

# THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de

**L'Université Lille 1 Sciences et Technologies**

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

Filière : Optique et Lasers, Physico-chimie, Atmosphère

**Yathis Giovanni DELICAT**

**Etude de la réactivité de l'iode transporté dans un mélange  
H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O en conditions de combustion dans des flammes basse  
pression pré-mélangées**

Soutenue le mardi 5 juin 2012 devant la Commission d'Examen

E. BLANQUET  
D. PUECHBERTY  
F. COUSIN  
A-C. GREGOIRE  
H. PERRON  
L. GASNOT  
J.F PAUWELS

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Codirecteur de thèse

Directrice de Recherche CNRS, Grenoble 1  
Professeur, INSA Rouen  
Ingénieur Chercheur, IRSN  
Ingénieur Chercheur, IRSN  
Ingénieur Recherche, EDF  
Professeur, Université Lille 1  
Professeur, Université Lille 1



# THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de

**L'Université Lille 1 Sciences et Technologies**

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

Filière : Optique et Lasers, Physico-chimie, Atmosphère

**Yathis Giovanni DELICAT**

**Etude de la réactivité de l'iode transporté dans un mélange  
H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O en conditions de combustion dans des flammes basse  
pression pré-mélangées**

Soutenue le mardi 5 juin 2012 devant la Commission d'Examen

E. BLANQUET  
D. PUECHBERTY  
F. COUSIN  
A-C. GREGOIRE  
H. PERRON  
L. GASNOT  
J.F PAUWELS

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Codirecteur de thèse

Directrice de Recherche CNRS, Grenoble 1  
Professeur, INSA Rouen  
Ingénieur Chercheur, IRSN  
Ingénieur Chercheur, IRSN  
Ingénieur Recherche, EDF  
Professeur, Université Lille 1  
Professeur, Université Lille 1







## ***Remerciements***

*Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire PC2A, UMR 8522 CNRS/Lille 1 et des laboratoires L2EC et LETR de l'IRSN.*

*Tout au long de ce travail, j'ai bénéficié du soutien moral, intellectuel et matériel de plusieurs personnes que je tiens à remercier.*

*Ma gratitude va tout d'abord à mon directeur de thèse M. Laurent Gasnot, Professeur à l'Université Lille 1. J'estime avoir eu beaucoup de chance de travailler avec une personne aussi compétente, patiente et toujours disponible. Merci pour la confiance que tu m'as accordée et pour ton encadrement exemplaire qui m'ont permis d'aller jusqu'au bout de ce projet et d'apprendre énormément tant sur un plan professionnel, qu'humain.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à M. Jean-François Pauwels, Professeur à l'Université Lille 1, mon co-directeur de thèse et directeur du laboratoire PC2A. Merci pour ton accueil et pour ton suivi dans le cadre de ce travail. Merci également pour les enseignements prodigués et pour ton accompagnement tout au long de mes études supérieures qui m'ont donné l'envie de faire de la recherche.*

*J'exprime mes plus vifs remerciements à Mme Anne-Cécile Grégoire, Ingénieur Recherche IRSN, pour son engagement dans le bon déroulement de ce travail et pour toutes les connaissances partagées qui m'ont vraiment été précieuses.*

*Je remercie également Mme Sylvie Fillet, Directrice du Laboratoire L2EC et M. Didier Vola Directeur du laboratoire LETR pour leur accueil chaleureux.*

*Mes sincères remerciements et toute ma reconnaissance vont à toutes les personnes qui ont collaboré de près à la réalisation de ce travail.*

*Merci à Mme. Pascal Desgroux, Directrice de Recherche CNRS et Mme. Nathalie Lamoureux Ingénieur de Recherche pour leur expérience, les précieux conseils apportés, ainsi que pour leur importante aide dans la mise en œuvre et le suivi des mesures par Fluorescence Induite par Laser.*

*Merci à M. Morassano Bruno, M. Tornabene Calogero et Mme Anne-Cécile Grégoire du laboratoire L2EC pour le travail d'adaptation du banc GAEC pour la spéciation de l'iode en phase gaz ainsi que pour leur contribution essentielle à la réalisation des essais ainsi qu'à toutes les étapes de leur analyse.*

*Merci à M. Frédéric Cousin, Ingénieur Recherche IRSN pour la formation sur le code SOPHAEROS, pour le travail de modélisation et pour toute l'expertise apportée dans l'exploitation des calculs. Merci également à M. Laurent Cantrel, Ingénieur Recherche IRSN pour le suivi du travail de calcul et de modélisation.*

*Je remercie tout particulièrement Mme Elisabeth Blanquet, Directrice de Recherche CNRS de l'Université Grenoble 1 et M. Daniel Puechberty, Professeur à l'INSA de Rouen pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs.*

*Je remercie également l'ensemble des membres examinateurs du jury et notamment M. Hadrien Perron, Ingénieur de Recherche EDF, pour l'honneur qu'ils me font de leurs présence et leur soutien.*

*Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du PC2A et plus particulièrement Mme. Valérie Vilain, M. Olivier Hombert, M. Sébastien Batut, M. Pascal Demaux, Mme Sylvie Gosselin, Mme Béatrice Lecrenier, M. Patrick Bartier et M. Jean-Jacques Lédée pour leurs immenses services techniques et administratifs qui ont permis à ce travail de se dérouler dans les meilleures conditions. Merci également pour votre gentillesse et pour votre bonne humeur.*

*Mille mercis à Vanessa, Maxime, Salma, Hilal et Yi, mes compagnons de route dans cette aventure, avec qui j'ai partagé tant de bons moments de joie et de bonheur et qui m'ont soutenu dans les moments les moins heureux. Merci d'avoir toujours été là, présents à mes côtés. Je n'oublie pas tous les étudiants du PC2A, les anciens comme les nouveaux, avec lesquels j'ai également partagé d'agréables moments de franche camaraderie.*

*Enfin, je dédie ce mémoire à mes chers parents, mon père Chérubin Délicat, ma mère Félicité Délicat et ma fratrie à qui je dois tout.*







# Table des matières

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I Contexte général et problématique.....</b>	<b>5</b>
I.1    Principe de Fonctionnement d'un Réacteur nucléaire à Eau Pressurisée (REP).....	9
I.1.1    Réactions nucléaires et produits de fission (PF) .....	9
I.1.2    Fonctionnement d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée.....	11
I.2    Phénoménologie d'un accident grave dans un REP.....	13
I.2.1    Scénario d'un accident de fusion de coeur.....	13
I.2.2    Produits de fission et éléments de matériaux de structure.....	15
I.3    Recherche sur les accidents graves .....	18
I.3.1    Le cadre de la recherche .....	18
I.3.2    Le programme PHÉBUS Fission Product (PHÉBUS-FP).....	19
I.3.2.1 Installation expérimentale.....	20
I.3.2.2 Apprentissages des essais Phébus-FP .....	24
I.3.3    La problématique de l'iode.....	26
I.3.4    Le Programme CHIP.....	29
I.4    Conclusion .....	31
<b>Bibliographie .....</b>	<b>32</b>
<b>Chapitre II Etude de la réactivité de l'iode en conditions flamme : Méthodes et résultats expérimentaux .....</b>	<b>35</b>
II.1    Dispositif expérimental pour l'étude thermocinétique du système {I, O, H} .....	37
II.1.1    Généralités sur la combustion et les flammes .....	38
II.1.1.1 Généralités.....	38
II.1.1.2 Paramètres et caractérisation d'une flamme .....	39
II.1.1.3 Théorie des flammes unidimensionnelles.....	41
II.1.2    Le dispositif expérimental.....	43
II.1.2.1 Le système d'alimentation en gaz.....	45
II.1.2.2 Le brûleur à flamme plate et son enceinte .....	46
II.1.2.3 Prélèvement et couplage avec des techniques d'analyse .....	47
II.1.2.4 Sécurité, environnement et maintenance .....	49

II.1.3	<i>Paramètres et caractéristiques des flammes étudiées</i> .....	52
II.2	Méthodes d'analyse quantitative des espèces chimiques .....	54
II.2.1	<i>Etat de l'art sur l'analyse de composés iodés par des méthodes de diagnostics optiques</i> .....	55
II.2.1.1	Analyse de l'iodure d'hydrogène HI .....	56
II.2.1.2	Synthèse des travaux sur I <sub>2</sub> , IO, HOI et I .....	58
II.2.2	<i>Mise en œuvre de la Spectroscopie d'Absorption InfraRouge à Transformée de Fourier pour l'analyse de l'eau et de l'iodure d'hydrogène</i> .....	58
II.2.2.1	Principe de la spectroscopie d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier .....	59
II.2.2.2	Dispositif d'analyse de HI et H <sub>2</sub> O par IRTF.....	60
II.2.2.3	Méthode et paramètres d'analyse des espèces HI et H <sub>2</sub> O par IRTF.....	62
II.2.2.4	Protocole de quantification de HI et H <sub>2</sub> O par IRTF.....	65
II.2.3	<i>Mise en œuvre de la Fluorescence Induite par Laser pour l'analyse du radical OH et la mesure de la température</i> .....	66
II.2.3.1	Rappels de spectroscopie électronique et nomenclature .....	66
II.2.3.2	Principe de la Fluorescence Induite par Laser (FIL).....	68
II.2.3.3	Dispositif optique utilisé pour l'analyse du radical OH et la mesure de la température dans les flammes .....	72
II.2.3.4	Protocoles et paramètres d'analyse du radical OH par FIL .....	77
II.2.3.5	Méthodes de quantification des profils de OH obtenus par FIL .....	81
II.3	Mesure de la température par Fluorescence Induite par Laser.....	86
II.3.1	<i>Principe de la technique</i> .....	87
II.3.2	<i>Prise en compte des phénomènes de quenching, de trapping et d'absorption laser</i> ....	88
II.3.3	<i>Protocole de mesure de la température par FIL sur le radical OH</i> .....	89
II.3.3.1	Sélection des transitions .....	89
II.3.3.2	Mesure des profils de température dans les flammes.....	90
II.4	Résultats expérimentaux et discussion.....	92
II.5	Conclusions .....	96
	<b>Bibliographie</b> .....	<b>98</b>
	<b>Chapitre III Développement du modèle thermocinétique du système {I,O,H}</b> .....	<b>105</b>
III.1	Modélisation cinétique des flammes plates pré-mélangées .....	107
III.1.1	<i>Equations de conservation</i> .....	108
III.1.2	<i>Structure de CHEMKIN II</i> .....	108
III.1.3	<i>Les données thermodynamiques</i> .....	110
III.1.4	<i>Les données de transport</i> .....	110
III.1.5	<i>Le code de calcul PREMIX</i> .....	110
III.1.6	<i>Analyse des chemins réactionnels</i> .....	111
III.1.7	<i>Analyse de sensibilité</i> .....	112
III.2	Elaboration et évaluation du mécanisme cinétique du système {I,O,H} .....	112

