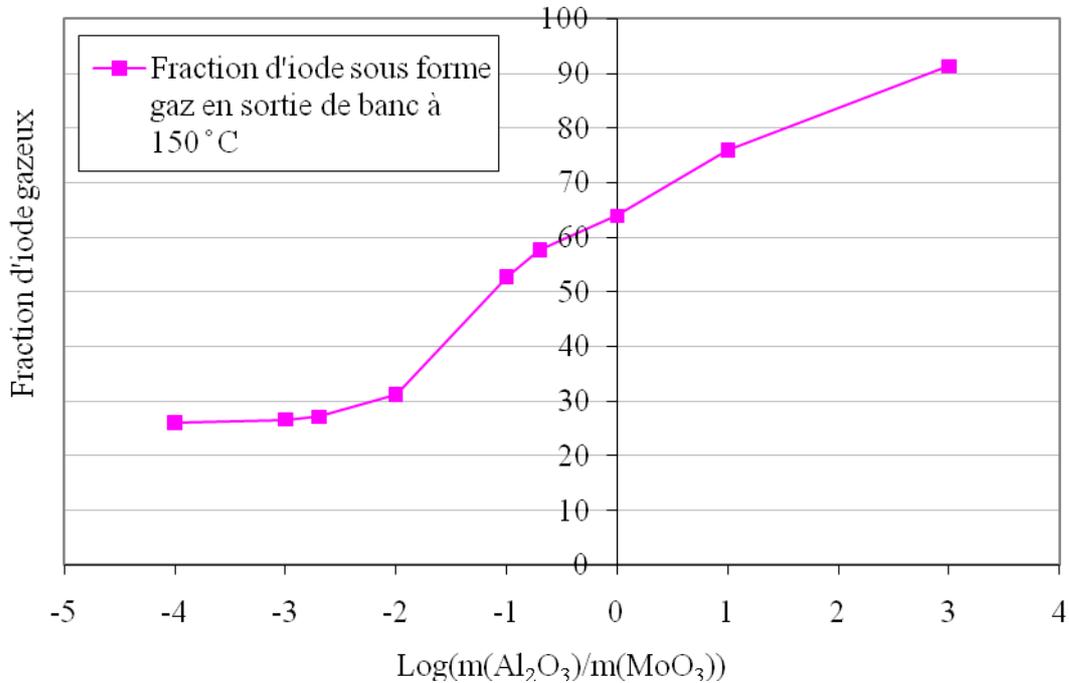
#### 2.2.4 Ajout de particules d'alumine

En ajoutant des particules d'alumine, composé non volatil pouvant exister expérimentalement dans le banc GAEC, on crée des surfaces de condensation supplémentaires pour les vapeurs. Pour évaluer les modifications que peut engendrer la présence de particules dans le banc sur les réactions physico-chimiques ayant lieu, plusieurs débits massiques pour les particules d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été choisis à partir du débit massique en MoO<sub>3</sub>, tels que les rapports  $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(MoO_3)$  soient compris entre  $10^{-4}$  et  $10^3$ .

La Figure 6.26 présente l'évolution de la fraction en iode en phase gazeuse calculée en sortie de banc GAEC à 150°C en fonction du rapport  $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(MoO_3)$  initial (exprimé sur la

figure en échelle log).

Figure 6.26: Evolution de la fraction d'iode en phase gaz en sortie de banc GAEC en fonction du débit massique en  $Al_2O_3$  injecté



On note une augmentation significative pour un rapport supérieur à 1/100. En deçà, la fraction d'iode reste équivalente à celle calculée pour le calcul standard (25%) signifiant que la présence de particules n'influence pas le déroulement des différents phénomènes modélisés.

Par contre, à partir du rapport  $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(MoO_3)=10^{-2}$ , la présence des particules a une influence significative sur les phénomènes, c'est-à-dire lorsque la surface de condensation offerte par les aérosols devient plus importante que celle des parois. On observe que la fraction d'iode volatile est d'autant plus importante que la quantité d'aérosols d' $Al_2O_3$  introduite augmente.

Pour les différents ratios  $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(MoO_3)$ , on a calculé la quantité d'alumine,  $m(Al_2O_3)_{V50}$ , collectée potentiellement sur les filtres. Pour cela, on a procédé de la manière suivante :

$$m(Al_2O_3)_{V50} = c(Al_2O_3)_{V50} \times \dot{Q}_v \times t$$

Où  $c(Al_2O_3)_{V50}$  est la concentration en aérosols d'alumine dans le dernier volume du maillage ( $kg/m^3$ ),  $\dot{Q}_v$  est le débit volumique du gaz porteur à  $150^\circ C$  ( $m^3/s$ ) et  $t$  est le temps de collecte

(10 minutes).

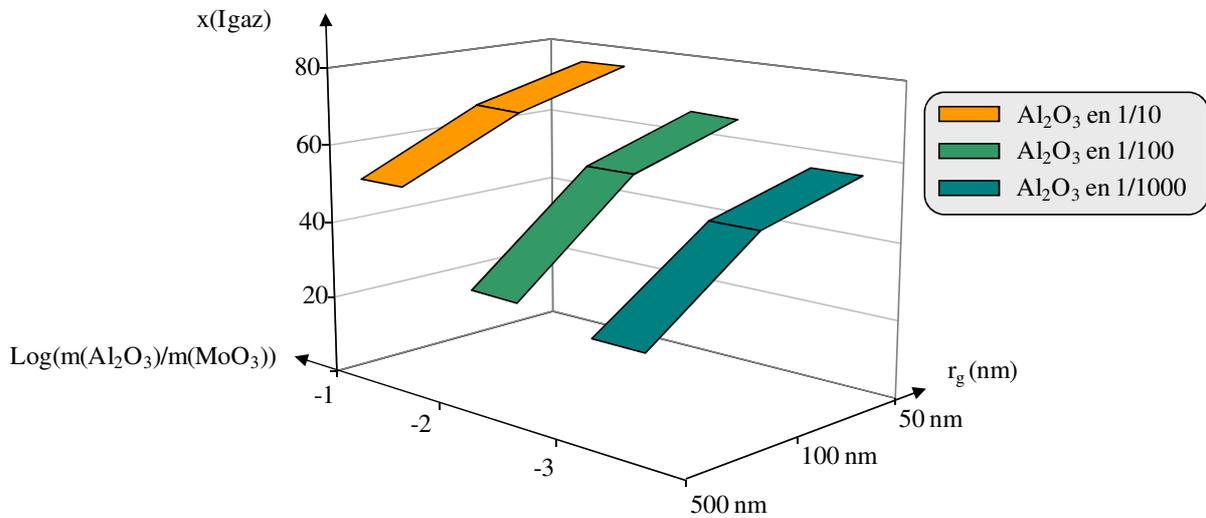
Les résultats obtenus sont tracés dans le Tableau 6.8. Ils sont à comparer avec la quantité de matière prélevée expérimentalement sur les filtres, de l'ordre de 10 à 15 mg. Ainsi, au-delà d'un ratio  $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(MoO_3)=1$ , la quantité d' $Al_2O_3$  injectée ne semble pas réaliste dans la mesure où l'on observerait une forte proportion d'aluminium sur les filtres par MEBE-EDX ou par DRX, ce qui n'est pas le cas.

Tableau 6.8: Masses théoriques d'aérosols d'alumine sur le filtre pendant 10 minutes

Rapport des débits $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(MoO_3)$	Masse d'aérosols d' $Al_2O_3$ (en mg) dans V50 pendant 10 minutes
1/10000	1,25E-04
1/1000	1,24E-03
1/500	2,47E-03
1/100	1,17E-02
1/10	9,31E-02
1/5	2,00E-01
1	8,41E-01
10	4,56E+00
100	1,78E+01

Par défaut, les aérosols introduits dans le système ont un rayon initial de  $5.10^{-7}$  m. Des calculs complémentaires ont donc été effectués en modifiant ce paramètre, pour trois rapports  $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(MoO_3)$ :  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$ . Les rayons initiaux choisis pour ces particules sont  $1.10^{-7}$  et  $5.10^{-8}$  m. La Figure 6.27 présente les évolutions des fractions en iode en phase gaz en sortie du banc GAEC en fonction du rapport  $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(MoO_3)$  initial et en fonction du rayon des particules d' $Al_2O_3$  initial.

Figure 6.27: Evolution de la fraction d'iode dans la phase gaz en sortie de banc GAEC en fonction de la quantité initiale d'aérosols d' $Al_2O_3$  et du rayon initial des particules



Sur cette figure (Figure 6.27), l'évolution de la fraction d'iode est croissante lorsque l'on augmente la quantité initiale de particules, comme déjà indiqué ci-dessus. De plus, la présence de particules de petite taille,  $r_g=50$  nm, favorise d'autant plus la formation d'iode en phase gaz, quelle que soit la concentration. Ces évolutions sont liées aux surfaces de condensation offertes par les aérosols d' $Al_2O_3$  pour la condensation des vapeurs, et en particulier pour la condensation de  $Cs_2MoO_4$ . De petits aérosols vont avoir une surface développée plus importante que de gros aérosols, favorisant ainsi la condensation des vapeurs.

Si l'on choisit un rapport  $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(MoO_3)=1$ , comme présenté dans le Chapitre 5 pour l'étude de la sublimation de  $MoO_3$ , et un  $r_g = 500$  nm par défaut, les principaux résultats obtenus pour ce calcul sont présentés dans le Tableau 6.9. En sortie du banc GAEC, la concentration en aérosols de  $Cs_2MoO_4$  est nettement plus importante. Le diamètre géométrique moyen des aérosols est lui aussi plus important, ce qui peut s'expliquer par une condensation plus importante des vapeurs sur les germes d' $Al_2O_3$  présents dans le circuit, comme on a pu le voir dans le Chapitre 4. Dans ce cas, il n'y a pas nucléation homogène des vapeurs de CsI.

Tableau 6.9: Principaux résultats des masses totales condensées sur les parois et des concentrations en aérosols en suspension dans le dernier volume (V50), ainsi que le diamètre géométrique moyen associé à ces aérosols, et la fraction d'iode gaz en sortie

		Calcul standard	Calcul avec un rapport $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(MoO_3)=1$
CsI	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$3,06 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$
	Concentration d'aérosols en suspension V50 ( $g/m^3$ )	$2,21 \cdot 10^{-1}$	$1,77 \cdot 10^{-1}$
Mo <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$7,71 \cdot 10^{-6}$	$3,35 \cdot 10^{-6}$
	Concentration d'aérosols en suspension V50 ( $g/m^3$ )	$3,13 \cdot 10^{-1}$	$4,84 \cdot 10^{-1}$
H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$4,19 \cdot 10^{-6}$	$2,51 \cdot 10^{-6}$
	Concentration d'aérosols en suspension V50 ( $g/m^3$ )	$2,21 \cdot 10^{-1}$	$3,55 \cdot 10^{-1}$
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$2,18 \cdot 10^{-6}$	$1,41 \cdot 10^{-6}$
	Masse totale des vapeurs condensées sur les aérosols (kg)	$3,78 \cdot 10^{-8}$	$2,43 \cdot 10^{-6}$
Diamètre géométrique moyen des aérosols en suspension ( $\mu m$ )		0,671	1,27
Fraction d'iode gaz en sortie du circuit (%)		25	64
Rapport Mo/Cs dans la phase aérosol		3,4	3,4
Rapport Cs/I dans la phase aérosol		1	1,9

### 2.2.5 Modification de la tension superficielle de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>

Dans la série des calculs présentés précédemment, on a vu que la présence de particules augmente la surface disponible pour la condensation des vapeurs induit une augmentation de la quantité de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> condensée, et en parallèle, un accroissement de la fraction d'iode volatile. Cet effet a été provoqué « artificiellement » en introduisant des particules d'alumine. On peut penser obtenir le même résultat si le molybdate Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> nucléé de manière homogène, ce qui n'est pas le cas dans le calcul standard. Après examen des paramètres de nucléation, il est apparu que le tension superficielle de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> est surestimée car prise par défaut comme étant égale à celle de l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub>. Or, il s'agit d'un paramètre clé dans le processus de nucléation (Martin, 1997). Un dernier calcul de sensibilité a donc été réalisé avec une valeur plus réaliste de la tension superficielle de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.

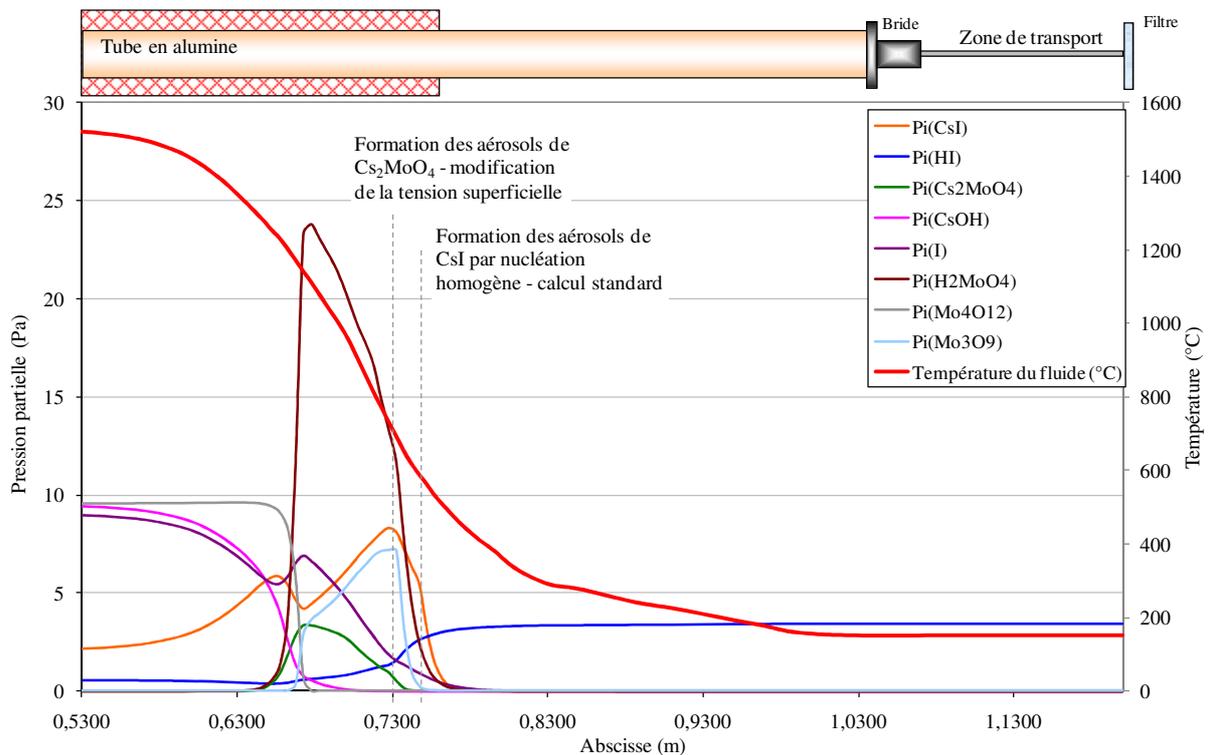
La littérature scientifique ne faisant pas mention d'études réalisées sur la tension de surface de

$\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , pour ce calcul on a modifié ce paramètre en utilisant la tension de surface de  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ . Celle-ci s'exprime en fonction de la température comme suit (Gossink, 1971) :

$$\sigma_{K_2MoO_4} = 0,1998 - 6,426 \cdot 10^{-3} T$$

Les résultats obtenus montrent que la modification de la tension superficielle de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  entraîne la formation d'aérosols par nucléation homogène lorsque la température du fluide est de  $774^\circ\text{C}$  (dans le calcul standard, la formation des aérosols se fait par condensation des vapeurs résiduelles sur les germes de nucléation de CsI vers  $560^\circ\text{C}$ ). On note sur la Figure 6.28, qui représente les évolutions des pressions partielles des espèces en phase gazeuse, une augmentation de la pression partielle en HI lorsque les aérosols de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  se forment au niveau de l'abscisse 0,73 m. La formation de ces particules implique une augmentation de la surface de condensation des vapeurs. La surface totale de condensation offerte par les aérosols est d'environ  $0,16 \text{ m}^2$ , elle est de l'ordre de  $10^{-4} \text{ m}^2$  pour les parois internes.

Figure 6.28: Evolution des pressions partielles des espèces du système I, Cs, Mo, O, H composant la phase gazeuse le long de la ligne GAEC



En sortie de circuit, la fraction d'iode dans la phase gazeuse est de 41% (Tableau 6.10), à comparer aux 25% obtenus avec le calcul standard.

On note que dans ce calcul, le taux de nucléation des aérosols de CsI est nul : il n'y a pas de

nucléation homogène des vapeurs de CsI. Les aérosols de CsI se forment par nucléation hétérogène, c'est-à-dire par condensation des vapeurs sur les germes de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.

Le Tableau 6.10 dresse un comparatif des résultats du calcul standard et du calcul avec prise en compte de la tension superficielle de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. On remarque en particulier que la concentration en aérosol de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> dans la phase en suspension est plus importante que pour le calcul standard.

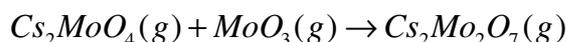
*Tableau 6.10: Principaux résultats des masses totales condensées sur les parois et des concentrations en aérosols en suspension dans le dernier volume (V50), ainsi que le diamètre géométrique moyen associé à ces aérosols, et la fraction d'iode gaz en sortie*

		Calcul standard	Calcul avec $\sigma(\text{Cs}_2\text{MoO}_4)$ modifiée
CsI	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$3,06 \cdot 10^{-6}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$
	Concentration d'aérosols en suspension V50 (g/m <sup>3</sup> )	$2,21 \cdot 10^{-1}$	$2,70 \cdot 10^{-1}$
Mo <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$7,71 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
	Concentration d'aérosols en suspension V50 (g/m <sup>3</sup> )	$3,13 \cdot 10^{-1}$	$5,71 \cdot 10^{-1}$
H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$4,19 \cdot 10^{-6}$	$2,55 \cdot 10^{-6}$
	Concentration d'aérosols en suspension V50 (g/m <sup>3</sup> )	$2,21 \cdot 10^{-1}$	$4,24 \cdot 10^{-1}$
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$2,18 \cdot 10^{-6}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$
	Masse totale des vapeurs condensées sur les aérosols (kg)	$3,78 \cdot 10^{-8}$	$8,46 \cdot 10^{-7}$
Diamètre géométrique moyen des aérosols en suspension (μm)		0,671	0,798
Fraction d'iode gaz en sortie du circuit (%)		25	41
Rapport Mo/Cs dans la phase aérosol		3,4	3,7
Rapport Cs/I dans la phase aérosol		1	1,3

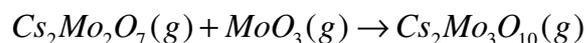
### 3 Discussion

Les résultats expérimentaux montrent la présence de molybdates de césium avec des rapports Mo/Cs de plus en plus élevés lorsque l'on se déplace vers l'aval du banc GAEC. Plusieurs scénarios sont envisageables pour expliquer la formation de ces molybdates de césium.

La première hypothèse est que ces composés se forment tous en phase gazeuse à partir du molybdate de césium d'ordre inférieur et de  $MoO_3$ . Les réactions mises en jeu pourraient alors s'écrire :



Puis,

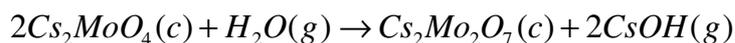


Jusqu'à



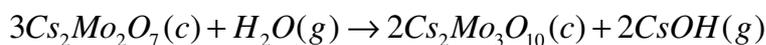
Une fois formés, les molybdates pourraient se condenser sur les parois ou sous la forme d'aérosols selon les niveaux de température rencontrés dans le banc GAEC. A notre connaissance, ces composés n'ont jamais été observés en phase gazeuse, à l'exception de  $Cs_2MoO_4$ .

Pour expliquer la formation des polymolybdates de césium, on peut également envisager des réactions hétérogènes entre la vapeur d'eau et les espèces condensées. Ainsi, le premier composé observé, à savoir  $Cs_2Mo_2O_7$ , pourrait être le produit de la réaction suivante :



On note que cette réaction libère du  $CsOH$  sous forme gaz.

De la même manière, à partir de  $Cs_2Mo_2O_7$ , il est possible d'écrire la formation de  $Cs_2Mo_3O_{10}$  comme suit :

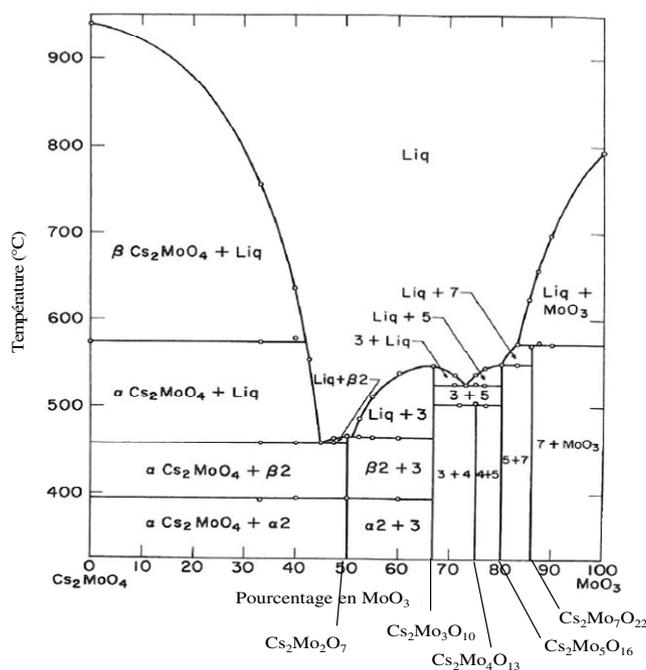


Ces réactions peuvent être écrites jusqu'à  $Cs_2Mo_7O_{22}$ , à partir du molybdate de césium d'ordre inférieur, et avec formation systématique de  $CsOH$  en phase gazeuse. Toutefois, ces réactions sont limitées en particulier pour les molybdates supérieurs, par le fait que le césium y est moins volatile (Powers).

Un dernier schéma réactionnel envisageable pour expliquer la formation des molybdates de césium en phase condensée est basé sur le diagramme de phases établi par Hoekstra

(Hoekstra, 1973) pour le système  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ , et présenté sur la Figure 6.29.

Figure 6.29: Diagramme de phase du système  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$  (Hoekstra, 1973)



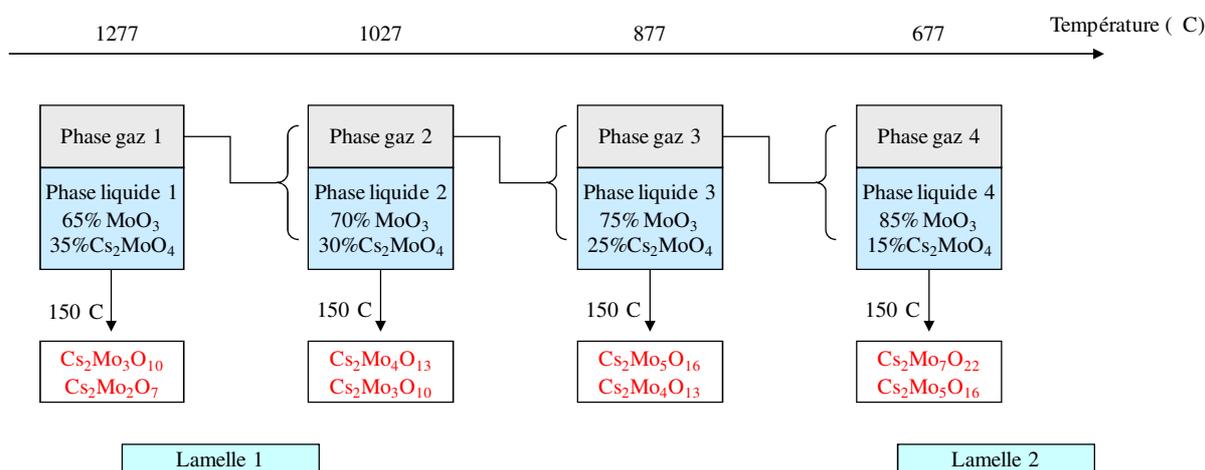
Ce diagramme, bien qu'établi en l'absence d'eau, permettrait d'expliquer les phases de polymolybdates de césium mises en évidence dans les conditions hydrothermales du banc GAEC. En particulier, lorsque la composition de la phase liquide initialement composée de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  s'enrichit en  $\text{MoO}_3$ , le molybdate de césium formé par condensation est plus riche en molybdène. Ainsi, on passe de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  à  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$  par augmentation de la proportion en  $\text{MoO}_3$  dans la phase liquide.

