

# Etude de la composition, de la spéciation et de la structure d'aérosols multi composants susceptibles de se former dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en cas d'accident grave

Marion Lacoue-Nègre, 1<sup>ère</sup> année de thèse, débutée le 1 octobre 2007

Journées des thèses IRSN, 6-9 octobre 2008

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

Directeur de thèse : Claude Brémard, Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR UMR CNRS 8516), Lille

Co-encadrants : Sophie Sobanska, LASIR, Lille & Hervé Mutelle, IRSN/DPAM/SEREA/LEA

Financement : thèse cofinancée par l'IRSN et le CNRS

## 1. INTRODUCTION

En cas d'accident grave dans un réacteur à eau sous pression, les Produits issus de la Fission de l'uranium (PF) sont susceptibles de franchir les différentes barrières de confinement à savoir la gaine du combustible, le circuit primaire et l'enceinte de confinement avant d'être relâchés dans l'environnement. L'iode figure parmi les PF les plus étudiés du fait de sa radiotoxicité et de son caractère volatil qui lui confère un potentiel de dispersion important. La quantité totale d'iode rejetée dans l'environnement soit sous forme gazeuse soit sous forme particulaire (aérosol) est appelée terme source iode. Elle dépend des différentes réactions chimiques homogènes et hétérogènes intervenant lors du transport des espèces en particulier au niveau du circuit primaire (CP). Cette chimie dans le circuit primaire est relativement complexe du fait du nombre important de PF et de matériaux de structure susceptibles de réagir entre eux et avec l'iode et du fait des multiples conditions que l'on peut rencontrer en situation accidentelle (atmosphère plus ou moins oxydante, niveaux de température, temps de séjour des espèces dans le circuit, ...). A ce jour, les simulations ne permettent pas de rendre compte du comportement de l'iode observé expérimentalement. La détermination de la composition moléculaire (spéciation) et de la structure des aérosols dans le CP est l'une des voies d'amélioration des modèles existants.

Dans le domaine des accidents graves, les données expérimentales concernant la spéciation des aérosols dans le circuit primaire sont rares. On peut citer les essais intégraux PHEBUS-FP<sup>1</sup> où des analyses de Diffraction des Rayons X (DRX) et de Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS) ont été réalisées sur les aérosols collectés en sortie du circuit primaire. Ces analyses indiquent la présence de plusieurs espèces chimiques notamment des oxydes et des hydroxydes. La spectrométrie XPS a également été utilisée par Moers H. et al.<sup>2</sup> pour caractériser des aérosols générés sous vapeur d'eau à haute température (1200-1900 °C). En pratique, l'analyse moléculaire des aérosols nécessite de croiser plusieurs techniques instrumentales. Dans le cadre de cette thèse, l'une des techniques retenues est la microspectrométrie et imagerie Raman qui a été utilisée à de nombreuses reprises dans le domaine environnemental<sup>3</sup>. Cette technique offre l'avantage de pouvoir déterminer directement l'empreinte moléculaire d'un composé avec une bonne résolution spectrale et spatiale et ne nécessite aucune préparation des échantillons. Elle est basée sur la diffusion inélastique de la lumière lors de l'interaction entre les photons d'une source de lumière monochromatique (laser) et les molécules de l'échantillon.

L'objectif de ce travail de recherche est d'une part de générer des aérosols dans des conditions représentatives de celles observées lors des accidents graves et d'autre part de procéder à la caractérisation de ces aérosols via notamment la microspectrométrie Raman.

## 2. METHODOLOGIE

### a. Choix des composés et essais préliminaires

Comme indiqué en introduction, la chimie de l'iode dans le circuit primaire fait intervenir un grand nombre d'éléments. Néanmoins, les résultats de calculs à l'équilibre thermodynamique montrent que le césium, le molybdène et le bore influent principalement sur cette chimie<sup>4</sup> :

- le césium car il réagit avec l'iode pour donner de l'iodure de césium CsI stable qui a aussi été décelé expérimentalement,

- le molybdène et le bore car ils peuvent réagir avec le césium, respectivement sous forme de  $Cs_2MoO_4$  et de  $BCsO_2$ , et donc favoriser la formation d'iode gazeux en limitant la production de CsI.