III.2.1	<i>Choix du sous-mécanisme pour le système {O,H}</i> .....	113
III.2.1.1	Les Sous-Mécanismes testés .....	113
III.2.1.2	Comparaisons expérience-modélisation .....	113
III.2.2	<i>Développement du sous-mécanisme pour le système {I,O,H}</i> .....	117
III.2.2.1	Choix du Mécanisme cinétique de base .....	117
III.2.2.2	Actualisation des paramètres cinétiques .....	119
III.2.3	<i>Validation du mecanisme cinétique détaillé</i> .....	126
III.2.4	<i>Analyse des chemins réactionnels</i> .....	130
III.2.5	<i>Influence des données thermodynamiques</i> .....	132
III.3	Conclusions .....	135
<b>Bibliographie</b> .....		<b>136</b>
<b>Chapitre IV Application à l'analyse du comportement du système {I,O,H} en situation d'accident grave : étude expérimentale et modélisation cinétique</b> .....		
		<b>139</b>
IV.1	Campagne de mesures réalisée sur le réacteur ouvert à écoulement GAEC .....	142
IV.1.1	<i>Description générale du montage GAEC</i> .....	142
IV.1.1.1	Présentation générale .....	142
IV.1.1.2	Descriptif des principaux composants du banc GAEC .....	146
IV.1.2	<i>Caractéristiques Thermohydrauliques du banc GAEC</i> .....	151
IV.1.2.1	Profil thermique du banc GAEC .....	152
IV.1.2.2	Calcul du Temps de séjour moyen .....	153
IV.1.3	<i>Mode opératoire général d'un essai sur le banc GAEC</i> .....	154
IV.1.3.1	Etape 1 : conditionnement thermohydraulique du banc .....	154
IV.1.3.2	Etape 2: Injection de l'iode dans le banc et début de l'essai .....	155
IV.1.3.3	Etape 3 : arrêt de l'injection d'iode et refroidissement du banc .....	156
IV.1.3.4	Etape 4 : Etablissement du bilan massique de l'élément I .....	157
IV.1.4	<i>Les techniques d'analyse mises en oeuvre</i> .....	158
IV.1.4.1	La spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) .....	158
IV.1.4.2	La spectrométrie d'absorption UV-Visible .....	159
IV.1.5	<i>Résultats et discussion sur les essais {I,O,H} réalisés sur le banc GAEC</i> .....	161
IV.1.5.1	Caractéristiques des différents essais réalisés .....	161
IV.1.5.2	Vérification du régime d'injection d'iode moléculaire .....	162
IV.1.5.3	Bilans de matière et spéciation de l'iode en phase gazeuse .....	164
IV.1.6	<i>Conclusions</i> .....	168
IV.2	Modélisation cinétique des essais GAEC .....	169
IV.2.1	<i>Présentation du code de calcul SOPHAEROS</i> .....	169
IV.2.1.1	Présentation générale .....	169
IV.2.1.2	Modélisation de la phase gazeuse .....	170
IV.2.1.3	Maillage du banc GAEC .....	172
IV.2.2	<i>Modélisation de la réactivité du système {I,O,H}</i> .....	174

IV.2.2.1 Cas d'un équilibre thermodynamique .....	174
IV.2.2.2 Cas d'une prédominance de la cinétique.....	176
<i>IV.2.3 Conclusions</i> .....	191
<b>Bibliographie</b> .....	<b>193</b>
<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	<b>197</b>
<b>Annexe 1 : Étalonnage des débitmètres.....</b>	<b>201</b>
<b>Annexe 2 : Synthèse de travaux sur l'analyse de composés iodés par des méthodes optiques .....</b>	<b>209</b>
<b>Annexe 3 : Protocole d'analyse des échantillons par ICP-MS et Evaluation des incertitudes de mesure</b> .....	<b>225</b>
<b>Annexe 4 : Bilans de masse dans les lignes de prélèvement (zone c).....</b>	<b>237</b>







# Introduction générale

L'objectif de la sûreté nucléaire est de protéger en toutes circonstances l'homme et l'environnement en empêchant la dispersion de matières radioactives dangereuses. Pour cela, tout est mis en œuvre afin de prévenir les incidents, accidents, et au cas où ils surviendraient malgré tout, d'en limiter au maximum les conséquences.