Nous avons tenté d'interpréter l'évolution de la composition de la phase condensée dans les conditions du banc GAEC à partir de calculs basés sur les équilibres thermodynamiques avec le code GEMINI2, en utilisant une base extraite de la base de données MEPHISTA (Barrachin, 2009) (Tableau A.2) et contenant les espèces issues du diagramme de phases publié par Hoekstra (Hoekstra, 1973). Les données d'entrée du calcul correspondent aux conditions expérimentales de l'essai 2, en ce qui concerne les rapports molaires et la fraction de vapeur d'eau :  $\text{Mo/Cs}=3,4$ ,  $\text{Cs/I}=1$  et  $\text{I/H}_2\text{O}=7,4 \cdot 10^{-5}$ . Les calculs ont été effectués entre  $1527^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ , par pas de  $50^\circ\text{C}$ .

La procédure de calcul suivie est schématisée Figure 6.30. A  $1277^\circ\text{C}$ , une première phase liquide apparaît, composée de 65% de  $\text{MoO}_3$  et de 35% de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ . Cette phase liquide est refroidie à  $150^\circ\text{C}$ , où l'on note l'apparition de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  et de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  en phase

condensée. Pour la seconde étape du calcul, on porte au pas de température suivant la phase gazeuse résiduelle du premier calcul. Ainsi, à 1027°C, le calcul à l'équilibre thermodynamique prédit une nouvelle phase liquide composée de 70% en MoO<sub>3</sub> et de 30% en Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Le refroidissement à 150°C de ce mélange conduit à la formation de Cs<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> et de Cs<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> en phase condensée. De la même manière que pour le premier calcul, la phase gazeuse résiduelle est portée au pas de température suivant, et ainsi de suite. En deçà de 677°C, il n'y a plus de phase liquide. La chimie en phase condensée peut alors être considérée comme très lente. De cette façon, on trouve par le calcul, une phase condensée composée de Cs<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> et Cs<sub>2</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>22</sub>, ainsi que de MoO<sub>3</sub> résiduel.

Figure 6.30: Présentation schématique des résultats du calcul GEMINI2 sur le système MoO<sub>3</sub>-CsI dans les conditions hydrothermales



Sur la Figure 6.30, on a également positionné les lamelles de quartz disposées dans le four, aux températures correspondantes. On note un bon accord entre les résultats des calculs et les résultats expérimentaux concernant la composition des phases condensées sur les lamelles. Pour valider ce schéma réactionnel conduisant à la formation des molybdates de césium à partir d'un mélange Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-MoO<sub>3</sub> en phase liquide, il faudrait ajouter une lame de silice entre les lamelles 1 et 2 pour repérer la formation de Cs<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, comme calculé par GEMINI2.

Dans la seconde partie de la discussion, on s'intéresse à la présence d'iode détectée expérimentalement dans la phase gazeuse en sortie du banc GAEC. Le Tableau 6.11 résume les résultats des calculs SOPHAEROS, calcul standard et calcul de sensibilité, effectués dans

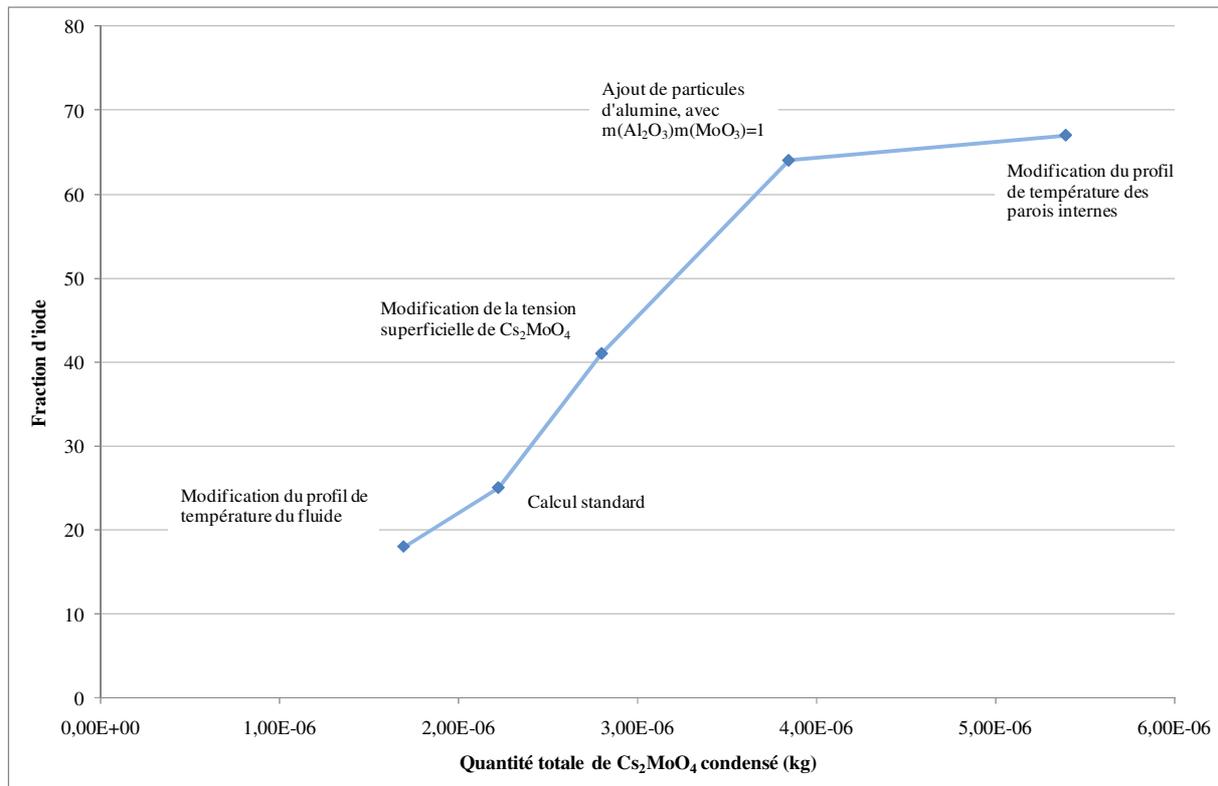
les conditions expérimentales de l'essai 2. Quel que soit le calcul, la fraction d'iode est systématiquement sous évaluée par rapport au résultat expérimental. D'autre part, alors que le ratio Mo/Cs calculé au niveau de la phase aérosol sur les filtres de sortie est proche de la valeur expérimentale, on observe un écart très important entre les simulations et les essais sur le ratio Cs/I.

Tableau 6.11: Récapitulatif des résultats des calculs SOPHAEROS

	Pourcentage d'iode en phase gaz	Fraction d'iode en phase gaz	Ratio Cs/I en phase aérosol	Ratio Mo/Cs en phase aérosol
Calcul standard	12	25	1	3,4
Calcul avec modification du profil de température du fluide	10	18	1	3,2
Calcul avec modification du profil de température des parois internes	27	67	1	3,9
Calcul avec ajout de particules d'alumine $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(MoO_3)=1$	42	64	1,9	3,4
Calcul avec modification de la tension superficielle de $Cs_2MoO_4$	27	41	1,3	3,7
Résultats expérimentaux (essai 2, L1)	35	99	56	4,8

Sur la Figure 6.31, on a tracé l'évolution de la fraction d'iode en phase gaz en fonction de la masse totale de  $Cs_2MoO_4$  condensé dans le banc GAEC, comprenant la part condensée sur les parois et celle condensée sur les aérosols. On constate que la fraction d'iode volatile augmente avec la quantité de  $Cs_2MoO_4$  condensée.

Figure 6.31: Evolution de la fraction d'iode gazeux en fonction de la masse totale de  $Cs_2MoO_4$  condensé

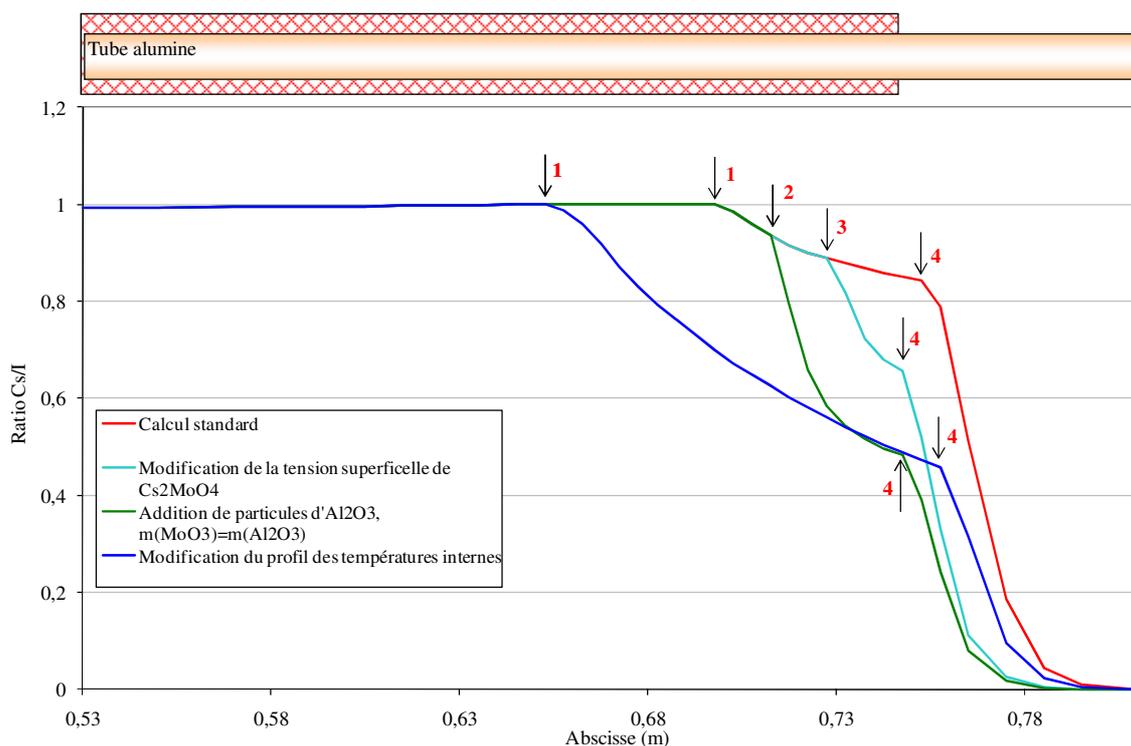


$Cs_2MoO_4$  à l'état condensé, en jouant le rôle de puits pour le césium en phase gaz, diminue la formation de CsI. En conséquence, l'iode monoatomique qui reste à l'état gazeux jusqu'à environ 600-550°C va réagir avec la vapeur d'eau et former du HI en quantité plus importante, ce qui mécaniquement accroît la fraction d'iode volatile. Pour illustrer cette explication, on a tracé sur la Figure 6.32, l'évolution du ratio Cs/I en phase gaz le long du tube. Les flèches correspondent aux différents phénomènes de condensation dans le tube :

1. Début de la condensation de  $Cs_2MoO_4$  sur les parois ;
2. Condensation de  $Cs_2MoO_4$  sur les aérosols d' $Al_2O_3$  ;
3. Nucléation de  $Cs_2MoO_4$  ;
4. Condensation de CsI par nucléation homogène ou hétérogène.

On constate que plus la condensation de  $Cs_2MoO_4$  débute précocement, plus la quantité d'iode volatile en sortie du banc est importante. Cela tend à démontrer l'impact de ce phénomène sur la formation d'iode gazeux.

Figure 6.32: Evolution du ratio molaire Cs/I en phase gazeuse pour les calculs effectués



Les différents calculs effectués à l'aide du code SOPHAEROS ont permis de montrer l'importance de la formation de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> en phase condensée pour la production d'iode en phase gazeuse.

Les simulations ne permettent pas d'obtenir des fractions d'iode observées expérimentalement, et ce malgré la condensation forcée de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> par exemple sur les parois ou sur des particules d'alumine.

Certains points sont donc à affiner tels que, par exemple, la révision de certaines données thermodynamiques pour la partie modélisation, les profils de température expérimentaux, en particulier pour les températures de parois internes. De même, il conviendrait d'évaluer la quantité réelle de particules d'alumine, pour la partie expérimentale.

## 4 Conclusions

La co-sublimation de CsI et de MoO<sub>3</sub>, avec un excédent de MoO<sub>3</sub>, sous vapeur d'eau dans le banc GAEC conduit à la formation de particules en forme de bâtonnets, dont la longueur ne dépasse pas 500 nm. L'analyse moléculaire de ces particules par microspectrométrie Raman

indique la présence de deux molybdates de césium,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ , ainsi que de  $\alpha\text{-MoO}_3$ , forme orthorhombique initiale de  $\text{MoO}_3$ . Cette analyse moléculaire a été confirmée par DRX, qui a également permis de mettre en avant une faible quantité de CsI présent sur les filtres. Les rapports molaires Mo/Cs et Cs/I établis à partir des analyses élémentaires réalisées sur les filtres sont respectivement, en moyenne sur les 3 essais, de 4 et de 60, indiquant une faible quantité d'iode, probablement sous la forme CsI, sur le filtre. Les solutions des bulleurs placés en aval des filtres de collecte ont permis de piéger la phase gazeuse résiduelle à  $150^\circ\text{C}$  en sortie du banc GAEC. Les analyses des divers prélèvements effectués ont révélé la présence d'iode dans toutes les solutions analysées, les quantités en molybdène et en césium n'étant pas significatives. Les analyses élémentaires des filtres et des solutions de bullage ont permis d'évaluer la fraction d'iode sous forme gaz ( $\text{HI}$  ou  $\text{I}_2$ ) à  $150^\circ\text{C}$  à 99% en moyenne sur les 3 essais. En sortie du banc GAEC, la quasi-totalité de l'iode est donc sous forme gaz, une faible quantité d'aérosols de CsI étant présente sur le filtre.

L'analyse des dépôts présents sur les lames de silice, disposées en sortie du four entre  $1100$  et  $270^\circ\text{C}$ , montre la formation de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  entre  $1000$  et  $700^\circ\text{C}$ , puis de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$  en dessous de  $650^\circ\text{C}$ . La formation de ces molybdates par réaction entre  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{MoO}_3$  en phase condensée est proposée comme explication la plus probable.

Les simulations réalisées à l'aide du code SOPHAEROS font apparaître une sous-estimation de la fraction d'iode dans la phase gaz en sortie du banc. De même, le rapport Cs/I déterminé dans la phase aérosol est sous-évalué par rapport aux résultats expérimentaux. La réalisation de calculs de sensibilité a permis de mettre en avant l'influence de la condensation de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  sur la formation d'iode en phase gaz.

**Chapitre 7 : Co-sublimation de  $\text{MoO}_3$   
et de CsI sous vapeur d'eau –  
Mélanges excédentaires en CsI**

---



Dans ce chapitre sont présentés les résultats concernant une autre partie de l'étude de la cosublimation de mélanges CsI et MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau dans le système GAEC, lorsque CsI est en excès par rapport à MoO<sub>3</sub>.

La première partie de ce chapitre est dédiée à la présentation des résultats des essais de sublimation simultanée de CsI et de MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau. Des simulations à l'aide du code SOPHAEROS ont été effectuées et les résultats des calculs sont présentés dans la seconde partie. Une discussion autour de tous les résultats est proposée dans le troisième paragraphe.

## 1 Approche expérimentale

### 1.1 Cosublimation de CsI et de MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau dans le banc GAEC

Un seul essai de sublimation simultanée de CsI et de MoO<sub>3</sub> a été réalisé, pour lequel la concentration vaporisée en CsI est nettement supérieure à celle de MoO<sub>3</sub>.

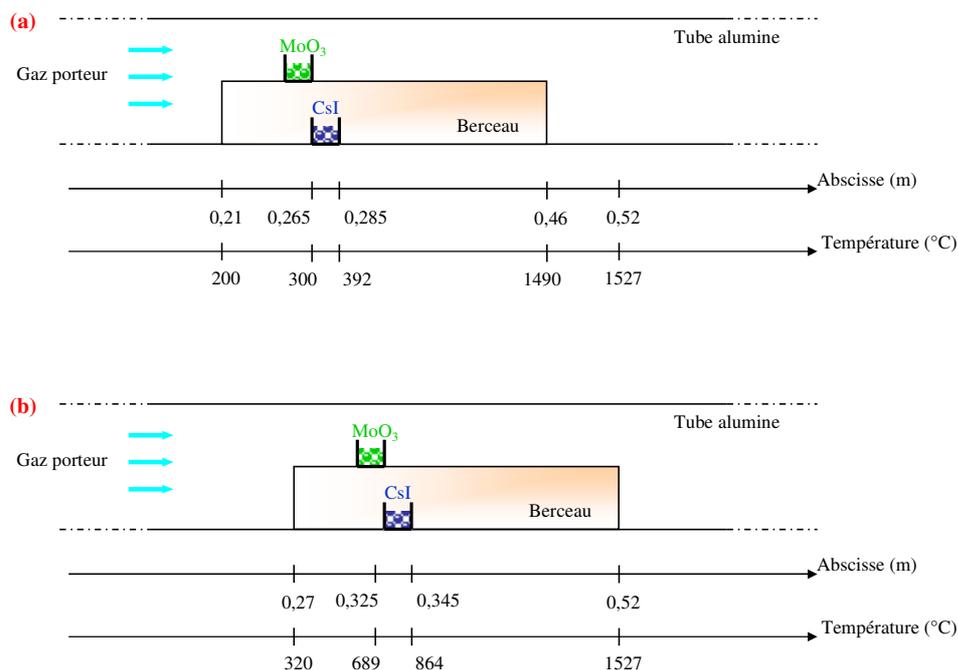
Les températures de positionnement des creusets contenant les poudres de CsI et de MoO<sub>3</sub> pendant la phase de vaporisation sont respectivement 864 et 689°C. Elles sont indiquées sur la Figure 7.1 avec les positions des creusets dans le four.

Les résultats des masses vaporisées de MoO<sub>3</sub> et de CsI ainsi que des concentrations et les débits massiques à 1527°C sont présentés dans le Tableau 7.1.

Tableau 7.1 : Bilan de la cosublimation de CsI et de MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau

	CsI	MoO <sub>3</sub>
Masse vaporisée (g)	0,8246	0,0677
Débit molaire (mol/s)	$4,3327 \cdot 10^{-7}$	$6,3657 \cdot 10^{-8}$
Concentration à 1527°C (mol/l)	$3,8423 \cdot 10^{-6}$	$5,6453 \cdot 10^{-7}$
Rapport molaire Mo/Cs	0,15	

Figure 7.1 : Positionnement des creusets dans le tube en alumine avant (a) et après déplacement (b) du berceau

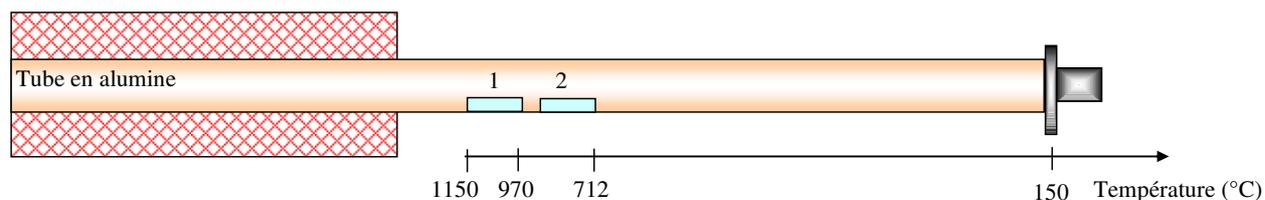


## 1.2 Cocondensation des espèces du système I, Cs, Mo, O, H sous vapeur d'eau dans le banc GAEC

### 1.2.1 Dépôts collectés dans le tube entre 1150 et 712°C

Pour cet essai, deux lames de silice ont été placées dans le tube à des niveaux de température compris entre 1150 et 712°C (Figure 7.2). Les lames sont extraites du tube après refroidissement sous argon sec, puis caractérisées par microscopie optique et électronique (MEBE) et analysées par microspectrométrie Raman et microsonde électronique (MEB-EDX)

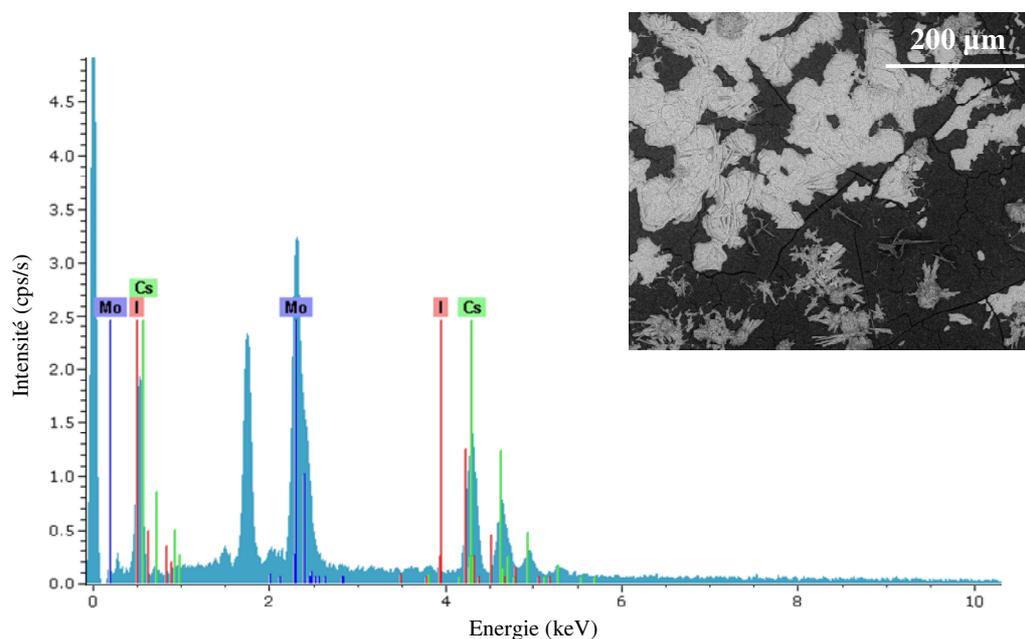
Figure 7.2 : Positionnement et température des lamelles de quartz dans le tube en alumine, en aval du four



Les images de microscopie électronique (MEBE) de la Figure 7.3 montrent les premiers

condensats sur la plaque 1 à une abscisse correspondant approximativement à 1100°C dans le four. On remarque sur l'image deux types de morphologies : des petits cristaux en aiguilles d'environ 80 µm de long et des dépôts massifs d'environ 100 µm. Les spectres d'émissions X (MEB-EDX) sont analogues pour les deux types de morphologies. Ils démontrent la présence de Mo et Cs avec une teneur en I négligeable.