Compte tenu de la complexité des systèmes à étudier, nous avons dans un premier temps restreint notre champ d'études au système Cs-I-Mo-O-H. Après avoir obtenu un spectre Raman de référence pour les composés purs disponibles dans le commerce et susceptibles d'exister à l'état condensé au niveau de la branche froide du circuit primaire, nous nous sommes intéressés aux produits de réaction entre ces composés à température ambiante. Ce travail préliminaire avait pour objectif de déterminer la formation possible de nouvelles molécules :

- soit en solution aqueuse (conditions accident grave),

- soit à la suite de réactions solide/solide pouvant se produire lors de l'agrégation entre particules.

## b. Microspectrométrie Raman

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectromètre Raman (figure 1a) équipé d'un microscope confocal optique muni d'un objectif de très courte distance focale et de grande ouverture numérique pour visualiser et focaliser le faisceau laser sur la zone d'intérêt. Couplée à une platine motorisée en XY, il est possible à l'aide de ce montage d'analyser en mode automatique une surface caractéristique de l'échantillon de dimension  $X \times Y \mu\text{m}$  connue, soit  $x \times y$  pixels. Cependant, un seul spectre Raman représentatif d'environ  $1 \mu\text{m}^2$  (1 pixel) peut être l'empreinte d'un mélange de plusieurs composés qu'il importe d'identifier et de quantifier. On utilise pour cela une méthode de traitement chimiométrique<sup>3</sup> de résolution de courbes (MCR) qui permet de calculer à partir de la matrice D des spectres de mélange, les spectres des composés purs  $S^T$  et la matrice des concentrations spectrales  $C^n$  (voir figure 1b).

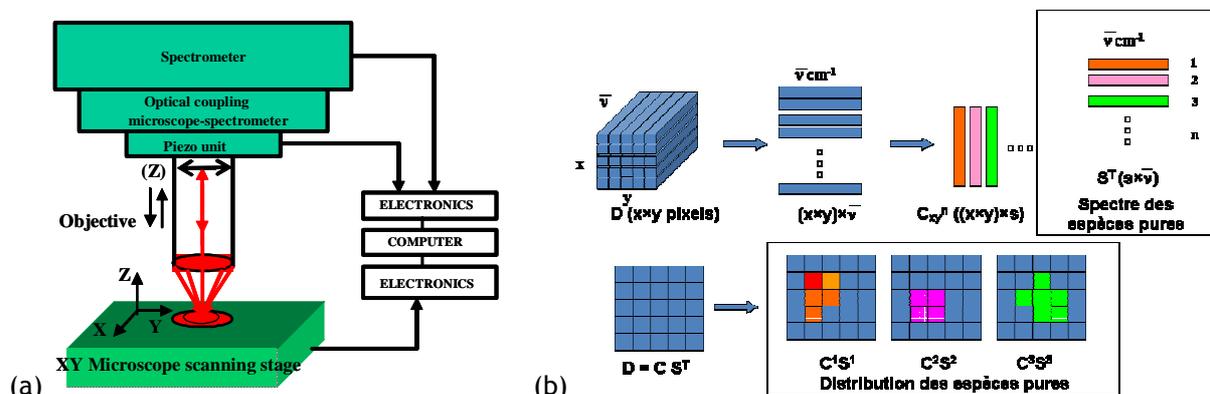


Figure 1 : (a) Schéma de principe d'un microspectromètre Raman automatisé  
(b) Schéma de l'analyse multivariée pour la micro-imagerie moléculaire