Dans le cas d'un accident grave dans un Réacteur nucléaire à Eau Pressurisée (REP), des produits de fission (PF) sont susceptibles d'être rejetés via le circuit primaire dans l'enceinte de confinement. S'ils franchissent la dernière barrière de protection, que représente l'enceinte du réacteur, ils sont susceptibles d'être répandus dans l'environnement. Ce type d'accident, bien qu'ayant une probabilité d'occurrence relativement faible, peut induire des conséquences dramatiques comme le démontrent les catastrophes de Tchernobyl en 1986, et plus récemment de Fukushima en 2011.

Les produits de fission sont issus de la dégradation du combustible nucléaire (uranium  $^{235}\text{U}$ ) localisé au sein du cœur du réacteur. Dans le cas d'une situation accidentelle grave avec fusion du cœur, ils peuvent être relâchés du combustible puis être transportés dans différentes parties du réacteur dans un flux d'hydrogène et de vapeur d'eau à haute température. Parmi ces composés particulièrement nocifs pour l'environnement et la santé publique, l'isotope 131 de l'iode ( $^{131}\text{I}$ ) est l'un des plus dangereux pour les populations du fait de sa volatilité et de sa radiotoxicité.

Pour améliorer les connaissances sur les phénomènes prépondérants gouvernant le relâchement des produits de fission lors de la dégradation du combustible nucléaire en cas de fusion du cœur, de nombreux programmes de recherche expérimentaux sont menés dans plusieurs pays. On distingue habituellement les programmes d'essais intégraux, tels que ceux du programme « Phébus-FP », qui couvrent toutes les étapes d'un accident, et les programmes dits analytiques, d'échelle plus réduite et dédiés à l'étude de certains mécanismes précis – à l'instar du programme « CHIP » (CHimie de l'Iode dans le circuit Primaire). Ce dernier est conduit par l'IRSN dans le cadre du programme international « Terme Source » avec le

support financier d'Electricité de France (EDF), du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), de la Communauté Européenne (CE), de l'US Nuclear Regulatory Commission, de l'Atomic Energy of Canada Limited, de Suez-Tractebel et de l'Institut Paul Scherrer (Suisse). Ce programme « Terme Source » a pour but de réduire les incertitudes quant à l'évaluation des rejets dans l'environnement de composés radioactifs tels que l'iode, le ruthénium et le césium en cas d'accident grave.

Pour transposer les résultats obtenus à échelle réduite au cas réacteur, l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) développe également un outil de calculs prédictifs (code global ASTEC), afin de simuler l'impact de différents processus accidentels et de quantifier le relâchement des produits de fission qui pourrait en découler. Cependant, dans son état actuel de développement, ce code (et plus particulièrement le module SOPHAEROS du code ASTEC) n'est pas en mesure de prédire quantitativement toutes les observations expérimentales réalisées lors des essais intégraux « Phébus FP » et notamment les fractions d'iode gazeux observées dans le réservoir simulant l'enceinte de confinement

L'écart entre les simulations et les mesures pourrait résulter de limitations d'ordre cinétique dans les processus de relâchement et de transport des produits de fission dans le circuit expérimental de l'installation « Phébus-FP » simulant le circuit primaire d'un REP. A l'heure actuelle, ces limitations cinétiques ne sont pas prises en compte dans le module SOPHAEROS du code ASTEC, et les simulations réalisées se font donc en considérant un équilibre thermodynamique dans le processus de transport des produits de fission dans le circuit. De plus, le manque de données cinétiques et thermodynamiques disponibles dans la littérature et relatives à la chimie de l'iode dans des conditions proches de celles d'un accident grave dans un REP, constitue un frein à l'optimisation de ce code de calcul.

L'objectif principal de ce travail, qui fait partie intégrante du programme expérimental CHIP, est donc de contribuer à l'amélioration de l'état des connaissances sur la cinétique chimique de l'iode en établissant une base de données (cinétiques et thermodynamiques) et en proposant un mécanisme cinétique détaillé capable de décrire la réactivité du système {I,O,H} dans des conditions représentatives de celles rencontrées dans le circuit primaire lors d'un accident grave de REP pour un scénario de référence de brèche en branche froide.

Cette étude s'appuie sur la complémentarité entre une approche expérimentale visant à caractériser un milieu réactionnel complexe représentatif, et une phase de développement et de modélisation cinétique visant à reproduire les observations expérimentales. Le dispositif expérimental sans doute le plus approprié, choisi pour l'étude de la réactivité de l'iode dans des conditions représentatives d'une situation accidentelle de REP, est un « brûleur à flamme plate ». Ce type de réacteur permet de stabiliser des flammes laminaires et monodimensionnelles d'hydrogèneensemencées avec des quantités connues d'iode et de vapeur d'eau. Les températures accessibles dans ces flammes sont de l'ordre de 1700°C, c'est-à-dire proches de celles observées juste au-dessus du combustible dégradé dans le cas d'une situation accidentelle grave. Les grandeurs importantes à mesurer afin de caractériser le milieu réactionnel étudié sont principalement la nature et la quantité des espèces chimiques présentes ainsi que la température. Compte tenu de l'agressivité du milieu réactionnel, les

techniques d'analyse optique se sont révélées les plus appropriées et les plus performantes pour être couplées au dispositif expérimental. Les techniques qui ont été retenues sont la spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) pour la mesure de deux espèces stables, l'iodure d'hydrogène et la vapeur d'eau, et la Fluorescence Induite par Laser (FIL) pour la mesure de l'espèce radicalaire OH ainsi que de la température.