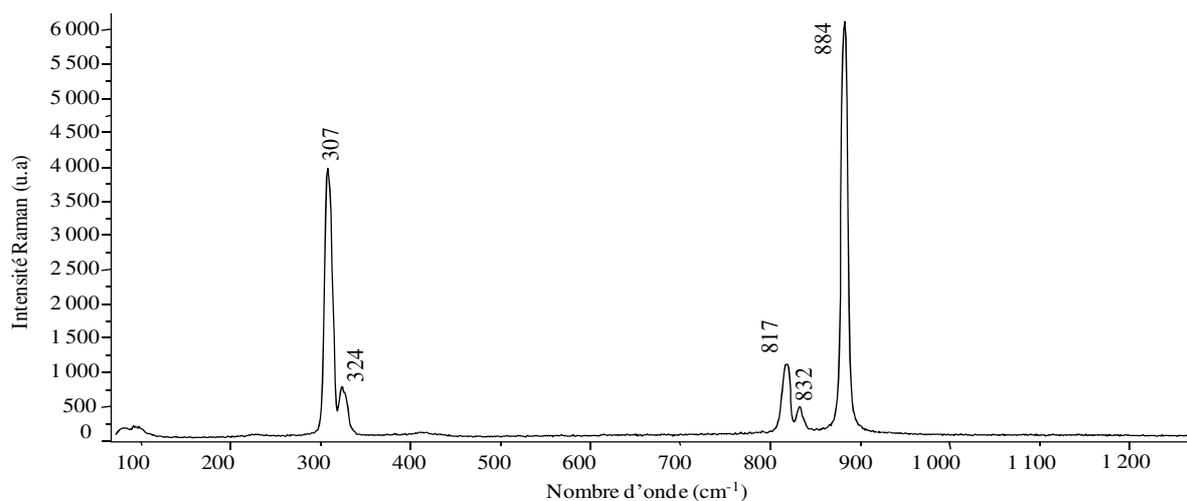
Figure 7.3 : Image de microscopie électronique (MEBE) caractéristique des premiers condensats sur la lame 1 pour une température de dépôt de 1100 °C, ainsi qu'un spectre d'émission X (EDX) caractéristique du condensat



L'analyse moléculaire par microspectrométrie Raman des premiers condensats à 1100°C met en évidence une seule espèce dont le spectre, présenté sur la Figure 7.4, correspond à celui de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  d'après (Hoekstra, 1973).

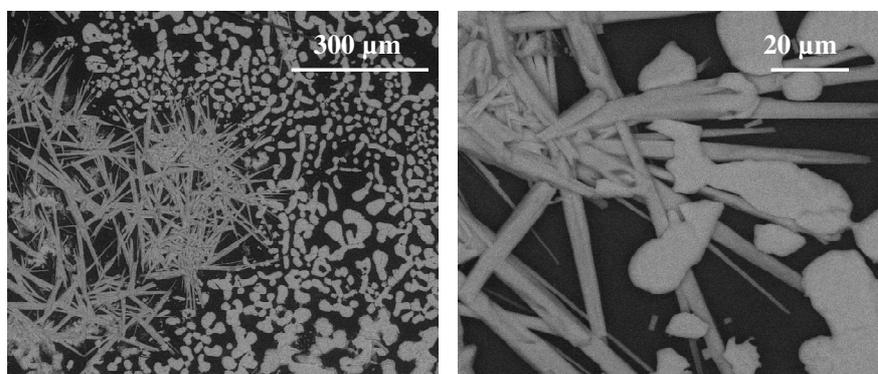
On rappelle que  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace  $\text{Pmnc}$  ( $\text{D}_{2h}^{16}$ ) (Kools, 1970). Les bandes de moyennes fréquences (entre 800 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) sont attribuées aux modes d'élongation Mo-O et les bandes de basses fréquences ( $< 400 \text{ cm}^{-1}$ ) sont des modes de déformation angulaires. Le spectre Raman est caractéristique principalement des modes d'élongation  $\nu(\text{Mo-O})$  de l'anion  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans la structure de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ .

Figure 7.4 : Spectre Raman du condensat collecté à 1100°C attribué à  $Cs_2MoO_4$



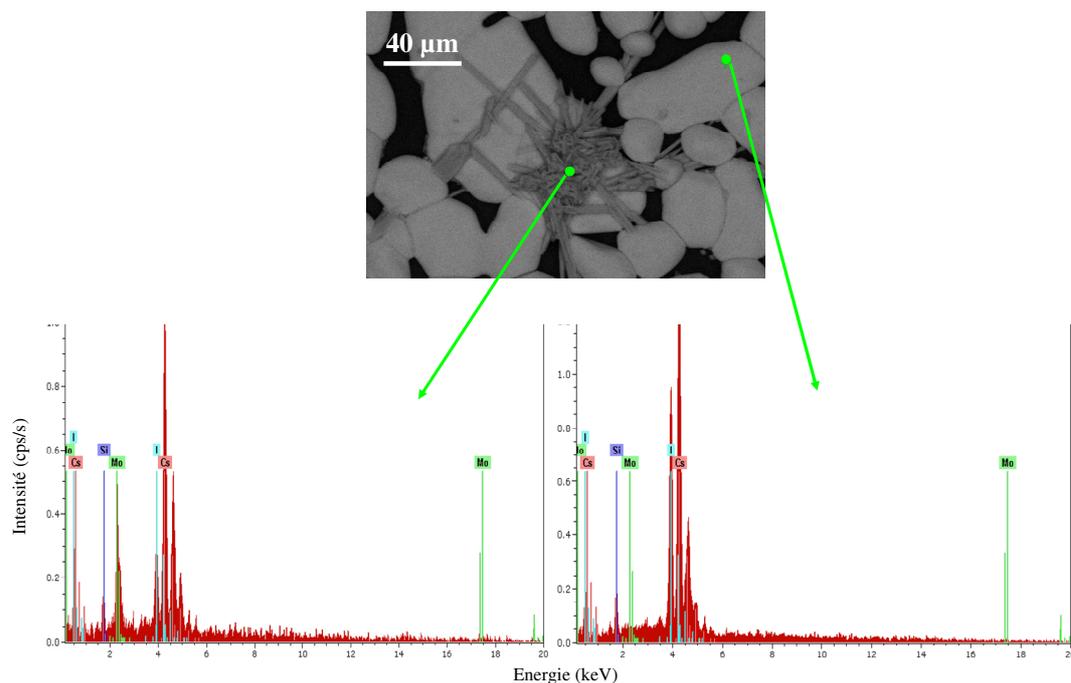
Pour des condensats obtenus entre 970 et 850°C, on observe des modifications de morphologie qui sont visibles sur la Figure 7.5. Des cristaux en aiguilles d'environ 100  $\mu\text{m}$  de longueur voisinent avec des condensats d'environ 20  $\mu\text{m}$  en moyenne.

Figure 7.5 : Images de microscopie électronique (MEBE) caractéristiques des condensats sur la lame 1 pour des températures de dépôt entre 970 et 850°C



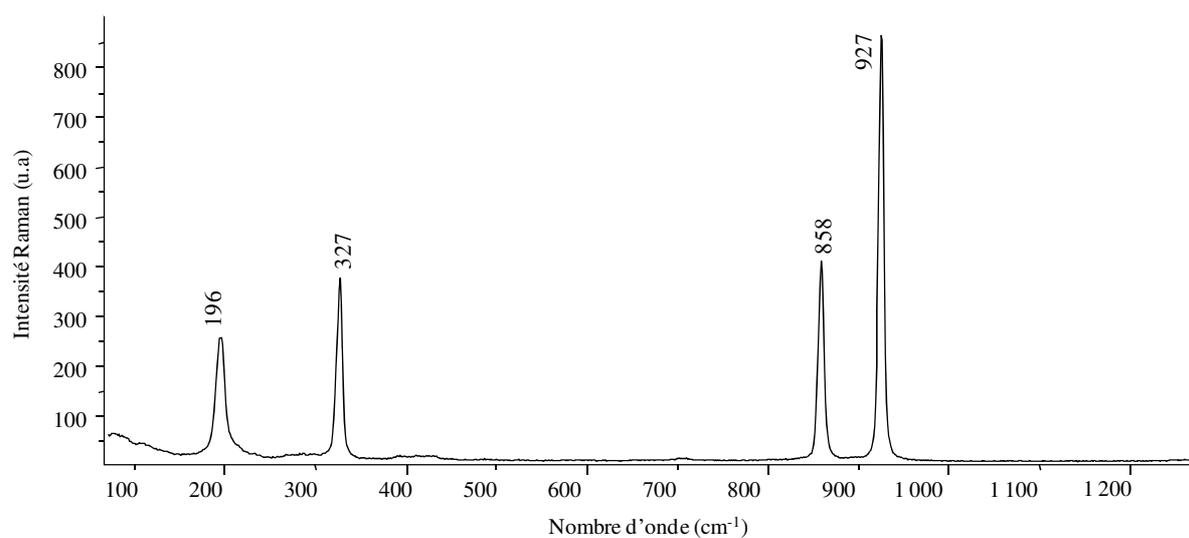
Les analyses élémentaires locales (MEB-EDX) indiquent que les condensats sont composés majoritairement de Cs et de I, alors que les aiguilles ont une teneur élevée en Mo (Figure 7.6).

Figure 7.6 : Image de microscopie électronique (MEBE) et spectres d'émission X (MEB-EDX) des aiguilles et des condensats formés vers 800°C



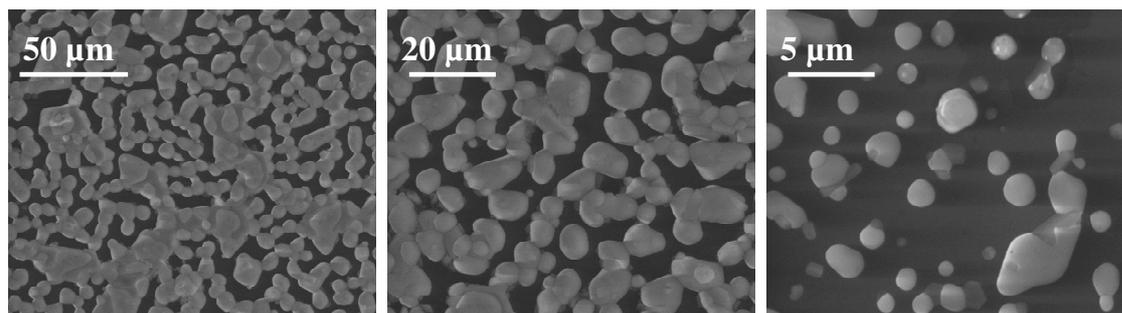
L'analyse moléculaire par microspectrométrie Raman des zones de dépôts à 800°C met en évidence 2 spectres Raman d'espèces pures correspondant à ceux de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  (Figure 7.4) et de l'acide molybdique  $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Figure 7.7).

Figure 7.7 : Spectre Raman extrait du condensat collecté à 800 °C et attribué à l'acide molybdique ( $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )



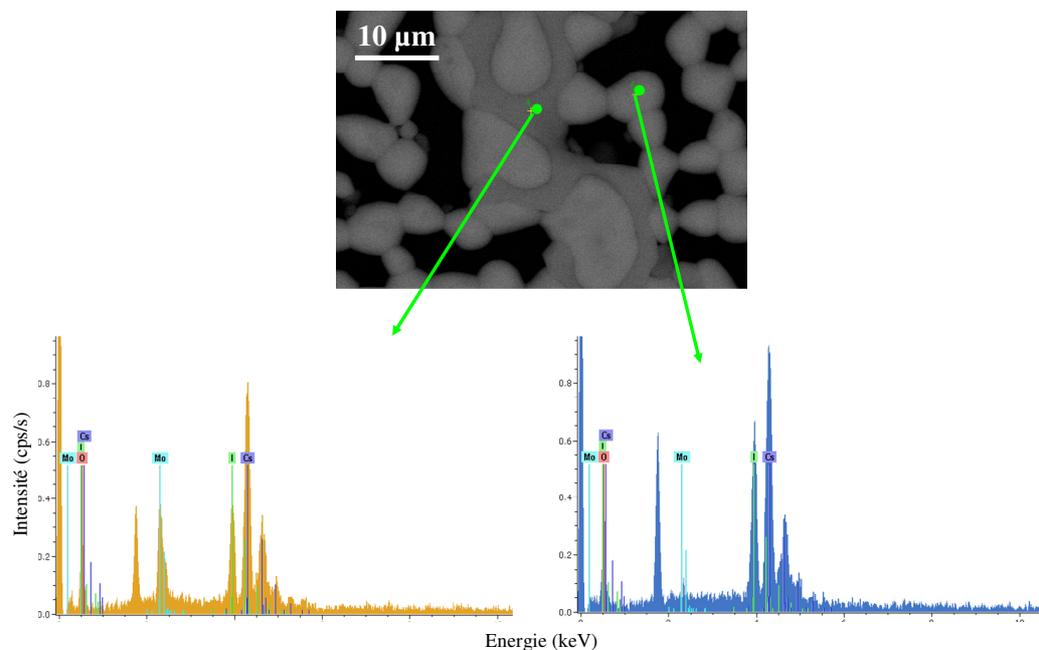
Les morphologies des particules se dessinent de plus en plus nettement sur des dépôts collectés à des températures inférieures à 800°C sur la lamelle 2. On distingue sur la Figure 7.8 des agglomérations de particules d'apparence sphérique dont le diamètre géométrique passe d'une dizaine de  $\mu\text{m}$  (800°C) à 1  $\mu\text{m}$  (710°C).

Figure 7.8 : Images de microscopie électronique (MEBE) des particules déposées de 800°C à 710°C



L'analyse élémentaire ponctuelle par émission X (MEB-EDX) montre des spectres différents suivant les structures pointées (Figure 7.9).

Figure 7.9 : Image de microscopie électronique (MEBE) et spectres d'émission X (MEB-EDX) des particules formées entre 800 et 710°C



Ainsi, les particules les plus sphériques formées entre 800 et 710°C sont composées essentiellement de Cs et de I, ce qui laisse supposer que les billes sont des particules composées majoritairement de CsI. Les structures plus complexes de par leur morphologie ont une teneur plus élevée en Mo. L'analyse par microspectrométrie Raman de ces structures contenant du Mo révèle la présence de l'acide molybdique ( $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

### 1.2.2 Analyse des quantités résiduelles en I, Cs et Mo à 150°C : ligne 'by-pass'

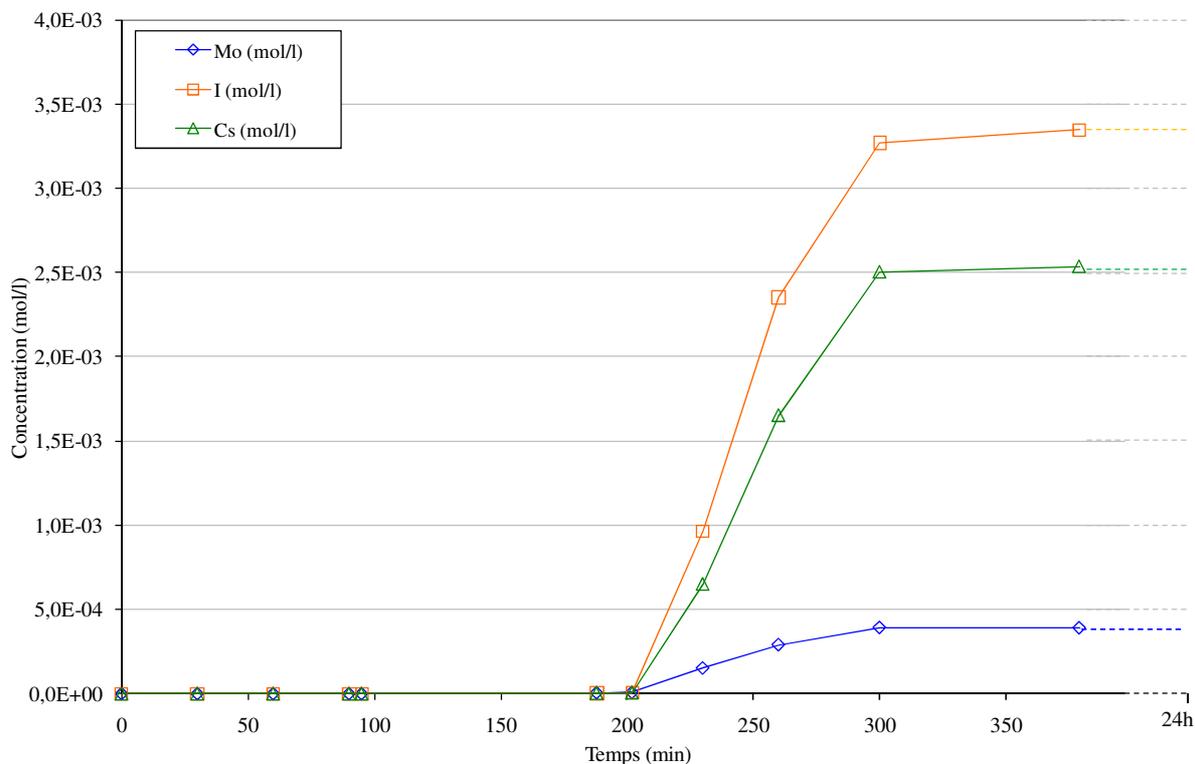
La ligne 'by-pass', composée de deux bulleurs Bbp1 et Bbp2 placés en série et contenant une solution de soude (0,1 mol/l), permet d'évaluer les quantités des éléments I, Cs, Mo relâchés à 150°C en sortie de ligne durant les étapes encadrant la collecte des aérosols sur les filtres, placés sur les lignes du splitter. La ligne est schématisée sur la Figure 4.3 du Chapitre 4.

La Figure 7.10 présente les évolutions en fonction du temps des concentrations en I, Cs et Mo piégés dans la solution du bulleur Bbp1. Mo, Cs et I ne sont détectés qu'après le placement des creusets aux températures de vaporisation. Les quantités piégées avant le déplacement du berceau sont faibles, et estimées à moins de 0,01% de la quantité finale piégée, quel que soit l'élément. Les concentrations en Mo, I et Cs augmentent quasi-linéairement et simultanément dans le bulleur pendant le temps de la vaporisation (~100 minutes). On peut donc supposer que la vaporisation simultanée des poudres de CsI et de  $\text{MoO}_3$  s'effectue avec des débits molaires relativement constants.

Les analyses effectuées en fin d'essai sur la solution du bulleur Bbp2, placé après Bbp1, montrent qu'une très faible quantité d'iode, de césium et de molybdène n'a pas été piégée dans Bbp1. Elle ne représente que 10<sup>-3</sup>% de la quantité totale piégée dans Bbp1, pour les trois éléments.

Les quantités maxima de Mo, de Cs et de I collectées à 150°C dans les bulleurs représentent approximativement 25, 24 et 34% des quantités de Mo, Cs et I vaporisés à 1527°C, respectivement. Il est évident qu'une partie importante des quantités de Cs, I et Mo vaporisés reste sous la forme de dépôts dans le montage en amont des bulleurs.

Figure 7.10 : Evolutions des concentrations en I, Cs et Mo dans le bulleur Bbp1 de la ligne 'by-pass'

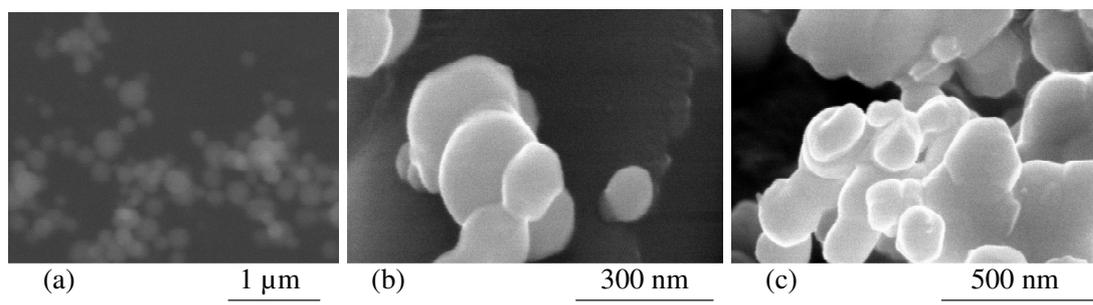


### 1.2.3 Particules collectées sur les filtres à 150°C

Les particules ont été collectées sur 3 filtres (F1, F2 et F3) des lignes L1, L2 et L3 du splitter. Les temps de collecte sont de 10 minutes sur 2 filtres (F1 et F2) et de 30 secondes sur le 3<sup>ième</sup> (F3).

La microscopie électronique MEBE conventionnelle ne permet d'obtenir des images des fines particules avec une bonne résolution (Figure 7.11(a)). La technologie MEB-FEG est adaptée à cette problématique et on distingue clairement sur les images de la Figure 7.11 (b et c) la morphologie en forme de palet des particules dont le diamètre moyen est compris entre 0,1 et 0,5  $\mu\text{m}$  d'après la projection 2D de l'image. Les images montrent également l'agglomération des particules sur les filtres.

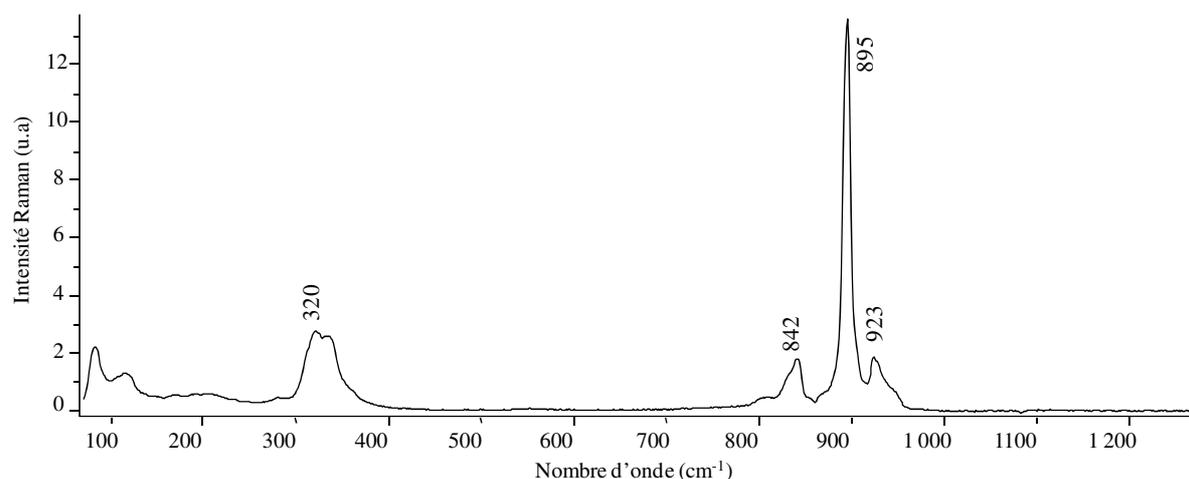
Figure 7.11 : Images MEBE (a) et MEB-FEG (b et c) typiques des particules collectées sur les filtres à 150°C



Les spectres d'émission X (MEB-EDX) des particules montrent la présence simultanée de Mo, Cs et I en proportions variables.

L'analyse moléculaire par microspectrométrie Raman automatisée met en évidence 2 espèces dont les spectres Raman sont attribués à l'acide molybdique ( $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (Figure 7.7) et à  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Figure 7.12).