## 3. PREMIERS RESULTATS

### a. Composés purs

Plusieurs composés ont été analysés par spectroscopie Raman afin de vérifier ou de compléter les bases de données de spectres déjà existantes. Nous présentons ici sur les figures 2a et 2b les spectres respectifs du trioxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  sous sa forme orthorhombique, thermodynamiquement stable<sup>5</sup>, et du molybdate de césium<sup>6</sup>,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , obtenus pour une longueur d'onde d'excitation de 632.8 nm. S'agissant du spectre de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  deux zones distinctes peuvent être attribuées :

- la zone comprise entre 800 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux élongations des liaisons Mo-O et Mo=O. On trouve ainsi une bande intense à 884  $\text{cm}^{-1}$  induite par l'ion  $\text{MoO}_4^{2-}$ . On notera que le contre-cation associé à  $\text{MoO}_4^{2-}$  joue un grand rôle sur la position de la bande caractéristique  $\nu(\text{Mo-O})$ . Elle passe ainsi de 884  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  à 920  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas de la molécule  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,
- une zone de plus basse fréquence (300-500  $\text{cm}^{-1}$ ) caractéristique des déformations des angles Mo-O-Mo et des élongations des liaisons Cs-O.

Outre la forme orthorhombique, on notera que la littérature fait également mention d'une structure cristalline monoclinique pour le trioxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ . Cette phase qui présente une bande Raman intense aux alentours de 850  $\text{cm}^{-1}$  a été décelée expérimentalement lors de cette étude sur des particules de  $\text{MoO}_3$  exposées à de la vapeur d'eau à 800°C. Cette forme cristalline pourrait être présente au niveau des aérosols en cas de refroidissement rapide entre la branche chaude et la branche froide du circuit primaire.