Les mesures expérimentales ainsi obtenues permettent d'une part l'établissement d'une base de données, et d'autre part de développer et d'optimiser un mécanisme cinétique détaillé capable de rendre compte de la réactivité du système {I,O,H}, et notamment de reproduire les profils d'évolution des espèces chimiques présentes et mesurées dans le milieu réactionnel. Les calculs de modélisation cinétique sont réalisés à l'aide du code PREMIX de la librairie CHEMKIN II. L'optimisation et la validation du mécanisme se font en comparant les résultats simulés avec les résultats expérimentaux.

Des essais complémentaires ont été réalisés dans un réacteur à écoulement développé par l'IRSN, le banc GAEC (Génération d'Aérosols dans le Circuit primaire).

Ce banc permet d'étudier la réactivité de systèmes impliquant l'iode et d'autres produits de fission volatils (Cs, Mo) dans des conditions thermohydrauliques représentatives d'un circuit primaire de REP en cas d'accident grave : fort gradient thermique entre une zone haute température à 1600°C (correspondant à l'environnement juste au-dessus du combustible dégradé) et une zone basse température à 150°C (correspondant à la brèche en branche froide du circuit primaire), temps de séjour de quelques secondes, présence de vapeur d'eau ou d'hydrogène et faible concentration initiale des éléments d'intérêt. Le banc GAEC permet l'étude de systèmes impliquant un ou deux éléments additionnels par rapport à l'iode. La ligne CHIP LP, ligne phénoménologique également développée par l'IRSN, permet elle, l'étude de systèmes plus complexes impliquant jusqu'à 5 éléments différents. Ces deux lignes permettent de quantifier la fraction d'iode persistant sous forme gazeuse à 150°C et d'en déterminer la nature (I<sub>2</sub> et/ou HI).

Les essais réalisés dans le banc GAEC ont consisté à injecter de l'iode moléculaire gazeux dans la zone haute température de ce réacteur, dans un flux de vapeur d'eau ou d'hydrogène. L'objectif de ces essais était d'étudier l'effet de la concentration initiale en iode et/ou de la composition du gaz porteur sur la nature et la quantité des espèces gazeuses iodées formées et transportées jusque dans la zone des basses températures.

Les essais {I,O,H} réalisés dans le banc GAEC ont été simulés à l'aide du module SOPHAEROS du code ASTEC, après implémentation du mécanisme cinétique détaillé développé précédemment en conditions de flamme. Ces simulations hors équilibre thermodynamique, nous ont permis de tester les capacités de ce mécanisme à prédire la nature et les proportions des différentes espèces d'iode gazeux formées dans des conditions représentatives d'une situation d'accident grave.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de recherche PC2A (PhysicoChimie de Processus de Combustion et de l'Atmosphère), UMR 8522 CNRS/Lille 1, et des laboratoires L2EC (Laboratoire Expérimentation Environnement et Chimie) et LETR (Laboratoire d'Etude du Corium et du Transfert des Radioéléments) de l'IRSN. Il s'inscrit dans le programme

CHIP et dans le cadre du C<sup>3</sup>R (Cinétique Chimique Combustion et Réactivité), laboratoire de recherche commun à l'IRSN, au CNRS et à l'Université Lille 1.

Le manuscrit s'articule en quatre parties. Le chapitre 1 rappelle succinctement la phénoménologie d'un accident grave puis présente les connaissances actuelles sur le comportement de l'iode en situation accidentelle. Le dispositif expérimental et d'analyse développé dans le cadre de ce travail pour l'étude thermocinétique du système {I, O, H}, ainsi que les résultats expérimentaux obtenus font l'objet du chapitre 2. Le chapitre 3 présente la démarche mise en œuvre pour le développement du modèle thermocinétique du système {I,O,H}.

Les premiers résultats de la valorisation du mécanisme cinétique mis au point au travers d'essais complémentaires réalisés dans le banc GAEC ainsi que leurs simulations à l'aide du code SOPHAEROS font l'objet du chapitre 4.

# **Chapitre I**

## **CONTEXTE GÉNÉRAL ET PROBLÉMATIQUE**



La baisse des réserves en hydrocarbures et la croissance de la population mondiale entraînent l'augmentation sans cesse croissante du prix de l'énergie et de l'électricité. Dans le contexte actuel de changement climatique, répondre à la demande en énergie tout en réduisant les émissions de gaz à effet de serre est une urgence capitale. Le développement de l'énergie nucléaire se présente, avec celui des énergies renouvelables, comme l'une des solutions pour répondre à l'augmentation des besoins en énergie des populations tout en limitant les impacts sur le climat. L'énergie nucléaire ne représente actuellement que 5 % de la production d'énergie primaire au niveau mondial.