Figure 7.12 : Spectre extrait de l'analyse des particules collectées à 150°C sur les filtres et attribué à  $\text{MoO}_4^{2-}$  ( $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )



Malgré l'utilisation d'un balayage d'argon sec au cours du refroidissement des filtres, on constate la présence d'eau qui se manifeste par l'hydratation des composés. Avec un balayage d'argon sec, une condensation de  $\text{MoO}_3$  dans un essai GAEC décrite dans le Chapitre 5 conduit à des particules de  $\text{MoO}_3$  anhydre sur les filtres. Par contre la présence d'eau de condensation conduit à des particules d'acide molybdique ( $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Il est possible

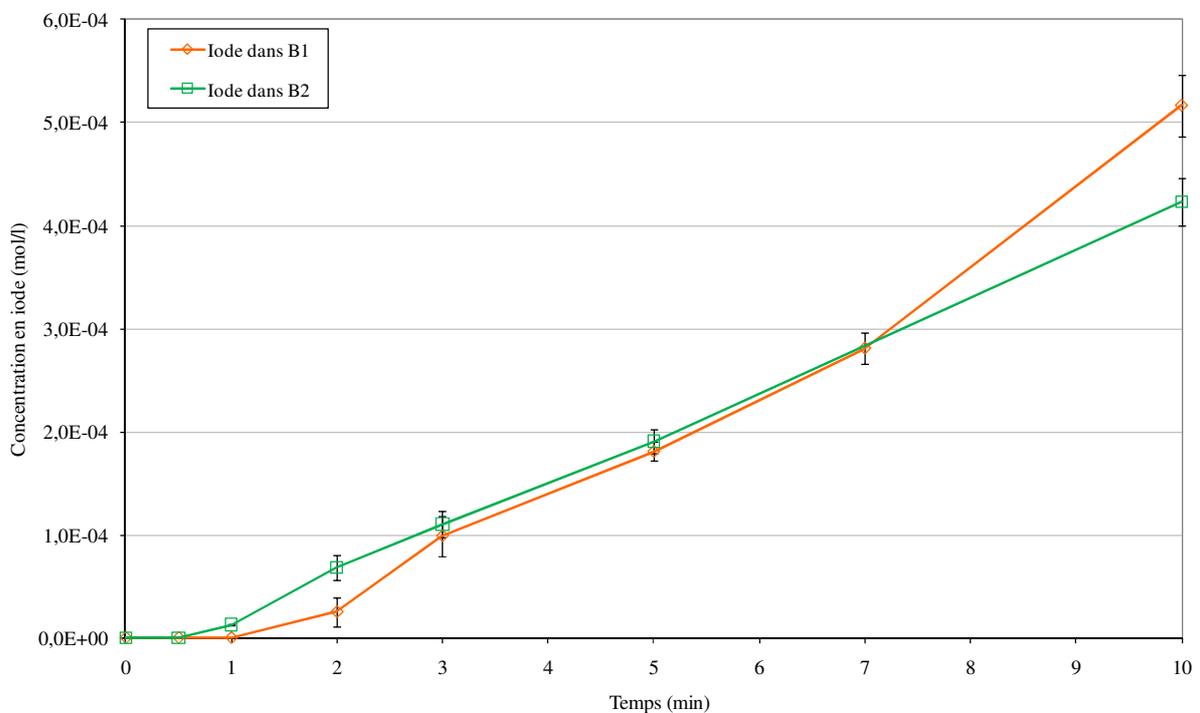
toutefois qu'un phénomène de déliquescence induit par des particules de CsI puisse retenir l'eau sur les échantillons en présence d'une humidité relative supérieure à 60 % à température ambiante. Les diffractogrammes de rayons X des filtres mettent en évidence les phases CsI et Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> mais également des phases non identifiées. L'analyse élémentaire globale des filtres donne une composition moyenne Mo/Cs = 0,15 et Cs/I ~1 qui correspond aux ratios Mo/Cs et Cs/I injectés dans le banc GAEC.

#### 1.2.4 Quantités résiduelles de Mo, de Cs et de I en aval des filtres

En sortie du filtre de collecte des particules, l'analyse des prélèvements réalisés dans les solutions des bulleurs durant le temps de collecte indique que seul l'iode est présent en quantités notables en sortie des filtres.

Les concentrations en Mo et Cs détectées sont négligeables. En effet, alors que la concentration en iode augmente constamment durant les 10 minutes de collecte, comme le montre la Figure 7.13, les concentrations en Mo et Cs restent très faibles par rapport aux « blancs » de la solution initiale.

Figure 7.13 : Evolution de la concentration en iode dans les bulleurs B1 et B2



La quantité finale d'iode dans B1 et B2 correspond à 9,4% et 9,2%, respectivement, de la quantité vaporisée en iode durant l'essai.

En se référant à l'analyse ICP-MS réalisée sur les filtres de collecte, on peut établir la fraction que représente la phase gazeuse par rapport à la totalité de l'iode détecté à 150°C en sortie de ligne. Ainsi, on évalue à 20% la fraction d'iode sous forme gaz en sortie de la ligne 1, et 23% pour la ligne 2.

### 1.2.5 Synthèse des résultats expérimentaux

Cet essai de co-sublimation de MoO<sub>3</sub> et de CsI sous vapeur d'eau, avec un excédent de CsI, a conduit à la formation de particules submicroniques en forme de palets, observées au niveau des filtres de prélèvement. Les composés MoO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O et Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O ont été identifiés par microspectrométrie Raman au niveau des particules. D'autre part, la présence de CsI suspectée suite à l'analyse par MEBE-EDX a été confirmée par DRX. Dans cet essai, la mise en place de lamelles de quartz en aval du tube en alumine a permis d'identifier les espèces moléculaires présentes à haute température, précurseurs des formations des composés constituant les particules collectées à 150°C. En particulier, la formation de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> a été mise en avant au niveau de la lamelle correspondant à une température fluide de l'ordre de 1100°C.

Malgré un excès important en CsI (Mo/Cs=0,15), de l'iode sous forme gaz a été détecté en sortie du banc GAEC. La fraction d'iode en phase gaz représente entre 20 et 23% de l'iode total présent à 150°C..

## **2 Modélisation de la chimie et du transport dans la ligne GAEC**

### *2.1 Equilibres chimiques en phase gazeuse dans le système {I, Cs, Mo, O, H}*

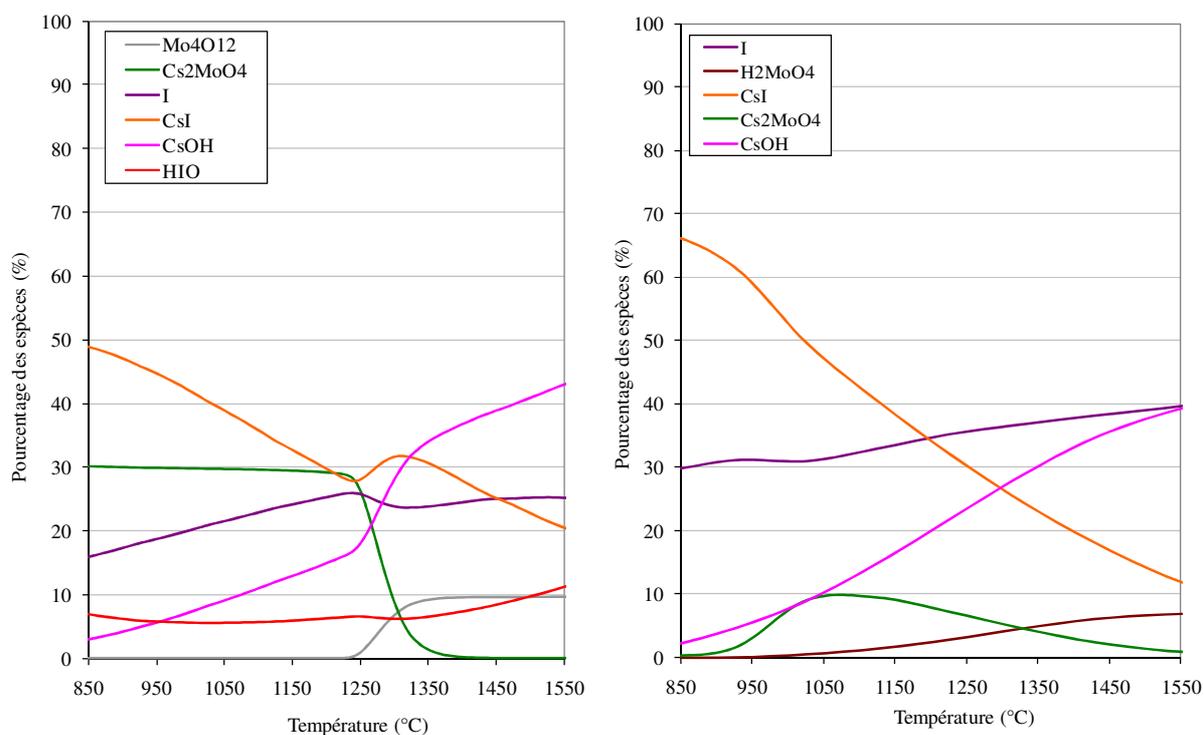
Les proportions des espèces composant la phase gazeuse, de 1550 à 850°C, ont été évaluées en utilisant les deux codes de calcul utilisés durant cette étude, à savoir GEMINI2 et SOPHAEROS. Leurs bases respectives sont BANK05 (Tableau A.1) et MDB (ASTEC v1.3). Les données d'entrée correspondent aux conditions expérimentales : Cs/I=1, Mo/Cs=0,15 et I/H<sub>2</sub>O=7.10<sup>-4</sup>.

La Figure 7.14 présente les résultats des calculs. Sur toute la gamme de températures balayée, les codes s'accordent pratiquement sur les mêmes espèces, mais en proportions différentes. A 1550°C, I, CsOH et CsI sont prédits par les deux calculs, auxquelles s'ajoutent HIO dans le

calcul SOPHAEROS. En ce qui concerne les espèces du molybdène, on trouve  $\text{Mo}_4\text{O}_{12}$  en phase gazeuse dans le calcul SOPHAEROS et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  dans le calcul GEMINI2. Lorsque la température diminue, la formation de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  est prédite par les deux codes.

A  $850^\circ\text{C}$ , i.e. à la température où apparaissent les premières condensations ( $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  en particulier), les deux calculs prédisent une fraction d'iode monoatomique qui représente 15% et 30% des espèces présentes en phase gaz, respectivement pour SOPHAEROS et GEMINI2. Cet iode atomique va disparaître dans la phase condensée sous la forme de  $\text{CsI}$ . Il peut aussi rester en phase gaz sous la forme de  $\text{I}_2$  ou  $\text{HI}$ , et donc perdurer jusqu'en sortie du banc à  $150^\circ\text{C}$ .

Figure 7.14 : Proportions respectives des espèces gazeuses formées entre  $850$  et  $1550^\circ\text{C}$ , à partir des logiciels SOPHAEROS (gauche) et GEMINI2 (droite)



## 2.2 Modélisation de la chimie et du transport dans le banc GAEC des espèces du système $\{\text{I}, \text{Cs}, \text{Mo}, \text{O}, \text{H}\}$ à l'aide du code SOPHAEROS

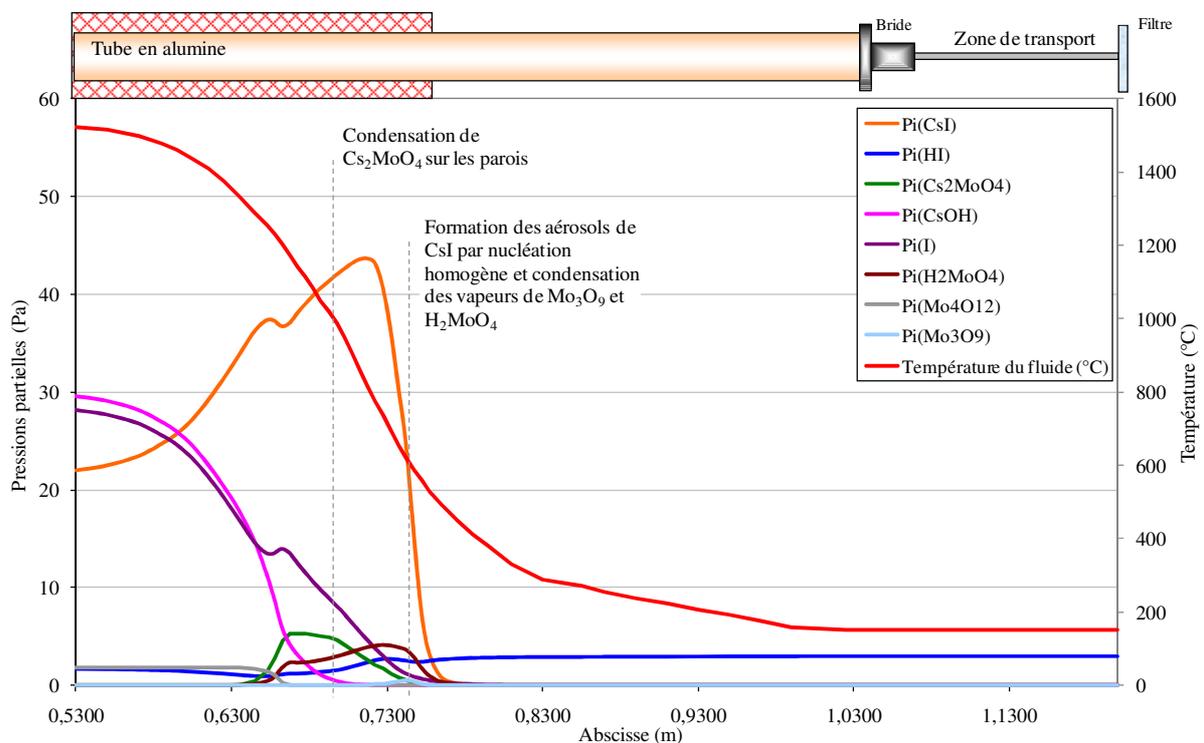
Pour cet essai, des simulations des phénomènes physiques et chimiques se produisant dans le banc GAEC ont été réalisées à l'aide du code de calcul SOPHAEROS (ASTEC v1.3). Les débits massiques des espèces  $\text{CsI}$  et  $\text{MoO}_3$  injectées dans le système modélisé sont

respectivement de  $1,1265 \cdot 10^{-7}$  et  $9,1667 \cdot 10^{-9}$  kg/s. On rappelle que ces débits sont calculés à partir du bilan de masse réalisé sur les creusets avant et après l'essai, en fonction de la durée totale de vaporisation.

### 2.2.1 Calcul standard

La Figure 7.15 présente les évolutions des pressions partielles des espèces chimiques du système I, Cs, Mo, O, H composant la phase gazeuse, prédite par SOPHAEROS, entre la zone HT (abscisse 0,53 m, 1527°C) et le filtre (abscisse 1,20 m, 150°C). A 1527°C, soit au niveau du premier volume de contrôle du maillage de calcul, la phase gazeuse est majoritairement composée de CsOH, I monoatomique et de CsI, ainsi que de  $\text{Mo}_4\text{O}_{12}$  et HI en fractions plus faibles. A partir de 1350°C, plusieurs réactions chimiques se produisent, conduisant notamment à la formation de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ . On observe à ce même moment une légère diminution de la pression partielle en CsI.

Figure 7.15 : Evolution des pressions partielles des espèces du système I, Cs, Mo, O, H composant la phase gazeuse le long du banc GAEC

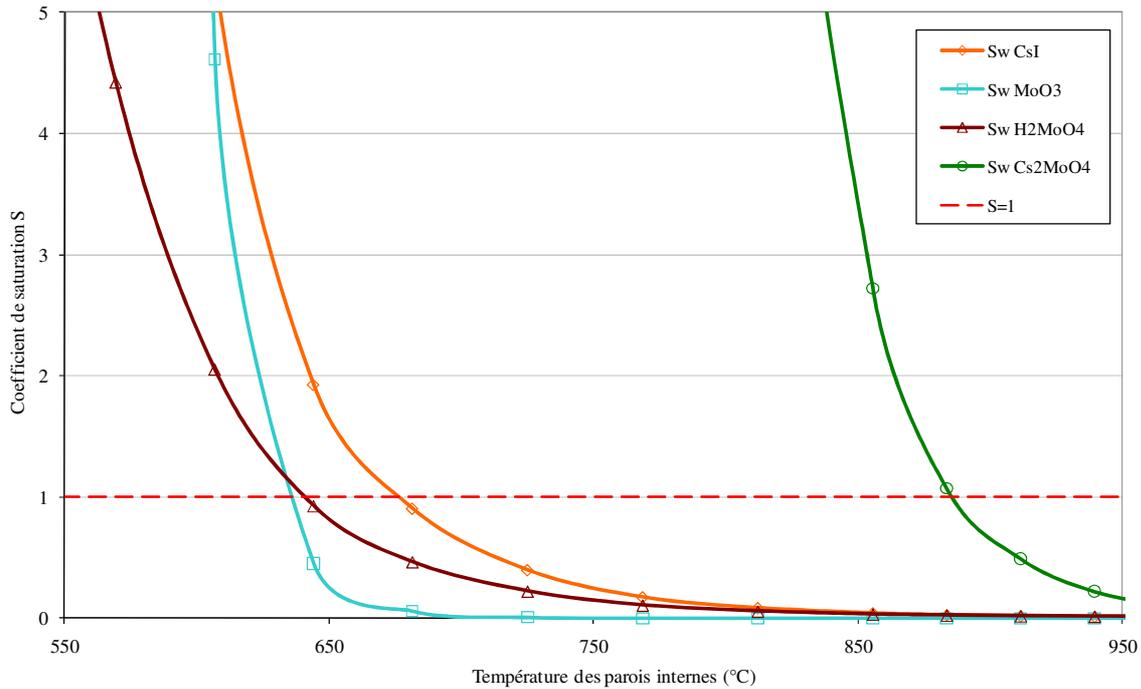


Lorsque la température de la paroi interne de la ligne atteint 880°C, les vapeurs de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  se condensent sur les parois. Le coefficient de saturation  $S_w$  de ce composé est alors supérieur à 1 (Figure 7.16). Les vapeurs de CsI puis de  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et de  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  se condensent ensuite

successivement sur les parois à partir de respectivement 640 et 600°C.

On notera que, par comparaison aux calculs SOPHAEROS effectués avec un excès de Mo (cf. Chapitre 6), l'ordre de condensation de CsI et des composés  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  est inversé.

Figure 7.16 : Evolution des coefficients de saturation  $S_w$  des espèces en phase gazeuse en fonction de la température des parois



La Figure 7.17 présente les évolutions des concentrations des vapeurs condensées sur les parois. La concentration en  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  évolue jusqu'à quasi épuisement de la phase gazeuse. Les concentrations en CsI,  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  condensées sur les parois augmentent jusqu'à l'apparition des premiers aérosols de CsI. Ces derniers se forment à 590°C (abscisse 0,75 m) par nucléation homogène des vapeurs de CsI.

La Figure 7.18 montre les débits massiques de condensation des vapeurs sur les parois et sur les aérosols. On voit que les vapeurs commencent à se condenser à des abscisses différentes sur les parois, donc à des températures de parois différentes. A contrario, la condensation des vapeurs sur les aérosols débute pour toutes les espèces que les aérosols de CsI se sont formés. Les débits de condensation sont plus importants pour la condensation sur les aérosols que sur les parois, ce qui est attribué à la différence de surface de condensation. En effet, les premiers aérosols formés ont un diamètre moyen de 1  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à une surface totale développée de l'ordre de 0,2 $\text{m}^2$ . Par comparaison, la surface des parois est d'environ 4.10<sup>-4</sup> $\text{m}^2$ .

Figure 7.17 : Evolution des concentrations des vapeurs condensées sur les parois le long du circuit GAEC

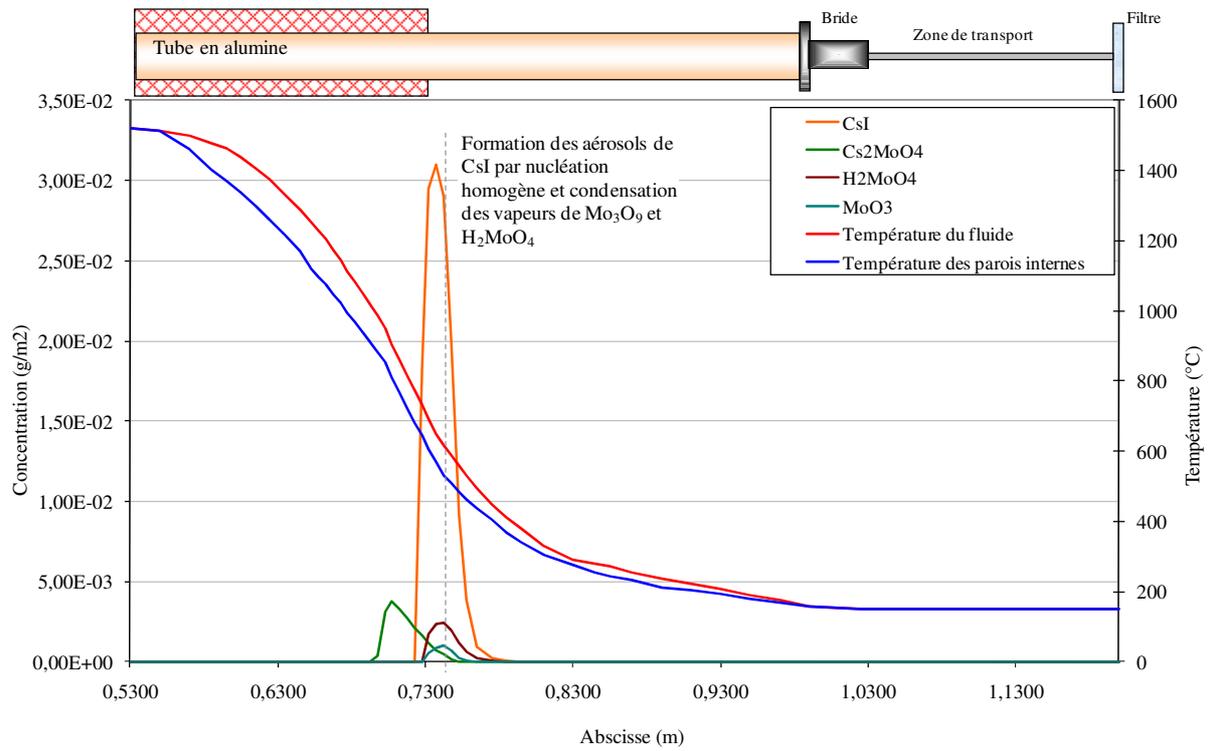


Figure 7.18 : Débits de condensation des vapeurs de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{CsI}$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  sur les parois du tube et sur les aérosols