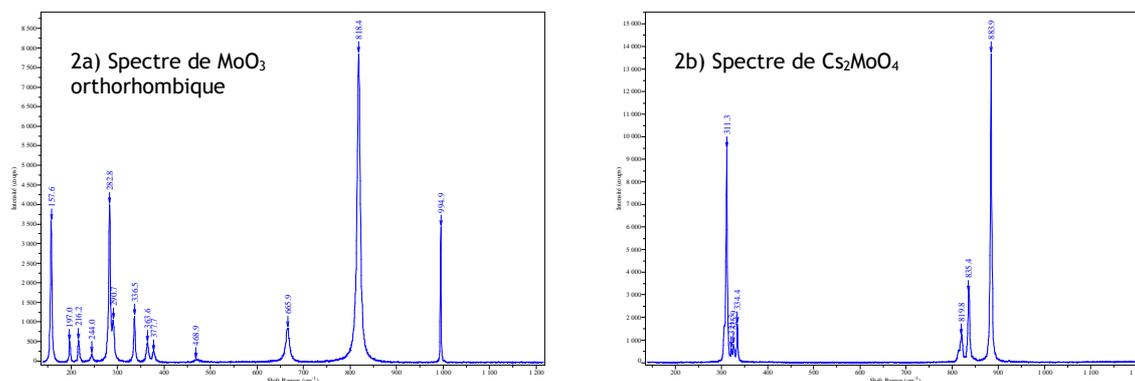


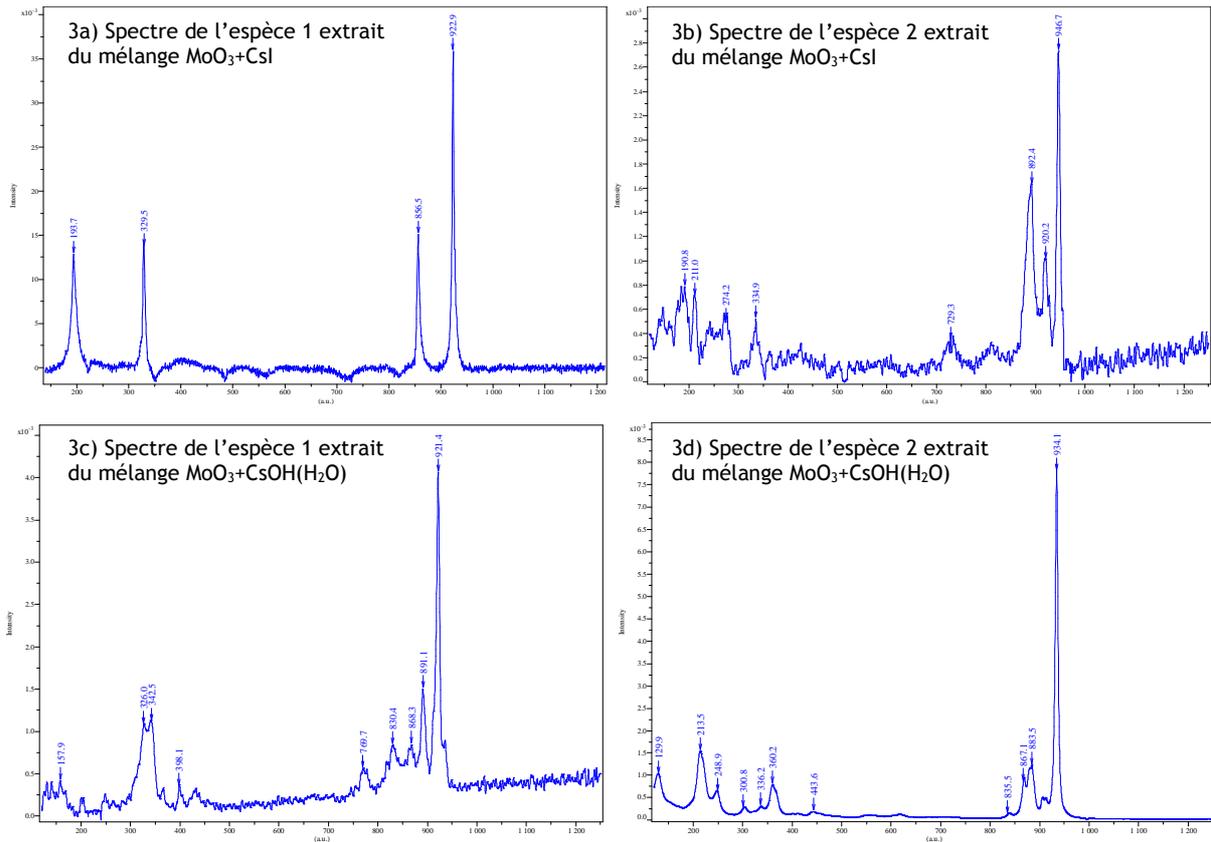
Figure 2: (a) spectre de  $\text{MoO}_3$  et (b) spectre de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$

## b. Mélanges de composés

Plusieurs mélanges de deux composés ont été réalisés à température ambiante. Les échantillons étaient obtenus soit par simple broyage de poudres soit par mise en solution aqueuse de poudres puis dessiccation complète d'une aliquote de la solution. Les analyses par spectroscopie Raman montrent la formation de nouvelles espèces. Ainsi :

-le mélange de  $\text{MoO}_3$  et de  $\text{CsI}$  quel que soit le mode de préparation des échantillons conduit à la formation de 2 nouvelles espèces (voir figures 3a et 3b), que l'on peut rapprocher des polymolybdates<sup>7, 8</sup> de formule  $[\text{Mo}_x\text{O}_y]^{z-}$  : l'espèce 1 correspondrait alors à  $\text{MoO}_4^{2-}$ , dans le cas de  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  et l'espèce 2 correspondrait à  $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ,

-la mise en suspension de microparticules de  $\text{MoO}_3$  dans une solution de  $\text{CsOH}(\text{H}_2\text{O})$  conduit à la formation de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  et de 2 nouvelles espèces (figures 3c et 3d). On pense à des polymolybdates ou encore à des hydrate<sup>9</sup> de formule  $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  : l'espèce 1 correspondrait à  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le cas de  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  ou à  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , et l'espèce 2 correspondrait à  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  ou encore à  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