Malgré des avantages indéniables, la production d'électricité par le nucléaire n'est pas exempte de risques. Depuis l'exploitation de l'énergie nucléaire à des fins civiles (production d'électricité) après 1945, des situations accidentelles plus ou moins graves ont été observées et répertoriées. Afin de quantifier et classer ces situations accidentelles, l'échelle INES (International Nuclear Event Scale) [IAEA-INES, 2008] a été instaurée par l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (AIEA) à partir de 1990 (Figure I.1).



**Figure I.1 :** Echelle INES (International Nuclear Event Scale), [IAEA-INES,2008].

La classification des incidents ou accidents d'origine nucléaire sur l'échelle INES se fait selon sept niveaux. L'échelle est conçue de telle sorte que la gravité d'un événement soit décuplée avec chaque passage à un niveau supérieur. Les événements sans importance pour la sûreté sont appelés « écarts » et sont classés « en dessous de l'échelle/niveau 0 ». Un accident

est qualifié de grave à partir du niveau 5 et se caractérise notamment par une émission potentielle ou effective de produits radioactifs dans l'environnement.

Afin d'évaluer le comportement des réacteurs nucléaires en situation accidentelle, des accidents-type (encore appelés accidents de référence) ont été définis. Parmi ces accidents de référence, on trouve « l'accident de réactivité », encore appelé RIA (Reactivity Initiated Accident) qui se caractérise notamment par une perte du contrôle de la réaction en chaîne dans un réacteur en fonctionnement, entraînant une dégradation rapide des installations. L'explosion en 1986 du réacteur n°4 de la centrale de Tchernobyl en Ukraine est le seul accident grave de ce type répertorié à ce jour [Chouha et Reuss, 2011]. Un autre type d'accident de référence (auquel nous nous intéressons particulièrement dans cette étude) est « l'accident de perte du réfrigérant », encore appelé LOCA (Loss Of Coolant Accident). Il a généralement pour origine un défaut de refroidissement du cœur du réacteur, et se caractérise par l'incapacité à évacuer l'énergie résiduelle liée à l'activité des produits de fission présents dans le combustible une fois le réacteur à l'arrêt. Les éléments de matériaux de structure et de combustible peuvent alors se dégrader thermiquement et mécaniquement jusqu'à la fusion. La situation extrême conduisant à la fusion du cœur entraîne une série de phénomènes physiques et chimiques extrêmement complexes. A ce jour deux accidents graves de ce type ont été répertoriés. Le premier est celui de Three Mile Island (TMI) survenu en 1979 aux Etats-Unis où le cœur du réacteur n°2 est entré en fusion [Libmann, 2000]. Cet accident a pour origine une mauvaise gestion du refroidissement du cœur du fait du non-respect des procédures et d'une mauvaise interprétation de la part des opérateurs vis à vis d'informations renvoyées par un indicateur d'ouverture/fermeture de la vanne de dépressurisation. Le second en date est la catastrophe de Fukushima survenue en 2011 au Japon où trois des réacteurs de la centrale sont entrés en fusion. Dans ce dernier cas un grave dysfonctionnement du dispositif de refroidissement a été provoqué par des dommages engendrés par une catastrophe naturelle majeure (tremblement de terre et tsunami) pour laquelle la centrale n'était pas initialement dimensionnée.

Les accidents de TMI, de Tchernobyl et de Fukushima ont été classés respectivement au niveau 5 pour le premier et au niveau 7 pour les deux derniers. Ces deux derniers cas se sont notamment caractérisés par des fuites significatives de radionucléides et par l'émission dans l'environnement de quantités massives de poussières et liquides radioactifs contenant de nombreux produits de fission dont des isotopes radiotoxiques tels que le césium ( $^{137}\text{Cs}$ ) et l'iode ( $^{131}\text{I}$ ). De par les conditions météorologiques locales, ces produits radioactifs ont ensuite été rapidement dispersés sur de grandes distances dans l'atmosphère et dans le milieu marin pour l'accident de Fukushima.

Les conséquences radiologiques des accidents nucléaires graves sont telles que la plupart des pays ayant un programme électronucléaire important, tels que les Etats-Unis, le Japon et la France, sont engagés dans des programmes de recherche internationaux sur ce sujet. Ces programmes ont notamment débouché sur le développement et l'élaboration de codes de calcul permettant de simuler un transitoire accidentel à l'échelle du réacteur afin notamment de pouvoir évaluer son impact environnemental.



Dans ce chapitre sont présentés de manière succincte, les notions de base liées au fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP), ainsi que le scénario de référence d'un accident grave type LOCA (dit "de fusion du cœur"). Un état des connaissances relatives au comportement en situation accidentelle des produits de fission en général et de l'iode en particulier sera ensuite exposé. Nous nous focaliserons sur les différents mécanismes qui interviennent au sein du circuit primaire en situation accidentelle au travers du programme expérimental Phébus-FP [Schwarz et al., 1999a] et des simulations du code de calcul ASTEC/SOPHAEROS [Cousin et al., 2008]. La fin de ce chapitre sera consacrée au cas particulier de l'iode, radionucléide d'intérêt environnemental et sanitaire, et notamment à sa chimie dans le circuit primaire via le programme de recherche CHIP (Chimie de l'Iode dans le circuit Primaire).