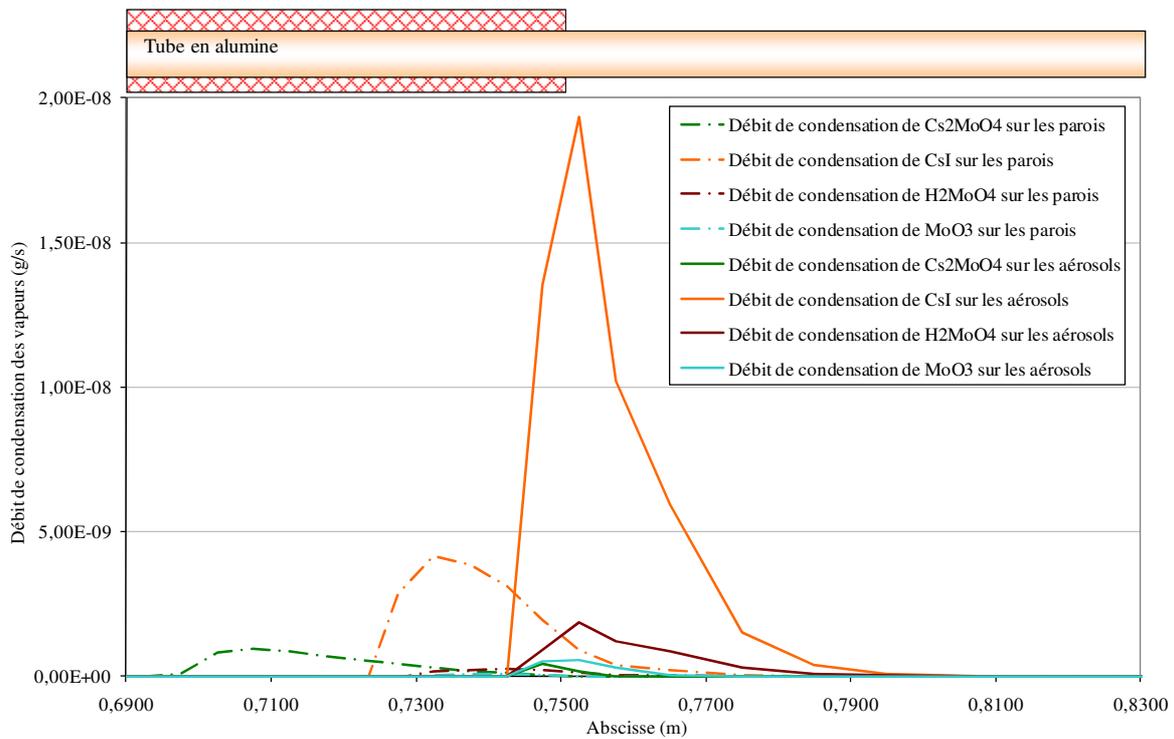
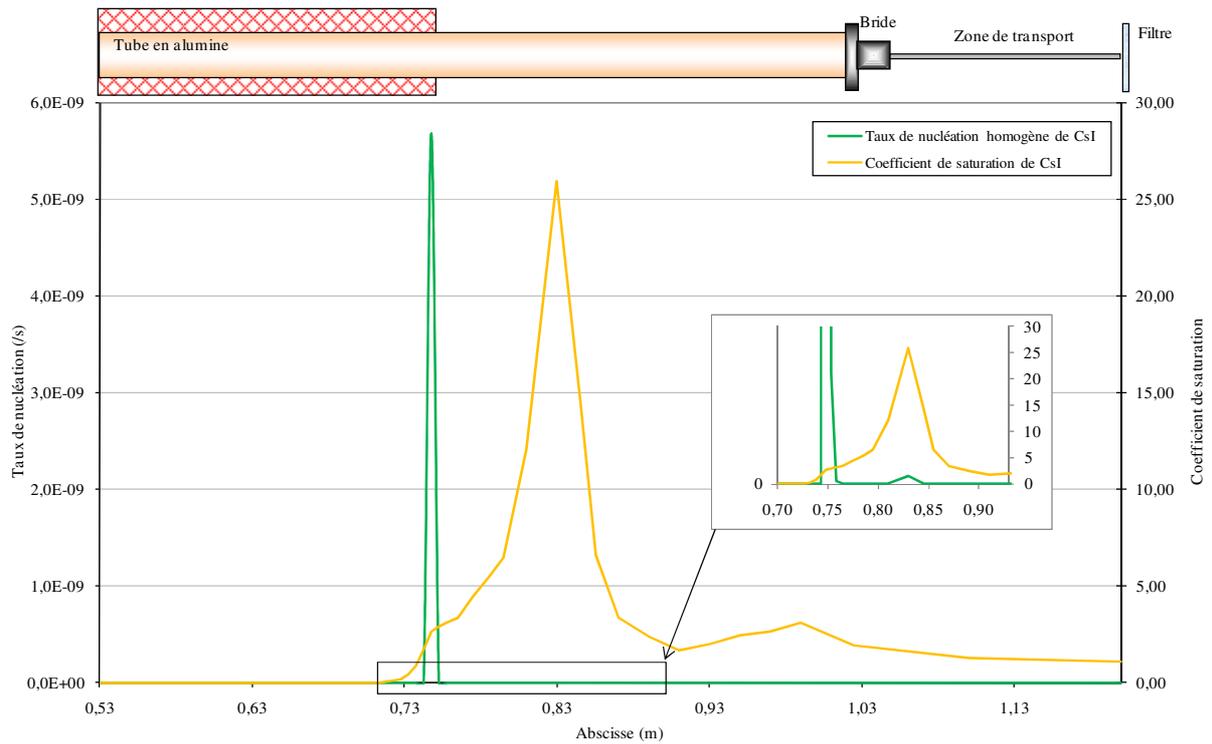


Figure 7.19 : Coefficient de saturation,  $S_b$ , et taux de nucléation  $J$  de CsI en phase vapeur



Les évolutions du coefficient de saturation  $S_b$  et du taux de nucléation  $J$  des vapeurs de CsI sont présentées sur la Figure 7.19. On note, en élargissant la zone comprise entre les abscisses 0,70 et 0,95 m (Figure 7.19), qu'un autre pic de nucléation est présent pour une température du fluide de l'ordre de 300°C, correspondant à un coefficient de saturation d'environ 25. Ce second pic est concordant avec l'apparition en importantes quantités d'aérosols nanométriques, comme le montrent les distributions en nombre, en fonction de la classe de taille, relevées dans deux volumes de contrôle successifs autour de l'abscisse 0,83 m présentées Figure 7.20. On peut voir que la distribution est unimodale, centrée sur 1  $\mu\text{m}$ , avant l'apparition des petits aérosols. La distribution est ensuite bimodale, et le reste jusqu'en sortie du tube.

Figure 7.20 : Distribution en nombre des aérosols dans deux volumes avant et après le second pic de nucléation, et dans le dernier volume, en fonction de la classe de taille

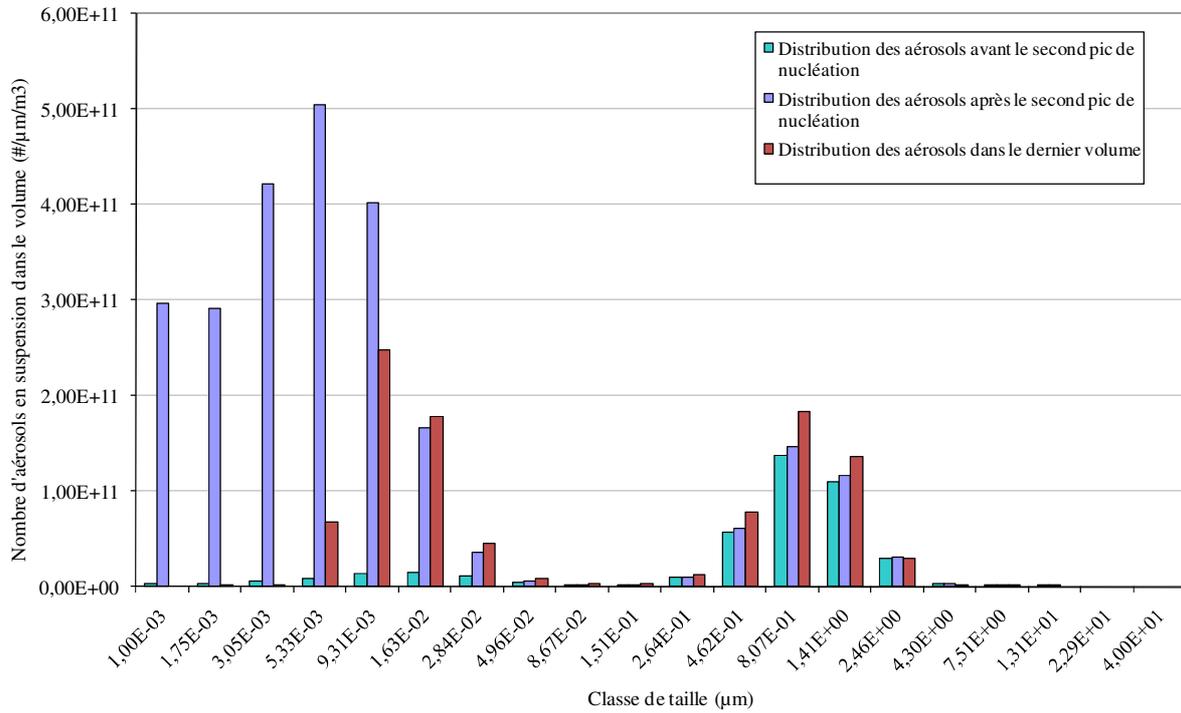
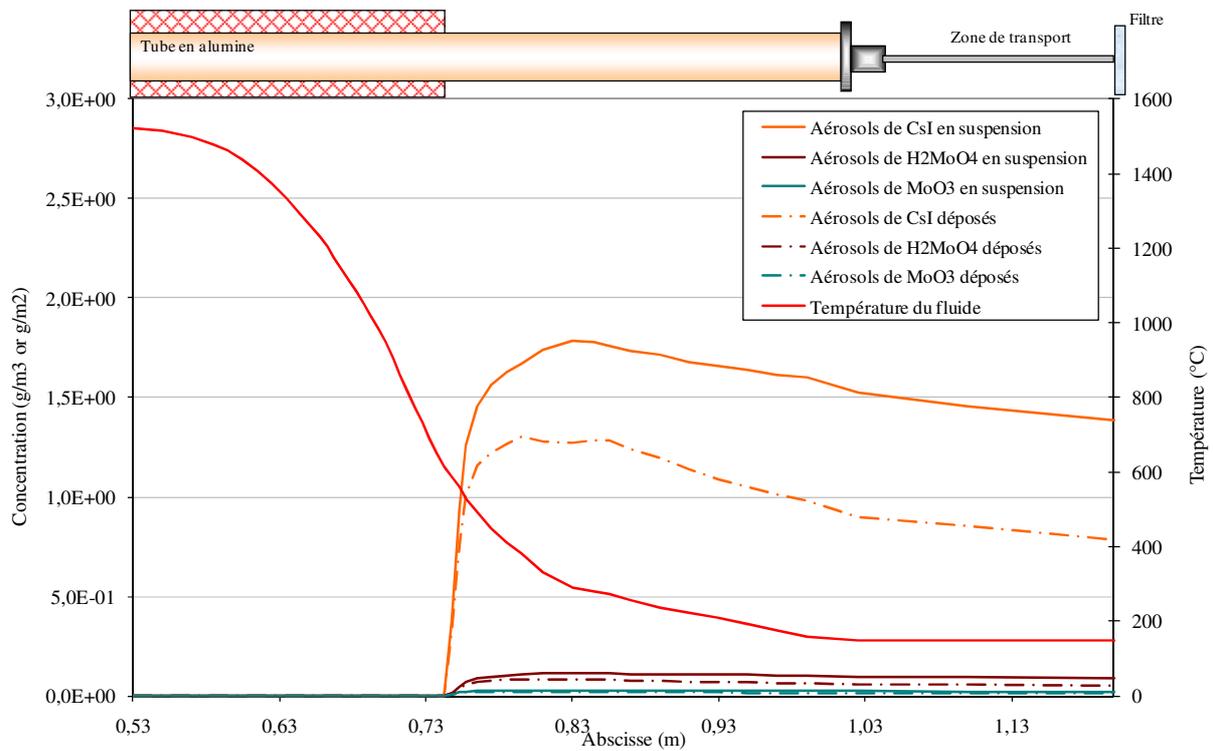


Figure 7.21 : Evolution des concentrations des aérosols de CsI, Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub> et H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> dans la phase en suspension et dans la phase déposée sur les parois



La quantité de CsI condensé sur les aérosols en suspension augmente tout d'abord très rapidement du fait de la nucléation homogène de CsI. L'accroissement est ensuite moins rapide du fait de la réduction importante du débit de condensation de CsI sur les aérosols (Figure 7.18). On notera que la concentration de CsI condensé sur les aérosols continue à augmenter alors que le flux de condensation est pratiquement nul au-delà de l'abscisse 0,8 m. Cela peut s'expliquer par la diminution de la température fluide dans le banc GAEC qui conduit à une diminution de débit volume du gaz porteur. En effet, la concentration en CsI sur les aérosols en suspension peut s'écrire comme le rapport entre le débit massique de CsI transporté sous la forme d'aérosols et le débit volumique du gaz porteur.

Au-delà de l'abscisse 0,83 m, la concentration en CsI sur les aérosols en suspension diminue du fait d'une part, de la stabilisation de la température du fluide, et d'autre part, du fait du dépôt des aérosols sur les parois de la ligne. Les mêmes tendances sont observées pour les espèces  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  mais de manière moins marquée du fait des faibles quantités de ces espèces au niveau des aérosols.

L'évolution du diamètre géométrique moyen des aérosols en suspension est présentée sur la Figure 7.22. On observe qu'après le premier pic de nucléation, le diamètre augmente du fait de l'agglomération probable des particules, puis diminue du fait de l'apparition de fins aérosols lors du second pic de nucléation. Ce diamètre se stabilise ensuite vers  $1,15 \mu\text{m}$ .

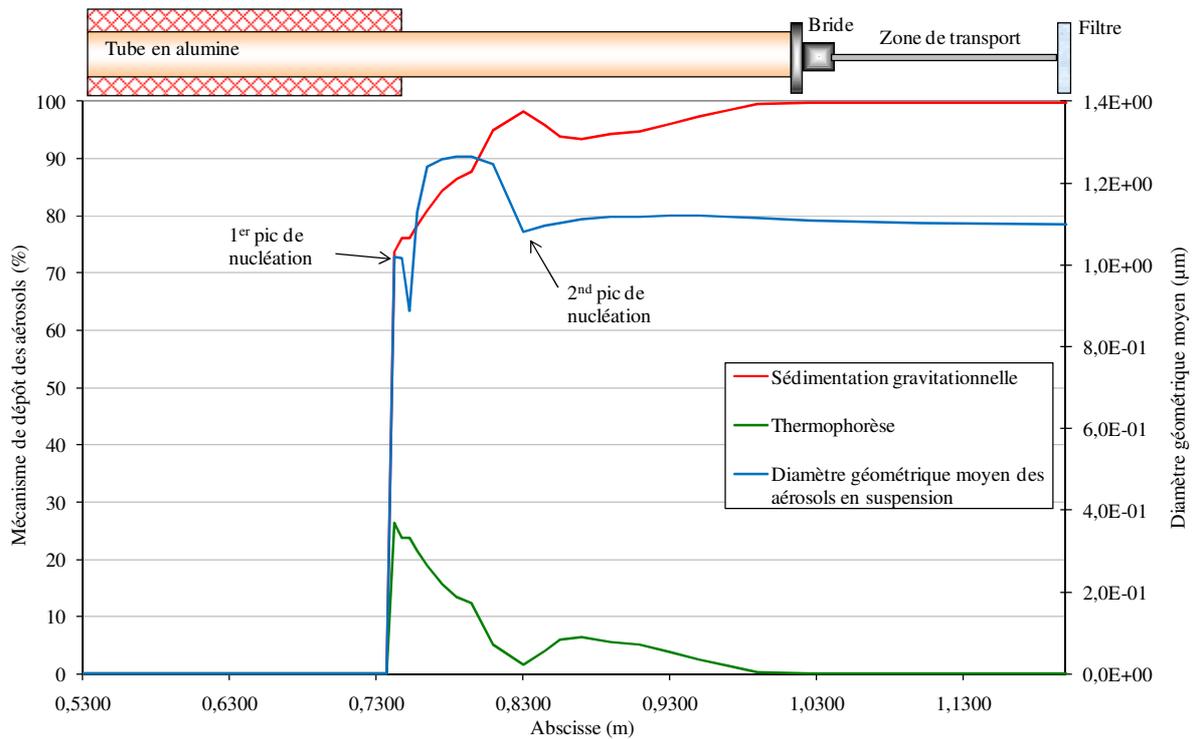
Les deux phénomènes prépondérants qui interviennent sur le transport des aérosols sont la sédimentation gravitationnelle et la thermophorèse. La première devient très vite l'unique phénomène qui gouverne le transport des aérosols dès lors que l'influence de la thermophorèse s'amenuise du fait de la diminution du gradient de température entre le fluide et la paroi interne.

En sortie de circuit, la répartition des aérosols en suspension entre les 20 classes de tailles définie initialement fait apparaître une distribution bimodale (Figure 7.20), due aux deux pics de nucléation de CsI. Le diamètre géométrique moyen des particules dans la phase en suspension est évalué à  $1,1 \mu\text{m}$ .

Les aérosols sont en majorité composés de CsI (88%),  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  ne représentant que, respectivement, 3% et 9% de la composition totale d'un aérosol en suspension, soit des rapports élémentaires :  $\text{Mo}/\text{Cs}=0,13$  et  $\text{Cs}/\text{I}=1$ .

En ce qui concerne la phase gazeuse en sortie de ligne, elle est uniquement composée de HI. L'iode récupéré sous forme gazeuse représente 5% de l'iode initialement injecté dans la ligne, et 14% de l'iode total, sous forme gazeuse et particulaire.

Figure 7.22 : Principaux mécanismes de dépôt des aérosols dans le circuit, et évolution du diamètre géométrique moyen des aérosols en suspension le long du banc



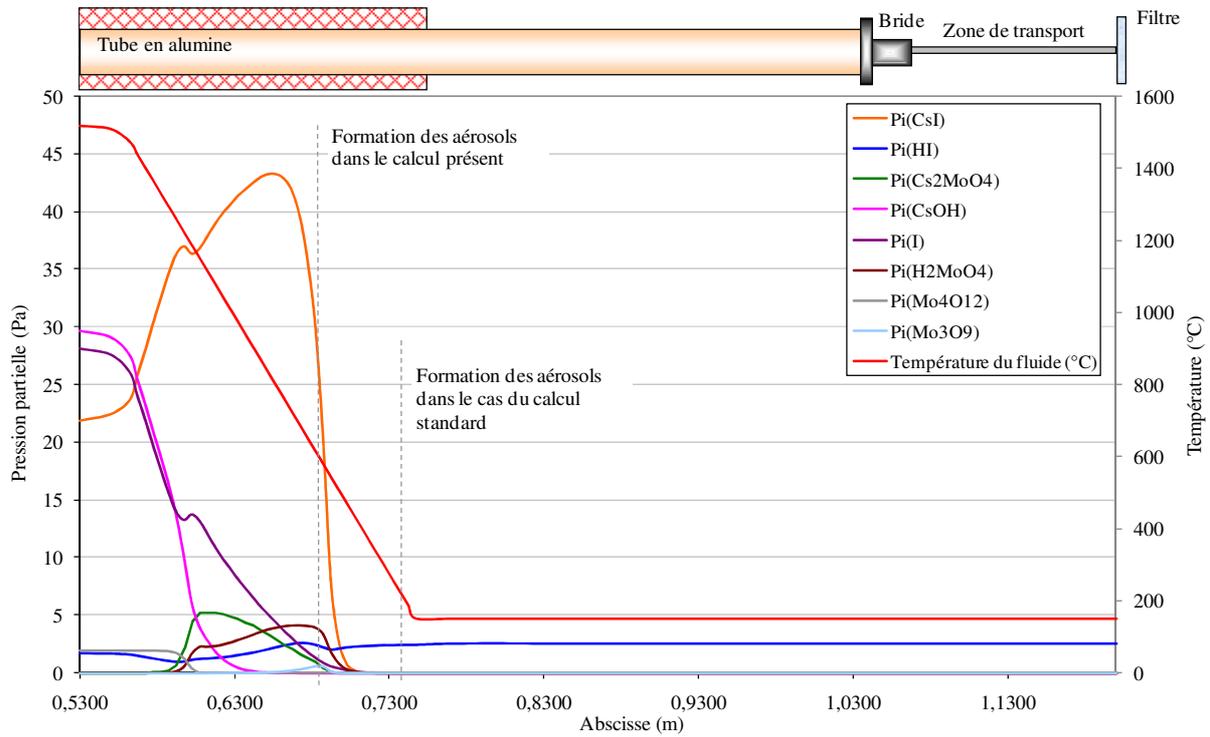
De manière similaire à l'étude des essais avec excès de molybdène, des calculs de sensibilité ont été réalisés par rapport au calcul standard. Ces calculs ont porté sur les profils de température fluide et paroi interne, et sur le nucléation de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , soit par injection de particules d'alumine, soit par nucléation homogène avec l'utilisation d'une tension superficielle plus conforme à la réalité pour cette espèce.

### 2.2.2 Modification du profil de température du fluide

Pour ce calcul, les profils de température du fluide, et des parois associées, sont présentés dans le Chapitre 4, Figure 4.20. Le profil de température du fluide est rappelé sur la Figure 7.23.

La Figure 7.23 montre les évolutions des pressions partielles des espèces du système {I, Cs, Mo, O, H} composant la phase gazeuse. On remarque que la formation de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  est anticipée, comme celle de  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , par rapport au calcul standard. La condensation des vapeurs sur les parois intervient aux mêmes températures que dans le calcul standard. Elle se trouve donc décalée en amont dans le banc.

Figure 7.23 : Evolution des pressions partielles des espèces du système {I, Cs, Mo, O, H} le long du circuit, en fonction du profil de température modifié



Le fort gradient axial de température dans ce calcul conduit également à la formation précoce des aérosols, ce qui réduit d'autant la condensation des vapeurs sur les parois. Les quantités totales de vapeurs condensées sur les parois sont donc moins importantes (Tableau 7.2). En sortie de circuit, les concentrations des aérosols en suspension sont du même ordre de grandeur pour les deux calculs, dû à une zone de dépôt plus longue de 6 cm dans le cas du calcul avec profil de température modifié.

La fraction d'iode sous forme gazeuse en sortie de ligne est de 11% dans ce calcul (Tableau 7.2). Elle est plus faible que la valeur observée expérimentalement.

Tableau 7.2 : Principaux résultats des masses totales condensées sur les parois et des masses des aérosols en suspension dans le dernier volume (V50), ainsi que le diamètre géométrique moyen associé à ces aérosols, et la fraction d'iode gaz en sortie

		Calcul standard	Calcul avec profil de température fluide modifié
CsI	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$1,36.10^{-5}$	$6,76.10^{-8}$
	Masse d'aérosols en suspension V50 (kg)	$2,41.10^{-9}$	$2,62.10^{-9}$
Mo <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$2,30.10^{-7}$	$1,91.10^{-9}$
	Masse d'aérosols en suspension V50 (kg)	$5,94.10^{-11}$	$6,69.10^{-11}$
H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$8,48.10^{-7}$	$3,99.10^{-9}$
	Masse d'aérosols en suspension V50 (kg)	$2,52.10^{-10}$	$2,74.10^{-10}$
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$3,94.10^{-6}$	$4,50.10^{-8}$
	Masse totale des vapeurs condensées sur les aérosols (kg)	$2,44.10^{-7}$	$4,23.10^{-7}$
Diamètre géométrique moyen des aérosols en suspension (µm)		1,10	0,110
Fraction d'iode gaz en sortie du circuit (%)		14	11

### 2.2.3 Modification du profil de température des parois internes

Le profil de température de parois utilisé pour ce calcul est le même celui présenté dans le Chapitre 4, Figure 4.21. On rappelle que le profil de température du fluide n'est pas modifié. La modification du profil des températures des parois, on l'a vu dans les chapitres précédents, décale vers l'amont du tube la condensation successive des vapeurs. Par contre, la formation des aérosols de CsI par nucléation homogène a lieu au même instant que dans le cas du calcul standard (abscisse 0,75 m). La zone de condensation des vapeurs sur les parois est donc plus importante, ce qui se traduit directement au niveau des quantités condensées sur les parois (Tableau 7.3).

En sortie de circuit, la quantité d'iode présent en phase gazeuse sous la forme HI est plus importante que dans le cas du calcul standard, du fait d'une limitation de la production de CsI par la condensation sur les parois. Cette condensation prématurée a aussi pour effet de limiter la quantité des vapeurs condensées sur les aérosols. Ainsi en sortie de ligne, la masse

d'aérosols en suspension est plus faible (Tableau 7.3).