Figures 3a à 3d : Spectres des nouvelles espèces formées lors des mélanges de  $\text{MoO}_3/\text{CsI}$  (3a, 3b) et  $\text{MoO}_3/\text{CsOH}(\text{H}_2\text{O})$  (3c, 3d), obtenues par l'analyse MCR des spectres de mélange

## 4. TRAVAIL EN COURS

Des analyses complémentaires sont en cours pour permettre d'identifier clairement les nouvelles espèces mentionnées dans le paragraphe précédent. D'autre part, afin de pouvoir générer des aérosols sous vapeur d'eau et comparer les espèces formées à celles obtenues à température ambiante, un dispositif expérimental spécifique dénommé PICCOLO est en phase de développement à l'IRSN dans le cadre de cette thèse. La première version de ce dispositif est d'ores et déjà opérationnelle (voir figure 4). Elle est composée en amont d'un générateur de vapeur d'eau, permettant de créer une atmosphère gaz inerte/vapeur d'eau. Le flux de vapeur d'eau est injecté dans une ligne chauffée en alumine dans laquelle sont placés des creusets. Ces derniers sont positionnés à des niveaux de température suffisamment élevés pour permettre la vaporisation de réactifs tels que  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{CsI}$ . Le mélange gazeux ainsi formé traverse un four où la température du fluide atteint  $1500\text{-}1600^\circ\text{C}$  (cela correspond à la température atteinte dans le plénum supérieur du réacteur lors de la fusion du cœur). En sortie de four, le mélange gazeux se refroidit ce qui entraîne la formation de particules. La partie aval est équipée d'un porte filtre afin de recueillir les aérosols émis et de 2 bulleurs en série pour condenser la vapeur d'eau injectée et les gaz de réaction.

Une première étude sous gaz inerte (argon) a été effectuée à l'aide de ce montage. Deux creusets remplis pour l'un de  $\text{CsI}$  et pour l'autre de  $\text{MoO}_3$  étaient placés en série dans la veine fluide. L'analyse

des aérosols prélevés sur un filtre en microfibrilles de verre montre la formation des 2 espèces déjà obtenues lors de l'étude du mélange de ces 2 composés à température ambiante (paragraphe 3b).