## I.1 Principe de Fonctionnement d'un Réacteur nucléaire à Eau Pressurisée (REP)

La filière nucléaire dédiée à la production d'énergie électrique est basée sur le processus de fission d'un combustible nucléaire. Celui-ci présente l'avantage de dégager une énergie thermique par unité de masse de combustible largement supérieure à celle accessible par l'utilisation de centrales thermiques classiques fonctionnant au gaz naturel ou au charbon. Le combustible nucléaire utilisé dépend de la technologie nucléaire mise en œuvre. Le parc électronucléaire français comporte 58 réacteurs de type Réacteur à Eau Pressurisée (REP) fonctionnant avec de l'oxyde d'uranium ou un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium (MOX).

### ***1.1.1 REACTIONS NUCLEAIRES ET PRODUITS DE FISSION (PF)***

Le combustible nucléaire utilisé dans les réacteurs français se présente sous la forme de pastilles empilées et maintenues dans des gaines en alliage de zirconium (zircaloy). L'ensemble pastilles-gaine est appelé crayon combustible. Ces crayons sont regroupés en assemblages et introduits dans une cuve pour former le cœur du réacteur.

Les noyaux atomiques des matériaux du combustible nucléaire ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ) sont lourds et très instables à l'état naturel car ils présentent un nombre de protons particulièrement important. Pour initier le processus de fission et produire de l'énergie à partir du combustible nucléaire, celui-ci doit être bombardé par des neutrons libres. De charge nulle, le neutron est fortement attiré par le noyau d'un atome lourd qu'il peut facilement pénétrer. L'absorption du neutron par le noyau apporte à ce dernier un surplus d'énergie qui le fait passer dans un état excité. Très instable, le noyau va se désintégrer rapidement en se divisant (fission) en deux noyaux de masses atomiques inférieures tout en libérant une certaine quantité d'énergie ainsi que plusieurs neutrons supplémentaires. Ces derniers vont à leur tour permettre la fission d'autres noyaux dans une réaction en chaîne. La fission s'accompagne d'un dégagement d'énergie ( $\sim 200$  MeV/atome d' $^{235}\text{U}$ ) induit par la différence d'énergie de liaison (ou de

cohésion) des deux noyaux fils plus légers, par rapport à leur noyaux père. Cette énergie est de l'ordre de  $10^6$  fois supérieure à celle des réactions chimiques les plus énergétiques. Elle est partiellement transformée en énergie cinétique, transmise aux noyaux formés. Une partie de cette énergie cinétique est ensuite libérée sous forme de chaleur lors de chocs de ces noyaux entre eux et avec les matériaux environnants. Les noyaux issus de la division des atomes lourds sont appelés Produits de Fission (PF).

Dans un REP, sans recyclage, la fission d'une tonne d'uranium naturel, fournit 10 000 TEP (Tonne d'Equivalent Pétrole) [CEA/ELECNUC, 2011]. L'uranium naturel contient 0,7 % d' $^{235}\text{U}$  qui est son isotope fissile, et 99,3% d' $^{238}\text{U}$ , isotope non fissile. Une large majorité des REP utilisent comme combustible de l'uranium faiblement enrichi principalement par des procédés de centrifugation ou de diffusion gazeuse, et contenant 3 à 5% d' $^{235}\text{U}$ .

Les réactions nucléaires opérant dans les pastilles de combustible génèrent des produits de fission en phase gazeuse (les gaz rares krypton et xénon), ou volatils (I, Cs, Br, Rb, Te, et Sb). Les PF sont créés lors de l'irradiation du combustible selon un rendement spécifique à chacun d'entre eux et en fonction de la durée d'exposition. Le Tableau I.1 regroupe par ordre d'importance les principaux PF susceptibles d'être générés, ainsi que leur spéciation généralement observée dans le combustible [IRSN, 2008]. Les informations mentionnées dans ce tableau proviennent, soit de l'analyse de pastilles de combustible irradié, soit de calculs thermodynamiques à l'équilibre.

Ordre d'importance	PF	Forme chimique
1	Xe, Kr	Xe, Kr
2	I, Br	Solution solide halide, CsI, I, I <sub>2</sub>
3	Cs, Rb	Cs, CsI, Cs <sub>2</sub> UO <sub>3,56</sub> , Cs <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> , Cs <sub>2</sub> Te, Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
4	Te, Se	Phases chalcogénures, Cs <sub>2</sub> Te
5	Ba, Sr	Oxydes insoluble dans les pastilles de combustible (en phases séparées) : BaO, Ba <sub>2</sub> (ZrUPu)O <sub>3</sub>
6	Mo	Alliage métallique, MoO <sub>2</sub> , Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
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

**Tableau I.1 :** Classification des PF et leurs possibles formes chimiques dans une pastille de combustible de UO<sub>2</sub> dans un REP en fonctionnement [Bowsher *et al.*, 1987].