Tableau 7.3 : Principaux résultats des masses totales condensées sur les parois et des masses des aérosols en suspension dans le dernier volume (V50), ainsi que le diamètre géométrique moyen associé à ces aérosols, et la fraction d'iode gaz en sortie

		Calcul standard	Calcul avec profil de température parois modifié
CsI	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$4,71 \cdot 10^{-5}$
	Masse d'aérosols en suspension V50 (kg)	$2,41 \cdot 10^{-9}$	$1,14 \cdot 10^{-9}$
Mo <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$2,30 \cdot 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^{-7}$
	Masse d'aérosols en suspension V50 (kg)	$5,94 \cdot 10^{-11}$	$3,38 \cdot 10^{-12}$
H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$8,48 \cdot 10^{-7}$	$2,43 \cdot 10^{-6}$
	Masse d'aérosols en suspension V50 (kg)	$2,52 \cdot 10^{-10}$	$1,24 \cdot 10^{-10}$
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Masse totale des vapeurs condensées sur les parois (kg)	$3,94 \cdot 10^{-6}$	$9,22 \cdot 10^{-6}$
	Masse totale des vapeurs condensées sur les aérosols (kg)	$2,44 \cdot 10^{-7}$	$3,68 \cdot 10^{-9}$
Diamètre géométrique moyen des aérosols en suspension (µm)		1,10	0,333
Fraction d'iode gaz en sortie du circuit (%)		14	41

#### 2.2.4 Ajout de particules d'alumine

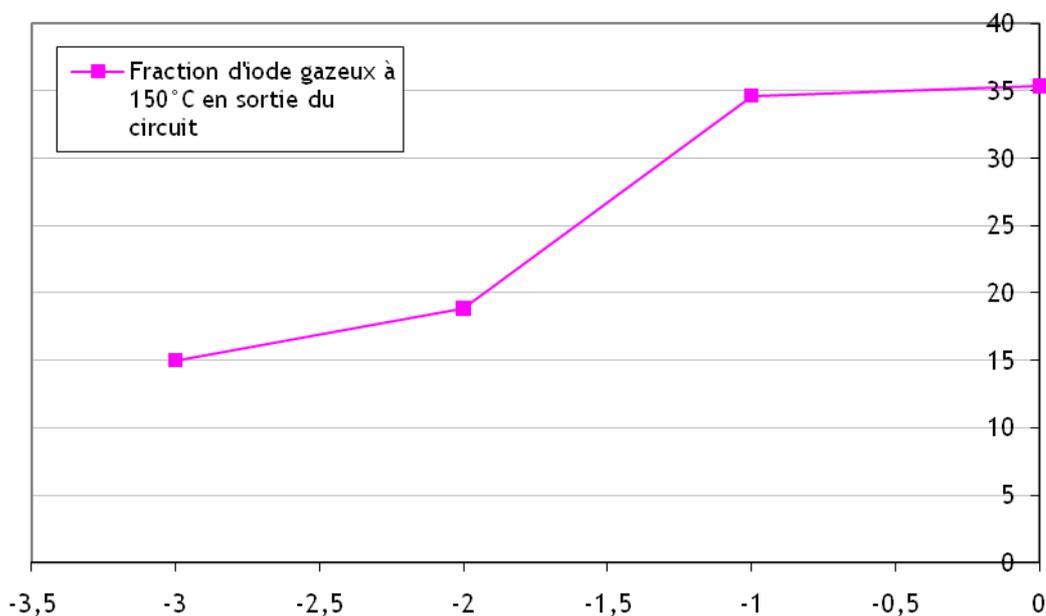
L'ajout de particules d'alumine dans le flux de gaz a été réalisé avec des rapports  $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(CsI)$  compris entre  $10^{-3}$  et 1. La valeur maximale de 1 a été choisie afin de rester cohérent avec les masses totales d'aérosols collectées sur les filtres (Tableau 7.4).

L'évolution de la fraction d'iode présent en phase gaz en sortie de circuit à 150°C en fonction du rapport  $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(CsI)$  initial est présentée sur la Figure 7.24. Comme pour l'essai précédent où MoO<sub>3</sub>>CsI (Chapitre 6), la fraction d'iode présent en sortie de ligne augmente lorsque la quantité initiale en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente. Avec un rapport  $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(CsI)$  de  $10^{-2}$ , la fraction d'iode calculée à 150°C, 19%, est proche du résultat expérimental qui est de 20%.

Tableau 7.4: Masses théoriques d'aérosols d'alumine dans le dernier volume pendant 10 minutes

Rapport des débits $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(CsI)$	Masse d'aérosols d' $Al_2O_3$ ( en mg) dans V50 pendant 10 minutes
1/1000	$2,49.10^{-3}$
1/100	$2,42.10^{-2}$
1/10	$2,11.10^{-1}$
1	3,52

Figure 7.24 : Evolution de la fraction d'iode en phase gaz présent à 150°C, en fonction du rapport des débits massiques  $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(CsI)$

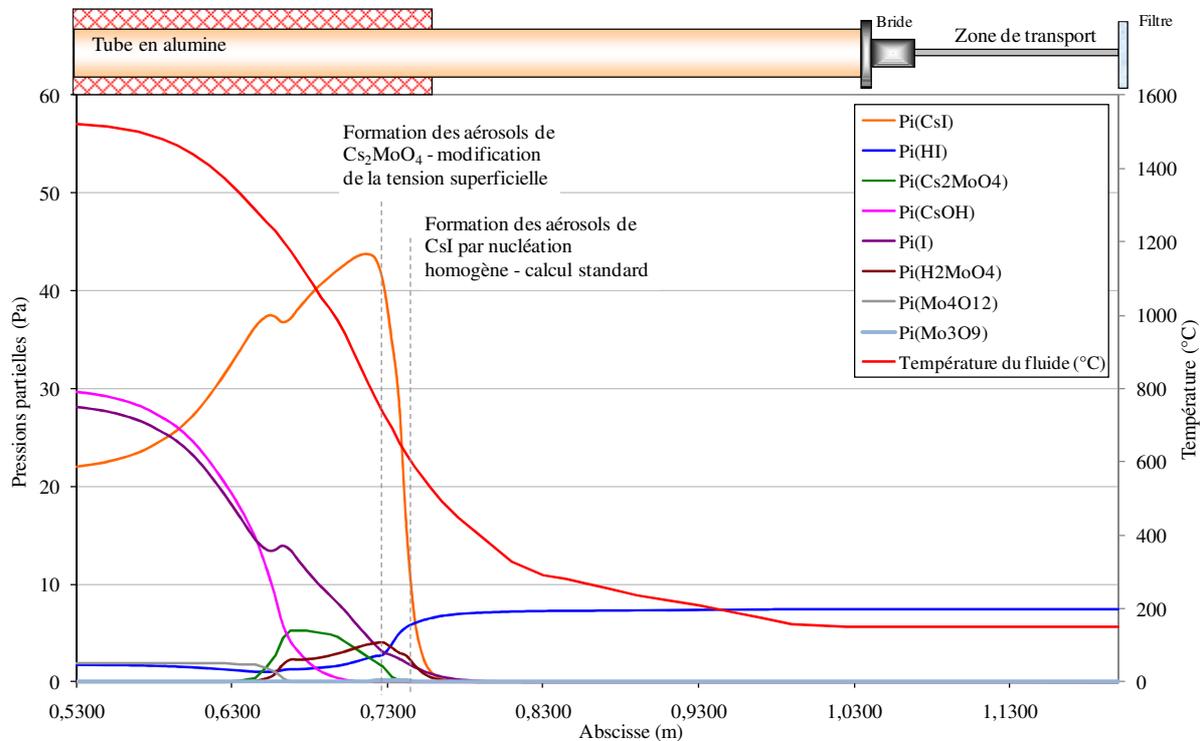


Dans ces calculs, les particules d' $Al_2O_3$  sont injectées avec un rayon initial,  $r_g$ , de 0,5  $\mu m$ . Cette valeur a été modifiée en prenant 0,1 et 0,05  $\mu m$  pour des rapports  $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(CsI)$  de  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$ . Quelle que soit la masse introduite en  $Al_2O_3$ , la diminution du rayon initial conduit à une augmentation de la fraction d'iode, qui tend à se stabiliser à 35%, ce qui est supérieur à la fraction d'iode détectée expérimentalement.

### 2.2.5 Modification de la tension superficielle de $Cs_2MoO_4$

De la même manière que pour le Chapitre 6, on a réalisé un calcul de sensibilité en modifiant la tension superficielle de  $Cs_2MoO_4$ . Là encore, la corrélation fournie par Gossink et Stevels pour  $K_2MoO_4$  a été retenue (Gossink, 1971).

Figure 7.25 : Evolution des pressions partielles des espèces du système I, Cs, Mo, O, H, avec la modification de la tension superficielle de  $Cs_2MoO_4$



Sur la Figure 7.25 sont représentées les évolutions des pressions partielles des espèces en phase gazeuse. On remarque une cassure dans l'évolution croissante de la pression partielle de HI au niveau de l'abscisse 0,73 m, qui correspond à l'apparition des aérosols de  $Cs_2MoO_4$  par nucléation homogène.

En sortie de circuit, l'iode sous forme gazeuse représente 20% de l'iode total (gaz et aérosol), ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

### 3 Discussion

Pour l'essai exploité avec un excès de césium par rapport au molybdène, la présence de  $Cs_2MoO_4$  en phase condensée a été clairement mise en évidence par microspectrométrie Raman sur la lamelle de quartz, vers 1100°C. Par contre, on n'assiste pas à la formation d'autres molybdates de césium, contrairement à l'essai précédent. Si des réactions entre  $Cs_2MoO_4$  et  $MoO_3$ , existent, elles ont donc un rendement faible.

Les différents résultats des simulations SOPHAEROS sont synthétisés dans le Tableau 7.5. Suivant les calculs, les pourcentages d'iode et les fractions d'iode en phase à 150°C sont surestimés ou sous-estimés. Les ratios élémentaires Cs/I et Mo/Cs sont en relativement bon accord avec l'expérience. De manière globale, la meilleure adéquation calculs/mesures est obtenue pour le calcul où la tension superficielle de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> a été modifiée.

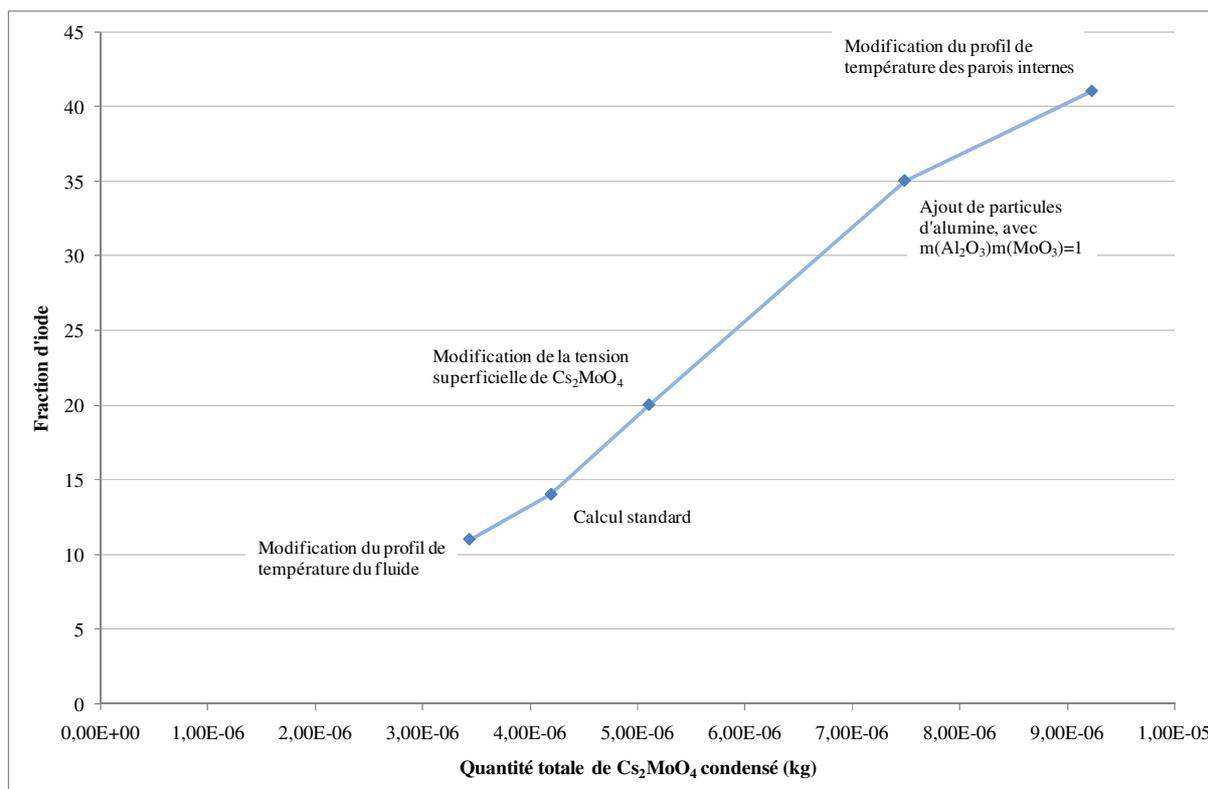
*Tableau 7.5: Récapitulatif des principaux résultats des calculs effectués à l'aide du logiciel SOPHAEROS*

	Pourcentage d'iode en phase gaz	Fraction d'iode en phase gaz	Ratio Cs/I en phase aérosol	Ratio Mo/Cs en phase aérosol
Calcul standard	5	14	1	0,13
Calcul avec modification du profil de température du fluide	5	11	1	0,13
Calcul avec modification du profil de température des parois internes	11	41	1	0,12
Calcul avec ajout de particules d'alumine $\dot{m}(Al_2O_3)/\dot{m}(CsI)=1$	20	35	1,31	0,15
Calcul avec modification de la tension superficielle de Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	13	20	1,14	0,14
<b>Résultats expérimentaux (L1)</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>1</b>	<b>0,15</b>

Sur la Figure 7.26, on a tracé l'évolution de la fraction d'iode en phase gaz en fonction de la quantité de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> condensé. De manière similaire à l'étude réalisée dans le Chapitre 6, on observe une forte relation entre ces deux paramètres. La formation et la condensation de Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> sont des phénomènes clés pour la formation d'iode volatil.

On notera que malgré un ratio initial Mo/Cs faible (0,15), de l'iode est détecté en sortie de ligne en phase gazeuse. Cela confirme la forte influence du molybdène, même en faible quantité, comme cela a déjà été observé par McFarlane (McFarlane, 2002) lors de calculs à l'équilibre thermodynamiques.

Figure 7.26: Evolution de la fraction d'iode gazeux à 150°C en fonction de la masse totale de  $Cs_2MoO_4$  condensé



## 4 Conclusion

La sublimation simultanée de CsI et de  $MoO_3$  sous vapeur d'eau dans le banc GAEC, avec un excès initial en CsI, conduit à la formation de particules submicroniques, composées de CsI et d'espèces hydratées,  $MoO_3 \cdot 3H_2O$  et  $Cs_2MoO_4 \cdot xH_2O$ , probablement due à la déliquescence des particules de CsI, malgré un traitement sous argon sec durant les essais. De plus, les analyses de solutions de bullage en sortie des filtres de collecte ont permis d'évaluer à environ 20% la fraction d'iode à 150°C.

Les calculs réalisés avec le logiciel SOPHAEROS ont mis en avant l'importance de la condensation de  $Cs_2MoO_4$  pour la production de HI en phase gazeuse. Ce composé a été détecté clairement sur les lamelles de quartz placées dans le tube en alumine. Malgré une estimation correcte des ratios Cs/I et Mo/Cs en phase aérosol, des écarts sont notés sur la prédiction de la fraction d'iode gazeux, présent en sortie du dispositif.

# Conclusions et perspectives

---



**D**ans l'échelle des évènements nucléaires, les accidents graves se caractérisent par l'émission potentielle et massive de produits radioactifs dans l'environnement sous la forme de gaz et d'aérosols. La source principale de contamination est due aux Produits générés par la Fission du combustible nucléaire (PF) et plus particulièrement aux PF à durée de vie courte, qui sont porteurs de l'essentiel de la radioactivité. Lors d'un accident grave, les PF sont susceptibles de franchir successivement les différentes barrières de confinement du réacteur à savoir les gaines du combustible nucléaire, le circuit de refroidissement du cœur aussi appelé circuit primaire et enfin l'enceinte en béton du réacteur. L'iode fait partie des PF qui sont les plus étudiés du fait de la radiotoxicité de certains de ses isotopes et du fait de l'existence de composés volatils qui facilitent son transfert vers l'extérieur de l'enceinte et sa dispersion dans l'atmosphère. Les nombreux travaux de recherche menés dans le domaine des accidents graves ont permis d'accroître notablement le niveau des connaissances sur la chimie et le transport de l'iode dans les différentes parties du réacteur. Les études ont montré notamment que le comportement de l'iode et son relâchement dans l'enceinte de confinement dépendent de sa forme chimique dans le circuit primaire. Jusqu'aux premiers essais menés dans le cadre du programme international PHEBUS-FP, il était généralement admis que l'iode était transporté dans le circuit primaire sous la forme d'iodure de césium CsI avec une faible fraction sous forme volatile. L'analyse des essais PHEBUS-FP a montré que la situation était plus complexe que prévu avec un nombre d'éléments à considérer plus important que le seul système chimique {Cs, I, O, H}. Le molybdène en particulier, au même titre que le bore, pourrait en réagissant avec le césium favoriser les formes volatiles de l'iode.

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a pour cadre l'étude de la chimie de l'iode dans le circuit primaire. L'objectif principal de l'étude était **d'évaluer l'influence du molybdène sur cette chimie en apportant notamment des informations sur les formes moléculaires des phases condensées (aérosols et dépôts).**

Pour répondre à cette problématique une étude expérimentale a été entreprise afin de simuler la chimie de l'iode à haute température sous vapeur d'eau dans les conditions hydrothermales rencontrées dans le circuit primaire. En parallèle de l'expérimentation, la modélisation du dispositif expérimental a été réalisée à l'aide du module de calcul SOPHAEROS qui fait partie du code intégré ASTEC développé à l'IRSN.

Après un bref rappel sur le fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée et les principaux

phénomènes qui se produisent lors d'un accident grave, le premier chapitre décrit de manière plus détaillée les résultats obtenus lors du programme PHEBUS-FP sur la chimie de l'iode dans le circuit primaire. Une analyse bibliographique des connaissances sur le système chimique {Cs, I, Mo, O, H} dans nos conditions d'études est ensuite présentée.

L'étude de laboratoire a nécessité la conception et la réalisation d'un montage spécifique dédiée à la Génération d'Aérosol dans des conditions hydrothermales représentatives du Circuit primaire d'un REP (GAEC). Ce montage est décrit en détail dans le chapitre 2. Ce banc conçu comme un réacteur ouvert présente des niveaux de température représentatifs des conditions accidentelles et permet de vaporiser simultanément deux espèces chimiques dans un flux d'argon et de vapeur d'eau. Le banc GAEC a été optimisé pour la sublimation conjointe de CsI et de MoO<sub>3</sub> à partir de creusets afin d'étudier le système chimique {I, Cs, Mo, O, H} en faisant varier le ratio élémentaire Mo/Cs. Les espèces gazeuses issues des creusets sont transportées dans un four où elles 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, sous formes gazeuse ou condensée, sont refroidis lors de leur transport le long du banc jusqu'à 150°C. Cette température est caractéristique d'une brèche en « branche froide », vers l'enclaustrage 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 contenant des solutions alcalines. Des lamelles de quartz, placées dans la veine principale du banc GAEC, ont permis de collecter et de caractériser les condensats déposés dans le tube entre 1100°C et 270 °C.

Brièvement décrites dans le chapitre 3, les techniques et méthodes expérimentales ont permis l'analyse globale des particules collectées, par ICP-MS et diffraction des rayons X. La taille et la morphologie des particules ont été observées par microscopies électroniques à balayage, MEBE et MEB-FEG. Des spectres d'émission X des éléments I, Cs et Mo, obtenus par MEBE-EDX, ont révélé la composition élémentaire locale (1 μm<sup>3</sup>) des particules alors que la microspectrométrie Raman a été très utile pour l'identification des espèces moléculaires. L'analyse par ICP-MS des solutions des bulleurs a permis de quantifier I, Cs et Mo provenant de la phase gazeuse résiduelle.

Le principe et les performances du module SOPHAEROS, module du code de référence ASTEC v1.3 développé à l'IRSN sont également détaillés dans le chapitre 3. Le banc GAEC a été modélisé à l'aide du code SOPHAEROS suivant la procédure décrite dans ce même chapitre.

Le chapitre 4 présente les résultats des expériences de sublimation de CsI sous vapeur d'eau. Ils montrent que les particules en suspension collectées à 150 °C sont essentiellement composées de CsI anhydre. Leur forme est sphérique et leur diamètre géométrique moyen ne dépasse pas un micron. La présence d'eau de condensation peut provoquer, dans les conditions expérimentales, une déliquescence partielle des particules de CsI conduisant à une modification de leur morphologie. La fraction d'iode volatile calculée à partir des quantités d'iode présentes sur les filtres de collecte et dans les pièges liquides est inférieure à 5%. La composition et la taille des particules anhydres sont raisonnablement reproduites par la modélisation SOPHAEROS. En revanche, la fraction d'iode volatile prédite en sortie du dispositif est égale dans tous les cas à zéro.

La sublimation de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (orthorhombique) sous vapeur d'eau (chapitre 5) conduit après condensation à 150 °C à deux types de particules : d'une part des micro cristaux de forme lamellaire de la phase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> dont la plus grande dimension varie entre 0,5 et 2  $\mu$ m, et d'autre part des particules de la phase  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> (monoclinique) de morphologie sphérique et de diamètre géométrique moyen de l'ordre de 0,5  $\mu$ m. La présence d'eau de condensation conduit à la formation d'un hydrate de type MoO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O. La modélisation par le code SOPHAEROS prédit la formation d'oxydes de molybdène sous forme gazeuse et condensée sur les parois, mais ne prédit pas la formation de particules. La nucléation des aérosols n'est calculée qu'en présence de germes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans notre travail). En effet, les valeurs de tensions de surfaces utilisées par le code SOPHAEROS pour simuler la nucléation homogène d'aérosols d'oxyde de molybdène ne semblent pas appropriées.

L'influence du molybdène sur la chimie de l'iode a été explorée par des expériences réalisées avec deux compositions typiques de mélanges : soit avec un excès en MoO<sub>3</sub> (chapitre 6), soit avec CsI excédentaire (chapitre 7).

**La co-sublimation de CsI et de MoO<sub>3</sub> en excès (Mo/Cs ~ 4) génère des dépôts de polymolybdates de césium de type Cs<sub>2</sub>Mo<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> (n= 2, 3, 5 et 7) dans le banc entre 1100°C et 270°C. La formation de ces composés peut être expliquée par l'enrichissement progressif en MoO<sub>3</sub> d'un mélange binaire Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>- MoO<sub>3</sub>, le molybdate Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> étant le produit de réactions en phase gaz entre les composés présents à haute température pour le système {Cs, I, Mo, O, H}. A 150 °C, en sortie du banc GAEC, l'analyse des**

**filtres de collecte et des solutions des pièges placés en aval des filtres montrent que la quasi-totalité de l'iode (99%) est présente dans la phase gazeuse.** Sur les filtres, des particules submicroniques de polymolybdates de césium ( $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ ) et de  $\alpha\text{-MoO}_3$  sont identifiées. Le rapport Cs/I calculé à partir de l'analyse des filtres est égal à 60 démontrant la faible quantité de particules de CsI collectées lors des expériences. Ces résultats sont reproductibles pour tous les essais réalisés soulignant la fiabilité du dispositif GAEC. La modélisation de ces essais par le code SOPHAEROS en utilisant les paramètres standards proposés par le programme, montre une sous-estimation systématique de la fraction d'iode gazeux en sortie du banc GAEC. Dans le cas d'un excès de molybdène, le code prédit 25 % d'iode gaz sous forme HI(g) alors que 99% en moyenne sont mesurés lors des expériences. Le rapport Cs/I prédit dans la phase aérosol par la simulation est égal à 1, il est sous-estimé par rapport aux résultats expérimentaux. La simulation SOPHAEROS prévoit la condensation de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  et CsI sur les parois du tube et la formation, dans un premier temps, d'aérosols de CsI par nucléation homogène, puis la condensation des vapeurs résiduelles ( $\text{MoO}_3$ , CsI et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) sur ces aérosols. La modification des paramètres de simulation (présence de germes solides et tension de surface de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ) a montré l'influence de la condensation de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  sur la quantité d'iode gazeux libérée. Enfin, la formation d'aérosols de polymolybdates de césium ne peut être prédite puisque ces composés ne sont pas décrits dans les bases de données utilisées par SOPHAEROS.