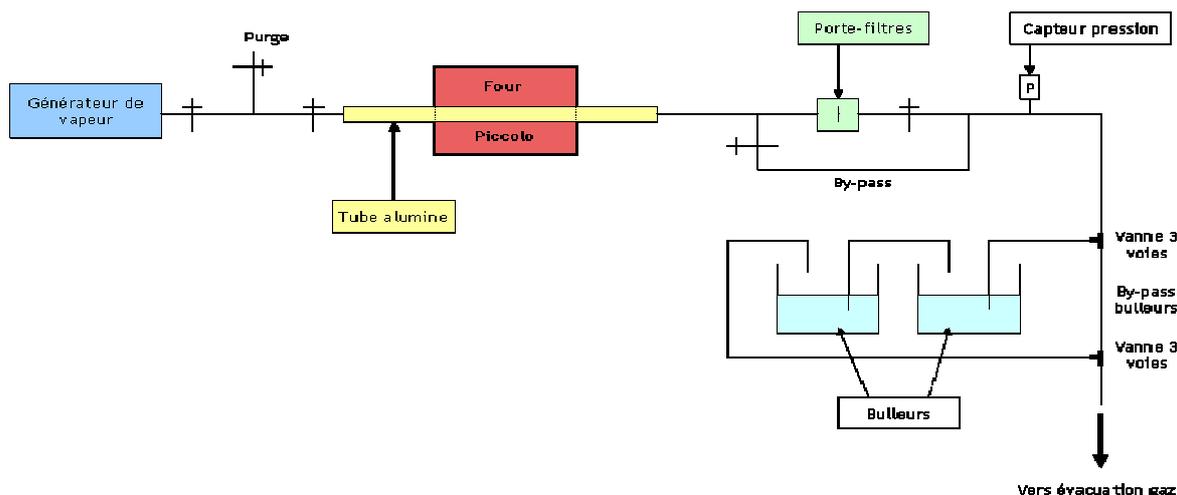


Figure 4 : Schéma du montage du dispositif PICCOLO

## 5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le travail engagé dans le cadre de cette thèse a pour objectif d'améliorer l'évaluation du terme source iode en apportant des informations sur la composition moléculaire des aérosols se formant dans le circuit primaire en situation d'accident grave. La complexité des différents systèmes intervenant dans la chimie de l'iode nous a conduit dans un premier temps à restreindre notre champ de recherche au système Cs-I-Mo-O-H. Comme travail préliminaire, nous avons procédé à la réalisation de mélanges de différents composés à température ambiante soit en phase aqueuse soit sous forme solide. L'analyse par microspectrométrie Raman, couplée à un traitement chimiométrique, des mélanges en question a montré la formation de nouvelles espèces dont certaines ont pu être attribuées. Pour préciser la nature des espèces encore inconnues et enrichir les banques de données Raman, il est prévu de procéder à l'analyse de certains échantillons par diffraction des rayons X (DRX). Un banc d'essais est également en cours de développement pour répondre à l'objectif de la thèse. Il permettra de générer des aérosols sous vapeur d'eau dans des conditions représentatives de celles observées dans le circuit primaire. Ce dispositif sera étoffé au cours de l'année à venir notamment par l'ajout d'un système d'impaction. Les échantillons d'aérosols obtenus via ce banc spécifique seront complétés par ceux collectés au niveau du banc expérimental CHIP<sup>10</sup> développé au Laboratoire d'Essais Analytiques (LEA) dans le cadre d'un programme CHIP (pour « CHimie de l'Iode dans le circuit Primaire ») et dont les premiers résultats sont attendus en 2009. Le banc CHIP permettra d'étudier la formation de particules en condition réductrice pour des mélanges pouvant contenir jusqu'à une dizaine d'éléments importants pour la chimie de l'iode.

1. Clément, B., Hanniet-Girault, N., Repetto, G., Jacquemain, D., Jones, A.V., Kissane, M.P., et von der Hardt, P., *LWR severe accident simulation: synthesis of the results and interpretation of the first Phebus FP experiment FPTO*, Nuclear Engineering and Design, **2003**. 226(1): p. 5-82
2. Moers, H., Klewe-Nebenius, H., et Ache, H.J., *X-Ray photoelectron spectroscopy and electron probe X-Ray microanalysis investigation and chemical speciation of aerosol samples formed in light water reactors core-melting experiments* Nuclear Technology, **1987**. 76: p. 51-60
3. Batonneau, Y., *Approche physico-chimique des pollutions atmosphériques engendrées par la production pyrometallurgique de plomb et de zinc*, Université des Sciences et Technologies de Lille1, 2002
4. Cantrel, L., *Choice of elements and priority of studies in the CHIP experimental programme*, NT DPAM/SEMIC/2008-114, **2008**
5. McEvoy, T.M. et Stevenson, K.J., *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, **2005**. 21(8): p. 3521-3528
6. Kools, F.X.N.M., Koster, A.S., et D., R.G., *The structures of potassium, rubidium and caesium molybdate and tungstate*, Acta Crystallographica Section B, **1970**. 26: p. 1974-1977
7. Himeno, S., Niiya, N., et Ueda, T., *Raman studies on the identification of isopolymolybdates in aqueous solution*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **1997**. 70(3): p. 631-637
8. Dieterle, M., *In situ Resonance Raman studies of molybdenum oxide based selective oxidation catalysts*, Fritz-Haber-Institut, 2001
9. Seguin, L., Figlarz, M., Cavagnat, R., et Lassegues, J.C., *Infrared and Raman spectra of MoO<sub>3</sub> molybdenum trioxides and MOO<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O molybdenum trioxide hydrates*, Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **1995**. 51A(8): p. 1323-1344
10. Ohnet, M.N. et Mutelle, H., *Programme CHIP: Description des choix technologiques pour l'expérimentation*, NT DPAM/SEREA/LEA/2005-156, **2005**