La co-sublimation de CsI et de  $\text{MoO}_3$  sous vapeur d'eau avec un excédent de CsI ( $\text{Mo/Cs} \sim 0,15$ ) conduit, entre 1100°C et 270°C, à la formation de dépôts composés de molybdate de césium  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  dès 1100 °C puis de CsI et  $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . A 150°C des particules d'aérosols submicroniques composées de CsI, d'acide molybdique ( $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) et de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ont été observées. Le rapport Cs/I calculé à partir de l'analyse des filtres est proche de 1. La phase gaz résiduelle comporte une teneur en iode de l'ordre de 20%. La modélisation SOPHAEROS des phénomènes prévoit la condensation sur les parois de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , CsI,  $\text{MoO}_3$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  ainsi que la présence, en sortie du banc, de particules de CsI (88%) et une faible proportion de particules de  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{MoO}_3$ . A 150°C, les teneurs en iode dans la phase gaz (HI) calculées par SOPHAEROS sont sous estimées. A nouveau, l'influence de la condensation de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  sur la fraction d'iode gazeux en sortie du banc est mise en évidence par la simulation.

**Les travaux réalisés au cours de cette thèse montrent clairement l'influence du molybdène sur la fraction d'iode sous forme gazeuse dans le circuit primaire. Cette**

**influence résulte très probablement de la formation de molybdates de césium qui tendent à diminuer le ratio Cs/I en phase gaz et promeuvent ainsi l'iode volatil.** La configuration relativement simple de la ligne expérimentale GAEC a permis d'être facilement modélisée par le code de calcul SOPHAEROS et la concordance entre expérience GAEC et prévision SOPHAEROS pour certains résultats de l'étude du système CsI-MoO<sub>3</sub> démontre la bonne pertinence du modèle chimique {Cs, Mo, I, H, O} pour représenter un aspect de la chimie multiphasique de l'iode en présence des autres produits de fission détectés dans les expériences PHEBUS-PF. Cependant, des écarts ont pu être notés entre les résultats expérimentaux et les résultats de la simulation. Des calculs réalisés avec une version du module SOPHAEROS intégrant les limitations cinétiques des réactions en phase gaz et actuellement en développement à l'IRSN, pourraient apporter un nouvel éclairage sur les phénomènes mis en jeu. Expérimentalement, des essais supplémentaires sont nécessaires pour valider les premiers résultats acquis. De plus, l'identification des espèces dans la phase gazeuse apporterait des informations précieuses pour valider les modèles. Enfin, l'étude de la composition de surface et de l'état de mélange des particules nous renseignerait sur les mécanismes physico-chimiques intervenant lors de leur formation et améliorerait notre compréhension des mécanismes réactionnels.

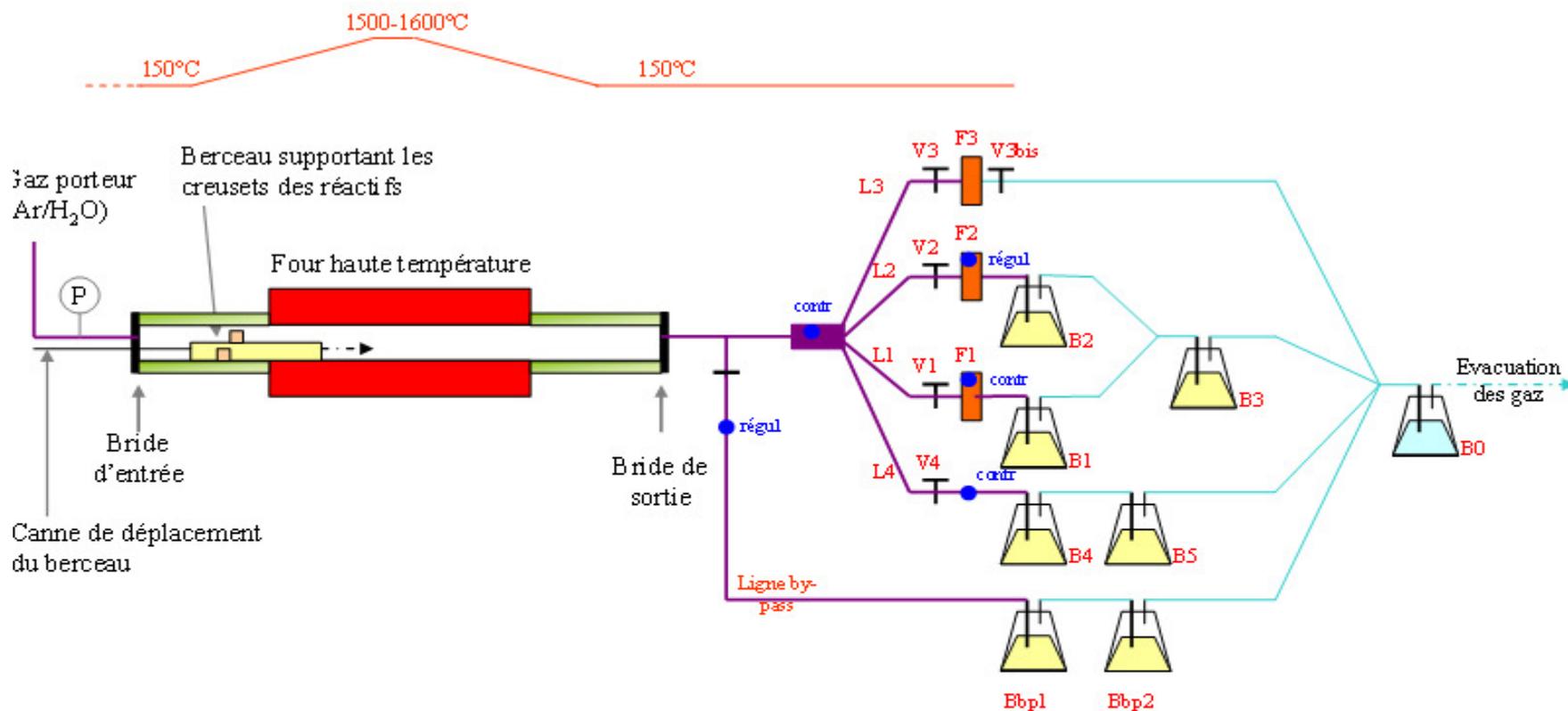


# Annexes

---



Figure A.1: Systèmes de chauffe et de régulation du banc GAEC



— Régulation n°1: tubes PFA et métalliques, consigne à 150°C, avec 2 TCK de contrôle reliés à InstruNet

— Régulation n°2: porte-filtres, consigne à 170°C, avec un TCK de contrôle relié à InstruNet

— Manchettes entourant le tube alumine en amont et en aval du four

● régul TC régulation

● contr TC contrôle

Tableau A.1 : Espèces chimiques solides (s), liquides (l) et gazeuses (g) du système d'étude I, Cs, Mo, O, H prises en compte dans la base de données BANK05

Système O-H	Système I-O-H	Système Cs-O-H	Système Mo-O-H	Système I-Cs-Mo-O-H
H (g)	I (g,s)	Cs (g,s)	Mo (g,s)	CsI (g,l,s)
O (g)	IO (g)	Cs <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g,s)	MoO (g,s)	Cs <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (g)
H <sub>2</sub> (g)	IO <sub>2</sub> (g)	Cs <sub>2</sub> (g,s)	MoO <sub>2</sub> (g,s)	IMo (g)
O <sub>2</sub> (g)	IO <sub>3</sub> (g)	Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g,s)	MoO <sub>3</sub> (g,l,s)	I <sub>2</sub> Mo (g,s)
O <sub>3</sub> (g)	I <sub>2</sub> (g,s)	Cs <sub>2</sub> O (g,s)	Mo <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (g)	I <sub>3</sub> Mo (g,s)
H <sub>2</sub> O (g,l)	I <sub>2</sub> O (g)	CsH (g)	Mo <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (g)	I <sub>4</sub> Mo (g,s)
HO <sub>2</sub> (g)	HI (g,s)	CsOH (g)	Mo <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (g)	Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (g,s)
HO (g)	HIO (g)	CsO (g,s)	Mo <sub>5</sub> O <sub>15</sub> (g)	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g,l)		CsO <sub>2</sub> (l)	HMo <sub>3</sub> (g)	
		Cs <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	HMoO (g)	
			H <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> (g)	
			H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (g)	
			MoO <sub>2.750</sub> (g)	
			MoO <sub>2.875</sub> (g)	
			MoO <sub>2.889</sub> (g)	

En plus : argon

Tableau A.2 : Espèces chimiques solides (s), liquides (l) et gazeuses (g) du système d'étude I, Cs, Mo, O, H prises en compte dans la base de données extraite de la base MEPHISTA

Système O-H	Système I-O-H	Système Cs-O-H	Système Mo-O-H	Système I-Cs-Mo-O-H
H (g)	I (g,s)	Cs (g,s)	Mo (g,s)	CsI (g,l,s)
O (g)	IO (g)	Cs <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g,s)	MoO (g,s)	Cs <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (g)
H <sub>2</sub> (g)	IO <sub>2</sub> (g)	Cs <sub>2</sub> (g,s)	MoO <sub>2</sub> (g,s)	IMo (g)
O <sub>2</sub> (g)	IO <sub>3</sub> (g)	Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g,s)	MoO <sub>3</sub> (g,l,s)	I <sub>2</sub> Mo (g,s)
O <sub>3</sub> (g)	I <sub>2</sub> (g,s)	Cs <sub>2</sub> O (g,s)	Mo <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (g)	I <sub>3</sub> Mo (g,s)
H <sub>2</sub> O (g,l)	I <sub>2</sub> O (g)	CsH (g)	Mo <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (g)	I <sub>4</sub> Mo (g,s)
HO <sub>2</sub> (g)	HI (g,s)	CsOH (g)	Mo <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (g)	Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (g,s)
HO (g)	HIO (g)	CsO (g,s)	Mo <sub>5</sub> O <sub>15</sub> (g)	Cs <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (s)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g,l)		CsO <sub>2</sub> (l)	MoO <sub>2.750</sub> (g)	Cs <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (s)
		Cs <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	MoO <sub>2.875</sub> (g)	Cs <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (s)
			MoO <sub>2.889</sub> (g)	Cs <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>16</sub> (s)
				Cs <sub>2</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>22</sub> (s)

En plus : argon

Figure A.2: Concentrations massiques des vapeurs de  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  condensées sur les parois, en fonction de la quantité d' $\text{Al}_2\text{O}_3$

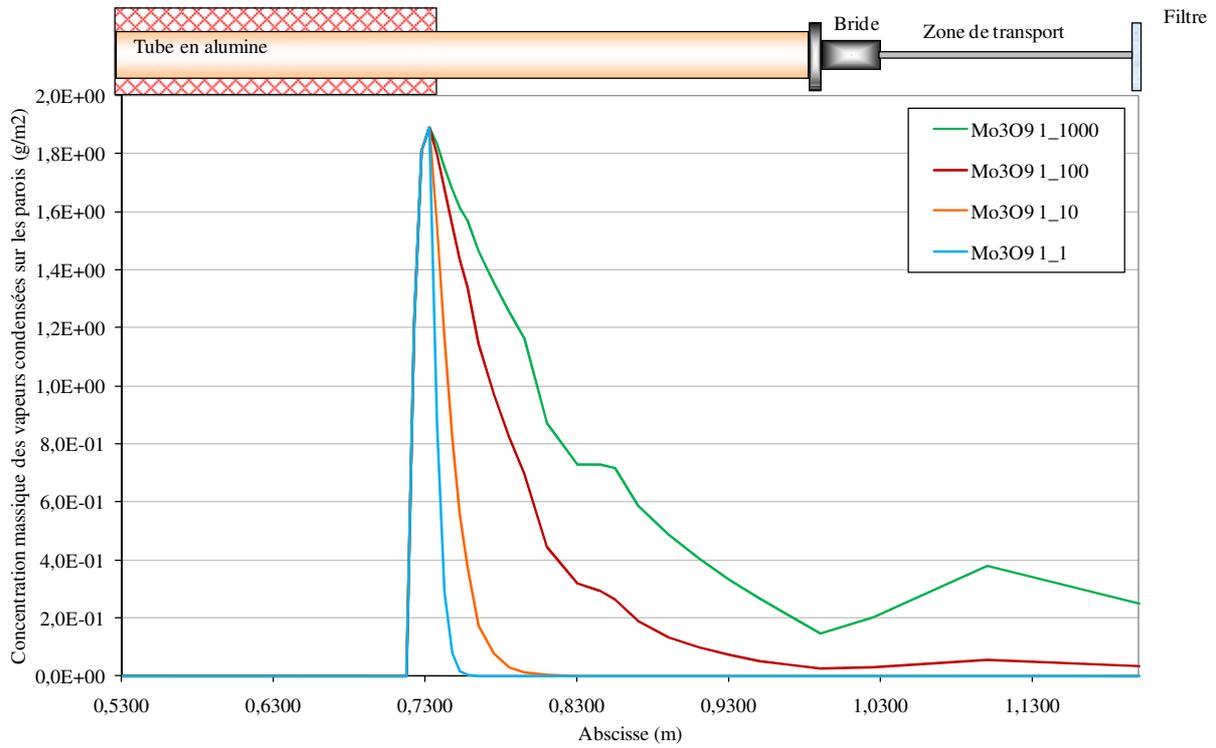


Figure A.3: Concentrations massiques des vapeurs de  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  condensées sur les parois, en fonction de la quantité d' $\text{Al}_2\text{O}_3$

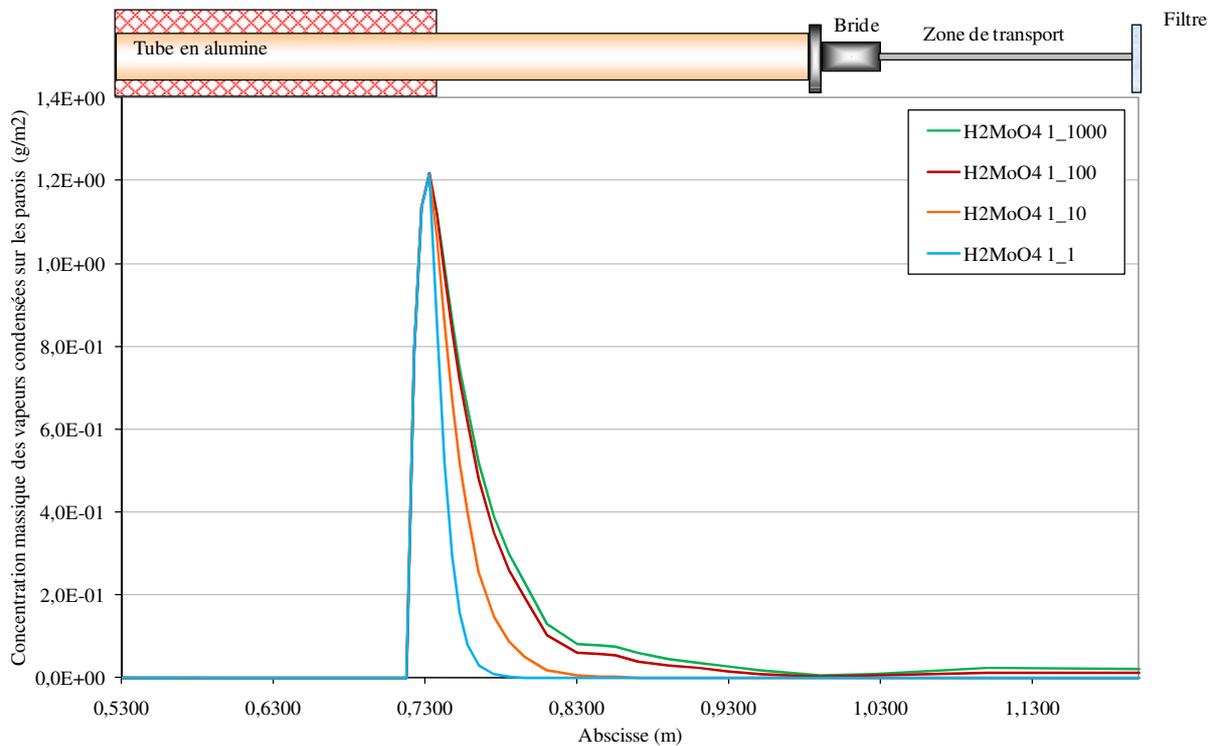


Figure A.4: Concentrations massiques des vapeurs de  $Mo_3O_9$  condensées sur les aérosols en suspension, en fonction de la quantité d' $Al_2O_3$

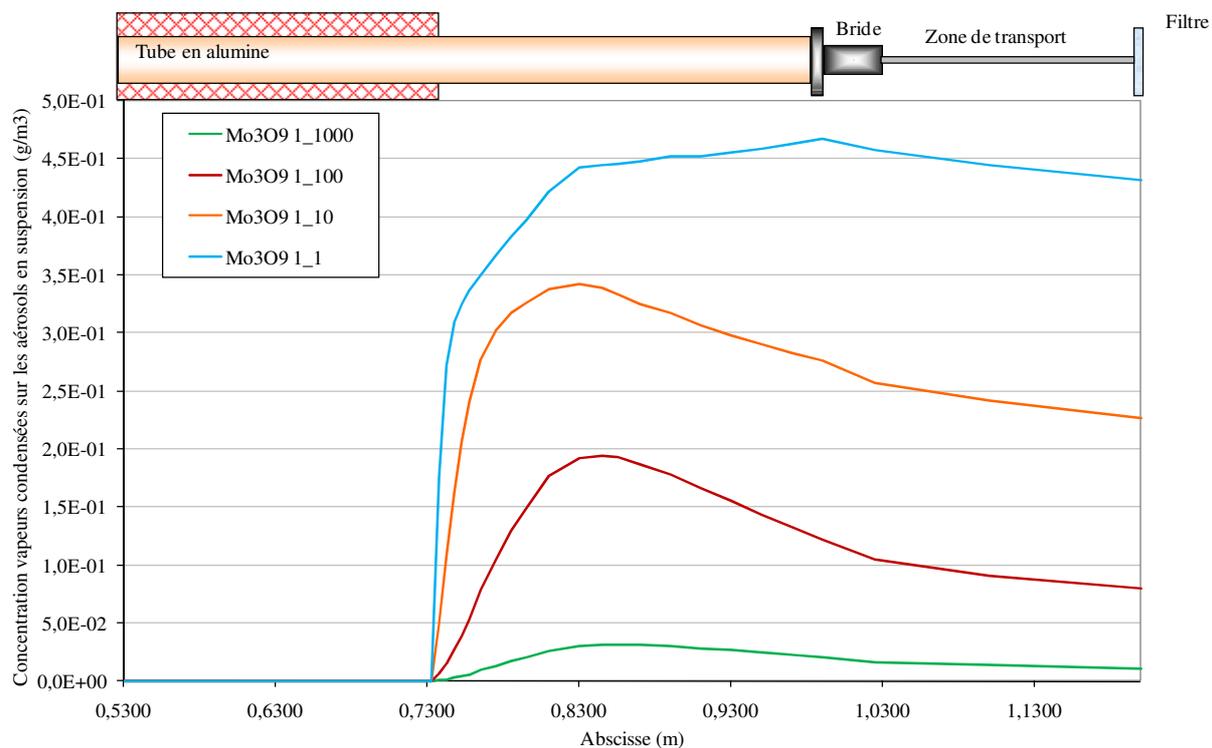
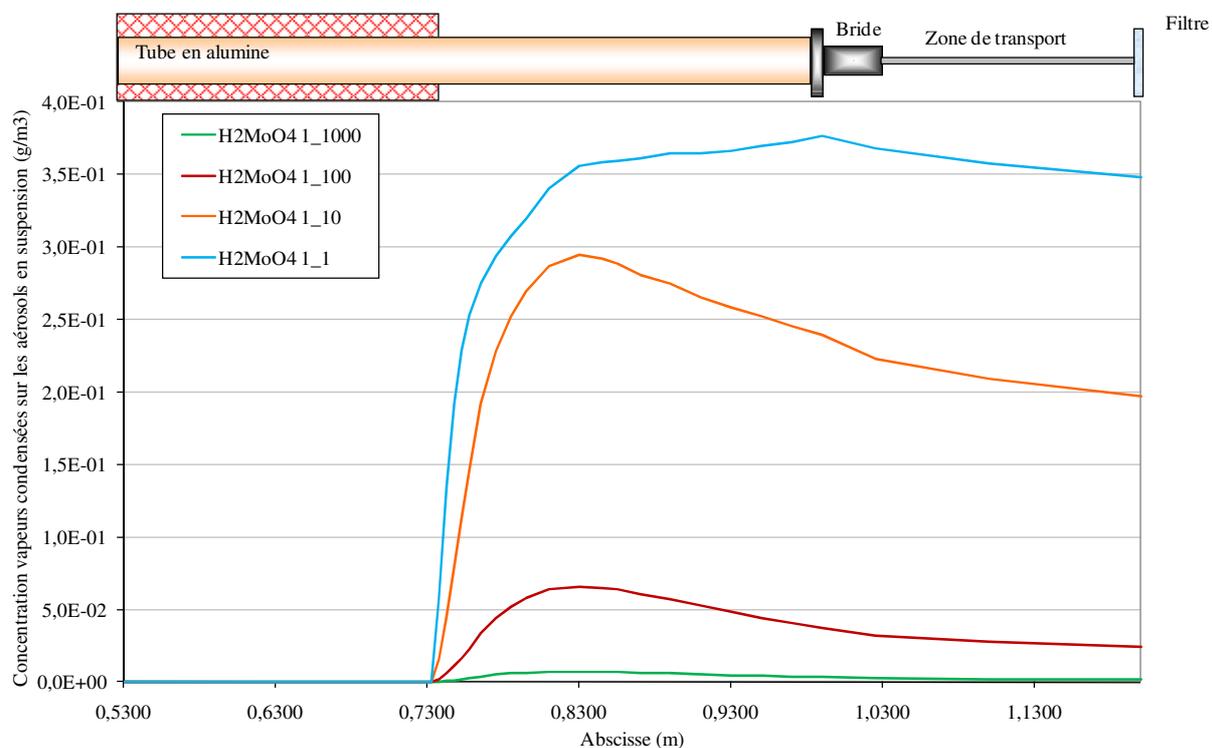


Figure A.5: Concentrations massiques des vapeurs de  $H_2MoO_4$  condensées sur les aérosols en suspension, en fonction de la quantité d' $Al_2O_3$



# Bibliographie

---



"Bases de données de spectres Raman." from  
[http://riodb.ibase.aist.go.jp/rasmin/E\\_index.htm](http://riodb.ibase.aist.go.jp/rasmin/E_index.htm);  
[http://minerals.gps.caltech.edu/files/raman/Caltech\\_data/index.htm](http://minerals.gps.caltech.edu/files/raman/Caltech_data/index.htm);  
<http://www.fis.unipr.it/~bersani/raman/raman/spettri.htm>;  
<http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>

**Aveston, J., Anacker, E. W., et al.** (1964). "Hydrolysis of Molybdenum(VI). Ultracentrifugation, Acidity Measurements and Raman Spectra of Polymolybdates." Inorganic Chemistry **3**(5): 735-746.

**Balamurugan, N., Arulchakkaravarthi, A., et al.** (2006). "Growth and characterization of undoped and thallium doped cesium iodide single crystals." Journal of Crystal Growth **286**(2): 294-299.

**Barrachin, M., Dubourg, R., et al.** (2009). "Progress in Understanding Fission-Product Behavior in Coated Uranium-Dioxide Fuel Particles." Journal of Nuclear Materials **385**: 372-386.

**Batonneau, Y.** (2002) "Approche physico-chimique des pollutions atmosphériques engendrées par la production pyrométallurgique de plomb et de zinc" - Université des Sciences et Technologies de Lille1

**Batonneau, Y., Bremard, C., et al.** (2004). "Speciation of PM10 Sources of Airborne Nonferrous Metals within the 3-km Zone of Lead/Zinc Smelters." Environmental Science and Technology **38**(20): 5281-5289.

**Batonneau, Y., Bremard, C., et al.** (2000). "Microscopic and imaging Raman scattering study of PbS and its photo-oxidation products." Journal of Raman Spectroscopy **31**(12): 1113-1119.

**Batonneau, Y., Laureyns, J., et al.** (2001). "Self-modeling mixture analysis of Raman micro-spectrometric investigations of dust emitted by lead and zinc smelters." Analytica Chimica Acta **446**(1-2): 23-37.

**Batonneau, Y., Sobanska, S., et al.** (2006). "Confocal Microprobe Raman Imaging of Urban Tropospheric Aerosol Particles." Environmental Science and Technology **40**(4): 1300-1306.

**Bazarova, Z. G., Fedorov, K. N., et al.** (1990). "A physicochemical study of the Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-MoO<sub>3</sub> system." Russian Journal of Inorganic Chemistry **35**(10): 1505-1508.

**Boudjada, N., Rodríguez-Carvajal, J., et al.** (1993). "Dehydration of MoO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O: A Neutron Thermodiffraction Study." Journal of Solid State Chemistry **105**(1): 211-222.

**Bowsher, B. R.** (1987). "Fission-Product Chemistry and Aerosol Behaviour in the Primary

- Circuit of a Pressurized Water Reactor Under Severe Accident Conditions." Progress in Nuclear Energy **20**(3): 199-233.
- Bredig, M. A., Bronstein, H. R., et al.** (1955). "Miscibility of Liquid Metals with Salts. II. The Potassium-Potassium Fluoride and Cesium-Cesium Halide Systems." Journal of the American Chemical Society **77**: 1454-1458.
- Bremard, C., Dhamelincourt, P., et al.** (1985). "The effect of high-numerical-aperture objectives on polarization measurements in micro-Raman spectrometry." Applied Spectroscopy **39**(6): 1036-9.
- Buchanan, M., Bauhofer, W., et al.** (1974). "Impurity-Induced Raman Scattering in CsBr and CsI." Physical Review B **10**(10): 4358-4363.
- Buckle, E. R.** (1991). "Nucleation and Growth of Caesium Iodide Aerosols." Journal of Aerosol Science **22**(2): 135-147.
- Buckle, E. R., Beard, A. M., et al.** (1991) "Caesium Iodide Aerosol Nucleation Studies"
- Buckle, E. R., Benson, C. G., et al.** (1991) "Experimental Studies of Caesium Iodide Aerosol Condensation: Theoretical Interpretation"
- Bujan, A., Toth, B., et al.** (2010). "Interpretation of the PHEBUS FPT0 and FPT1 Circuit Results Using the SOPHAEROS/ASTEC V1 Module." Nuclear Technology **169**: 1-17.
- Camacho-Lopez, M. A., Escobar-Alarcon, L., et al.** (2004). "Structural transformations in MoO<sub>x</sub> thin films grown by pulsed laser deposition." Applied Physics A: Materials Science & Processing **78**(1): 59-65.
- Cantrel, L.** (1997) "Caractérisation de l'acide hypoiodéux - Réactions d'oxydation de l'iode" - Université de droit de l'économie et des sciences d'Aix-Marseille III
- Cantrel, L.** (2008). "Choice of elements and priority of studies in the CHIP experimental programme." NT DPAM/SEMIC/2008-114.
- Cantrel, L., Cousin, F.** (2007). "First Test Matrix of the CHIP Program." Note technique DPAM/SEMIC-2007-076.
- Cantrel, L., Krausmann, E.** (2003). "Reaction Kinetics of a fission-product mixture in a steam-hydrogen carrier gas in the phebus primary circuit " Nuclear Technology **144**: 1-15.
- Cerny, R., Favre-Nicolin, V., et al.** (2002). "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 **C58**(3): i31-i32.

- Chung, J. S., Miranda, R., et al.** (1985). "Study of Methanol and Water Chemisorbed on Molybdenum Oxide." Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 **81**: 19-36.
- Clément, B., Girault, N., et al.** "Les enseignements tirés du programme PHEBUS-FP."
- Clément, B., Hanniet-Girault, N., et al.** (2003). "LWR severe accident simulation: synthesis of the results and interpretation of the first Phebus FP experiment FPT0." Nuclear Engineering and Design **226**(1): 5-82.
- Congeduti, A., Postorino, P., et al.** (2002). "Raman spectra of a high-pressure iodine single crystal." Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **65**(1): 014302/1-014302/6.
- Cousin, F.** (2006). "ASTEC V1.3 SOPHAEROS module: Theoretical manual rev.1." NT SEMIC-2006-379.
- Cousin, F., Dieschbourg, K., et al.** (2008). "New Capabilities of Simulating Fission Product Transport in Circuits with ASTEC/SOPHAEROS V.1.3." Nuclear Engineering and Design **238**: 2430-2438.
- Delhaye, M., Dhamelin court, P.** (1975). "Raman Micorprobe and Microscope with Laser Excitation." Journal of Raman Spectroscopy **3**(1): 33-43.
- Dhamelin court, P., Barbillat, J., et al.** (1993). "Laser Confocal Raman Microspectrometry." Spectroscopy Europe **5**: 16-24.
- Dhamelin court, P., Delhaye, M., et al.** (1991). "Raman microspectrometric study of the detection efficiency as a function of sample thickness: determination of the depth of field and consequences for coupling with a transmission electron microscope." Journal of Raman Spectroscopy **22**(2): 61-4.
- Dieterle, M.** (2001) "In situ Resonance Raman studies of molybdenum oxide based selective oxidation catalysts" - Fritz-Haber-Institut
- Dieterle, M., Weinberg, G., et al.** (2002). "Raman spectroscopy of molybdenum oxides. Part I. Structural characterization of oxygen defects in MoO<sub>3-x</sub> by DR UV/VIS, Raman spectroscopy and X-ray diffraction." Physical Chemistry Chemical Physics **4**(5): 812-821.
- Ding, Q. P., Huang, H. B., et al.** (2006). "Molybdenum trioxide nanostructures prepared by thermal oxidation of molybdenum." Journal of Crystal Growth **294**(2): 304-308.
- Duponchel, L., Elmi-Rayaleh, W., et al.** (2003). "Multivariate Curve Resolution Methods in Imaging Spectroscopy: Influence of Extraction Methods and Instrumental Perturbations." Journal of Chemical Information and Computer Sciences **43**(6): 2057-2067.

- Ellestad, O. H., Woldbaek, T., et al.** (1981). "Infrared and Raman Studies of Crystalline  $\text{I}_2\text{O}_5$ ,  $(\text{IO})_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{IO})_2\text{SeO}_4$  and  $\text{I}_2\text{O}_4$ ." Acta Chemica Scandinavica A **35**: 155-164.
- Enjalbert, R., Guinneton, F., et al.** (1999). " $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ." Acta Crystallographica Section C **55**: 273-276.
- EURACHEM/CITAC** (2000). "Guide EURACHEM/CITAC: Quantifier l'Incertitude dans les Mesures Analytiques - Deuxième Edition", Traduit en Français sous l'égide du Laboratoire National d'Essais. Téléchargeable sur le site [www.lne.fr](http://www.lne.fr).
- Fabrichnaya, O.** (2007). Cesium - Molybdenum - Oxygen. Non-Ferrous Metal Systems. S. B. Heidelberg. **11C4**.
- Girault, N., Bosland, D., et al.** (2010). "LWR Severe Accident Simulation Fission Product Behavior in FPT2 Experiment." Nuclear Technology **169**: 218-238.
- Girault, N., Dickinson, S., et al.** (2006). "Iodine behaviour under LWR accident conditions: Lessons learnt from analyses of the first two Phebus FP tests." Nuclear Engineering and Design **236**(12): 1293-1308.
- Girault, N., Fiche, C., et al.** (2009). "Towards a better understanding of iodine chemistry in RCS of nuclear reactors." Nuclear Engineering and Design **239**: 1162-1170.
- Girshick, S. L., Chiu, C. P., et al.** (1990). "Time-Dependent Aerosol Models and Homogeneous Nucleation Rates." Aerosol Science and Technology **13**: 465-477.
- Gordon, S., McBride, B. J.** (1994) "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Application." NASA Reference Publication **1311**.
- Gossink, R. G., Stevels, J. M.** (1971). "Density and Surface Tension of Molten Alkali Molybdates and Tungstates in Connection with Structure and Glass Formation." Journal of Non-Crystalline Solids **5**: 217-236.
- Gulbinski, W., Pailharey, D., et al.** (2001). "Study of the Influence of Adsorbed Water on AFM Friction Measurements on Molybdenum Trioxide Thin Films." Surface Science **475**: 149-158.
- Hard, F., Gérard, B., et al.** (1989). "Structural filiation between a new hydrate and a new monoclinic form of  $\text{MoO}_3$  obtained by dehydration." Solid State Ionics **32-33**(Part 1): 84-90.
- Himeno, S., Niiya, N., et al.** (1997). "Raman studies on the identification of isopolymolybdates in aqueous solution." Bulletin of the Chemical Society of Japan **70**(3): 631-637.

- Hoekstra, H. R.** (1973). "The  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$  system." Inorganic and Nuclear Chemistry Letters **9**: 1291-1301.
- Hornig, D. F.** (1948). "The Vibrational Spectra of Molecules and Complex Ions in Crystals. I. General Theory." The Journal of Chemicals Physics **16**(11): 1063-1076.
- IRSN/CEA** (2006). "R&D relative aux accidents graves dans les réacteurs à eau pressurisée: Bilan et perspectives." **Rapport IRSN-2006/73 - Rapport CEA-2006/474**.
- Jaumot, J., Gargallo, R., et al.** (2005). "A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB." Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems **76**(1): 101-110.
- Johansson, G., Pettersson, L., et al.** (1979). "On the Formation of Hepta- and Octamolybdates in Aqueous Solution. X-Ray Scattering and Raman Measurements." Acta Chemica Scandinavica A **33**: 305-312.
- Jolivet, J. P.** (1994). "De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse, Chimie de surface des oxydes". Paris. InterEditions and C. Editions
- Kihlberg, L.** (1959). "Studies on Molybdenum Oxides." Acta Chemica Scandinavica **13**: 954-962.
- Kihlberg, L.** (1960). "The Crystal Structure of  $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ ." Acta Chemica Scandinavica **14**: 1612-1622.
- Kissane, M. P.** (2008). "On the nature of aerosols produced during a severe accident of a water-cooled nuclear reactor." Nuclear Engineering and Design **238**(10): 2792-2800.
- Konings, R. J. M., Cordfunke, E. H. P.** (1988). "The thermochemical properties of cesium molybdate,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , from 298.15 to 1500 K." Thermochimica Acta **124**: 157-162.
- Konings, R. J. M., Cordfunke, E. H. P., et al.** (1990). "CsOH: Low-Temperature Heat Capacity and High Pressure Enthalpy Increment." Journal of Physics and Chemistry of Solids **51**(5): 439-444.
- Kools, F. X. N. M., Koster, A. S., et al.** (1970). "The structures of potassium, rubidium and caesium molybdate and tungstate." Acta Crystallographica Section B **26**: 1974-1977.
- Kulyukhin, N. B., Mikheev, A. N., et al.** (2004). "Sorption of Radioactive Iodine on Polymeric Sorbents from Aqueous Solutions and Gas Phase." Radiochemistry **46**: 63-66.
- Kumari, L., Ma, Y.-R., et al.** (2007). "X-ray diffraction and Raman scattering studies on large-area array and nanobranched structure of 1D  $\text{MoO}_2$  nanorods." Nanotechnology **18**(11): 115711-115717.

- Lamaison, L.** (2006) "Caractérisation des Particules Atmosphériques et Identification de leurs Sources dans une Atmosphère Urbaine sous Influence Industrielle" - Université des Sciences et Technologies de Lille
- Lehmann, M. S., Norlund Christensen, A., et al.** (1987). "Structure determination by use of pattern decomposition and the Rietveld method on synchrotron X-ray and neutron powder data ; the structures of  $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$  and  $\text{I}_2\text{O}_4$ ." Journal of Applied Crystallography **20**: 123-129.
- Liu, D., Lei, W. W., et al.** (2009). "Pressure-Induced Structural Transitions in  $\text{MOO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 1/2, 2$ ) Molybdenum Trioxide Hydrates: A Raman Study." Journal of Physical Chemistry B **113**: 16479-16482.
- Liu, D., Lei, W. W., et al.** (2009). "High-Pressure Raman Scattering and X-Ray Diffraction of Phase Transitions in  $\text{MoO}_3$ ." Journal of Applied Physics **105**: 023513.
- Magnéli, A.** (1948). "The Crystal Structure of  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  ( $\gamma$ -Molybdenum Oxide)." Acta Chemice Scandinavica **2**: 861-871.
- Maksimovskaya, R. I., Maksimov, G. M.** (2007). " $^{95}\text{Mo}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR Studies of Aqueous Molybdate Solutions." Inorganic Chemistry **46**(9): 3688-3695.
- Martin, F.** (1997) "La nucléation homogène: étude des interactions vapeurs-aérosols dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire lors d'un accident grave" - Université de Provence Aix-Marseille 1
- Maruyama, Y., Shibasaki, H., et al.** (1999). "Vapor Condensation and Thermophoretic Aerosol Deposition of Cesium Iodide in Horizontal Thermal Gradient Pipes." Journal of Nuclear Science and Technology **36**: 433-442.
- May, T. W., Wiedmeyer, R. H.** (1998). "A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS." Atomic Spectroscopy **19**(5): 150-155.
- McEvoy, T. M.** (2005). "Spatially Resolved Imaging of Inhomogeneous Charge Transfer Behavior in Polymorphous Molybdenum Oxide. I. Correlation of Localized Structural, Electronic, and Chemical Properties Using Conductive Probe Atomic Force Microscopy and Raman Microprobe Spectroscopy." Langmuir **21**(8): 3521-3528.
- McEvoy, T. M., Stevenson, K. J.** (2005). "Spatially Resolved Imaging of Inhomogeneous Charge Transfer Behavior in Polymorphous Molybdenum Oxide. I. Correlation of Localized Structural, Electronic, and Chemical Properties Using Conductive Probe Atomic Force Microscopy and Raman Microprobe Spectroscopy." Langmuir **21**(8): 3521-3528.
- McFarlane, J., Wren, J. C., et al.** (2002). "Chemical speciation of iodine source term to containment " Nuclear Technology **183**: 162-179.

- Mestl, G., Knoezinger, H.** (1998). "Spreading of MoO<sub>3</sub> on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Induced by Mechanical Activation." Langmuir **14**(14): 3964-3966.
- Michel, J. C.** (1977). "Etude de l'Absorbption de l'Iode Gazeux dans l'Eau et dans les Solutions Aqueuses d'Hydroxyde de Sodium." Rapport CEA-R-4819.
- Misra, N. L., Chawla, K. L., et al.** (1999). "New phases of the compound Cs<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>." Journal of Alloys and Compounds **184**: 112-116.
- Murata, K., Ikeda, S.** (1983). "Studies on polynuclear molybdates in the aqueous solution by laser Raman spectroscopy." Spectrochimica Acta Part A **39**(9): 787-794.
- Nagarathna, H. M., Bencivenni, L., et al.** (1984). "IR and Raman spectra of matrix isolated Cs<sub>2</sub>XO<sub>4</sub> (X = S, Cr, Mo, W) molecules. The use of the isotopic shifts and IR band intensity relationships in the evaluation of the bond angles in the D<sub>2d</sub> Cs<sub>2</sub>XO<sub>4</sub> molecules." Journal of Chemical Physics **81**(2): 591-8.
- Ng, K. Y. S., Gulari, E.** (1984). "Spectroscopic and scattering investigation of isopoly-molybdate and tungstate solutions." Polyhedron **3**(8): 1001-1011.
- Odagi, K., Nakayama, H., et al.** (1990). "Behavior of I<sub>2</sub> and I<sub>3</sub><sup>-</sup> Molecular Units Near the Crystal Surface of CsI and Related Polyiodides. Raman-Spectroscopic Studies." Bulletin of the Chemical Society of Japan **63**: 3277-3281.
- Odde, S., Pak, C., et al.** (2004). "Aqua dissociation nature of cesium hydroxide." Journal of Chemical Physics **121**(1): 204-208.
- Oyerinde, O. F., Weeks, C. L., et al.** (2008). "Solution structure of molybdic acid from Raman spectroscopy and DFT analysis." Inorganica Chimica Acta **361**(4): 1000-1007.
- Ozeki, T., Kihara, H., et al.** (1987). "Studies of Raman spectra and equilibria of isopolymolybdate ions in aqueous acidic solutions by factor analysis." Analytical Chemistry **59**(7): 945-950.
- Papakondylis, A., Sautet, P.** (1996). "Ab Initio Study of the Structure of the  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> Solid and Study of the Adsorption of H<sub>2</sub>O and CO Molecules on its (100) Surface." Journal of Physical Chemistry **100**: 10681-10688.
- Pascal, P.** (1959). Chrome, Complexes de Chrome, Molybdène, Tungstène, Hétéropolyacides. Nouveau Traité de Chimie Minérale. E. Masson et C<sup>ie</sup>. Paris. **14**.
- Powers, D. A.**, "A Note on Molybdate and Borate Chemistry - Effects on Revaporization", Sandia National Laboratories, Albuquerque, USA
- Py, M. A., Maschke, K.** (1981). "Intra- and Interlayer Contributions to the Lattice Vibrations in MoO<sub>3</sub>." Physica **105**(B): 370-374.

- Riggs, C. A., Tompson, R. V., et al.** (2007). "Water adsorption isotherms for charged and uncharged cesium iodide aerosol particles." Nuclear Plant Operations and Control **157**: 74-86.
- Rocchiccioli-Deltcheff, C., Thouvenot, R., et al.** (1982). "Vibrational investigations of polyoxometalates. 1. Valence force field of  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  based on total isotopic substitution ( $^{18}\text{O}$ ,  $^{92}\text{Mo}$ ,  $^{100}\text{Mo}$ )." Inorganic Chemistry **21**(1): 30-35.
- Roki, F-Z** (2009) "Etude de la cinétique et de la thermodynamique des systèmes réactionnels (X-I-O-H) par spectrométrie de masse haute température" - Institut National Polytechnique de Grenoble
- Rudolph, W. W., Fischer, D., et al.** (2006). "Vibrational spectroscopic studies and density functional theory calculations of speciation in the  $\text{CO}_2$ -water system." Applied Spectroscopy **60**(2): 130-144.
- Schwarz, M., Hache, G., et al.** (1999). "PHEBUS FP: A Severe Accident Research Program for Current and Advanced Light Water Reactor." Nuclear Engineering and Design **187**: 47-69.
- Seguin, L., Figlarz, M., et al.** (1995). "Infrared and Raman spectra of  $\text{MoO}_3$  molybdenum trioxides and  $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  molybdenum trioxide hydrates." Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **51A**(8): 1323-44.
- Selte, K., Kjekshus, A.** (1970). "Iodine Oxides Part III. The Crystal Structure of  $\text{I}_2\text{O}_5$ ." Acta Chemica Scandinavica **24**: 1912-1924.
- Sobanska, S., Falgayrac, G., et al.** (2006). "Chemistry at level of individual aerosol particle using multivariate curve resolution of confocal Raman image." Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **64A**(5): 1102-1109.
- Spevack, P. A., McIntyre, N. S.** (1992). "Thermal reduction of molybdenum trioxide." Journal of Physical Chemistry **96**(22): 9029-9035.
- Turrell, G.** (1984). "Analysis of polarization measurements in Raman microspectroscopy." Journal of Raman Spectroscopy **15**(2): 103-8.
- Tytco, K. H., Glemser, O.** (1976). "Isopolymolybdates and isopolytungstates." Adv. Inorg. Chem. Radioch **19**: 239-315.
- Wilson, E. B., Decius, J. C., et al.** (1955). "The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra". New York, Dover Publication INC.
- Windig, W., Antalek, B., et al.** (2002). "Combined use of conventional and second-derivative data in the SIMPLISMA self-modeling mixture analysis approach." Analytical chemistry **74**(6): 1371-9.

**Windig, W., Gallagher, N. B., et al.** (2005). "A new approach for interactive self-modeling mixture analysis." Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems **77**(1-2): 85-96.

**Windig, W., Guilment, J.** (1991). "Interactive self-modeling mixture analysis." Analytical Chemistry **63**(14): 1425-32.





## **Chimie de l'iode dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave – Etudes de mélanges CsI/MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau**

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. 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 (programme PHEBUS-FP). Ces essais ont mis en évidence le rôle de la chimie hydrothermale de produits de fission (PF) tels que Cs et Mo sur la formation d'iode gazeux dans le circuit primaire. Des expériences de laboratoire dans un montage spécialement conçu reproduisent la chimie de mélanges CsI/MoO<sub>3</sub> sous vapeur d'eau entre 1600 et 150°C. Les analyses globales (ICP-MS, DRX) et locales (MEBE-EDX, microspectrométrie Raman) ont permis d'identifier CsI, MoO<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O et Cs<sub>2</sub>Mo<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> (n=1,2,3,5,7) dans les particules d'aérosols submicroniques collectés à 150°C. La formation des molybdates de césium Cs<sub>2</sub>Mo<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> conduit à la présence d'iode en phase gazeuse à 150°C. La modélisation de la chimie et du transport des espèces gazeuses et particulaires du système {I, Cs, Mo, O, H}. Dans la ligne expérimentale a été réalisée à l'aide du code de calcul SOPHAEROS. La comparaison des résultats expérimentaux et des résultats des simulations met en avant des écarts, en particulier sur la prévision de la quantité d'iode gazeux présente à 150°C.

*Mots clés : Iode, Molybdates de césium, Accident nucléaire, Circuit primaire, Réacteur à Eau Pressurisée, Microspectrométrie Raman.*

## **Iodine Chemistry in the reactor coolant system of a nuclear power plant in case of a severe accident – Study of CsI/MoO<sub>3</sub> mixtures under steam**

The fraction of volatile radioiodine in the containment of a pressurized water reactor (PWR) following a severe accident is one of the major issues of the nuclear safety analysis. The simulations performed with computer codes cannot account totally for the amount of gaseous iodine observed in the experimental PHEBUS-FP tests. A likely explanation is that gaseous iodine would come directly from the reactor coolant system (RCS) where chemistry interactions between fission products (FP) and control rod materials are complex. In particular, those interactions lead to the formation of large amounts of aerosols whose chemical composition is still poorly known. A better knowledge of the aerosol speciation would provide valuable information on reaction schemes and also a better estimation of the aerosol reactivity towards gaseous iodine. An experimental setup was developed to study the chemical behavior of CsI/MoO<sub>3</sub> mixtures at 1600°C under steam and then during the steam cooling to 150 °C. These hydrothermal conditions are representative of the primary circuit of PWR. The analyses using ICP-MS, powder XRD, MEBE-EDX and Raman microspectrometry identify submicrometric aerosol particles as CsI, MoO<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O and Cs<sub>2</sub>Mo<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> (n=1, 2, 3, 5, 7) according to the starting CsI/MoO<sub>3</sub> ratio. The formation of Cs<sub>2</sub>Mo<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> induces the generation of gaseous iodine. The simulations of vapor phase chemistry and aerosol phenomena of the {I, Cs, Mo, O,H} system in the experimental setup were carried out using the SOPHAEROS code based on the thermodynamic chemical equilibriums. Some discrepancies were observed between experimental and simulated results, particularly for Mo rich particles and the volatile iodine species release.

*Keywords: Iodine, cesium molybdates, severe accident, reactor coolant system, pressurized water reactor, microspectrometry Raman.*