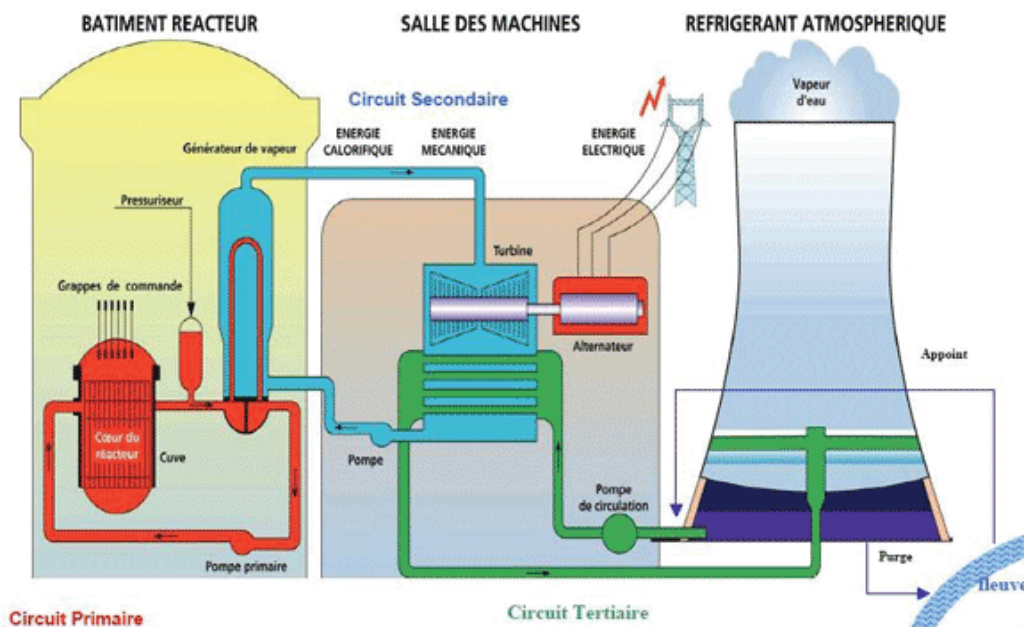
La chimie des PF dans le combustible est très complexe et encore mal connue. Elle est notamment contrôlée par un paramètre clé qui est le potentiel oxygène. Dès que le processus de fission est initié, la présence d'oxygène induit la formation d'oxydes. Certains d'entre eux sont solubles dans le réseau de UO<sub>2</sub> (lanthanides, Y, Nb, Zr), d'autres sont insolubles (Ba, Sr) et forment une phase séparée. Les autres PF peu sensibles aux teneurs en oxygène restent généralement sous forme d'éléments et diffusent dans les pastilles de combustible. Cependant, du fait de la complexité des processus impliqués, l'état chimique des différents PF n'est pas encore complètement clarifié à ce jour. L'hypothèse de formation de composés tels que CsI, Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ou des uranates de césium a souvent été formulée, mais elle n'a jamais pu être confirmée expérimentalement [Bowsher *et al.*, 1987].

Les PF générés au cœur du combustible par les réactions de fission sont eux-mêmes instables pour la plupart. Ils se caractérisent par des durées de vie extrêmement variables et se désintègrent principalement par émissions  $\beta$  (émission d'un électron ou d'un positron) et  $\gamma$  (émission d'un photon), expliquant le caractère radioactif du combustible usagé. En fonctionnement normal, les PF sont confinés dans la matrice du combustible qui est gainé, les gaz de fission pouvant se retrouver entre la gaine et le combustible et diffuser en partie haute des crayons de combustible.

L'irradiation neutronique prolongée d'autres matériaux constitutifs de l'installation nucléaire tels que les barres de commande (en alliage Argent/Indium/Cadmium ou en Carbure de bore  $B_4C$ ) ou la cuve du réacteur, entraîne également la formation de produits d'activation. A titre d'exemple, on peut mentionner les nucléides  $^{114m}In$  et  $^{115m}Cd$  qui sont respectivement les produits d'activation des isotopes naturels stables  $^{113}In$  et  $^{114}Cd$  présents dans la barre de commande en alliage Argent/Indium/Cadmium (A-I-C).

## I.1.2 FONCTIONNEMENT D'UN REACTEUR NUCLEAIRE A EAU PRESSURISEE

Le réacteur à eau pressurisée est l'une des technologies de réacteurs nucléaires les plus répandues dans le monde pour la production d'énergie électrique. En France, les 58 REP installés dans les 19 centrales nucléaires permettent de couvrir près de 80% des besoins en électricité [IRSN, 2008].



**Figure I.2 :** Schéma de principe du fonctionnement d'un Réacteur nucléaire à Eau Pressurisée (REP) [IRSN, 2008].

L'énergie thermique produite par les réactions de fission est récupérée par un fluide caloporteur qui circule dans un circuit fermé appelé « circuit primaire » et au sein des assemblages contenant les crayons de combustible. Il permet ainsi de refroidir le cœur du réacteur et fait office de modérateur en ralentissant ou thermalisant les neutrons pour

permettre un meilleur rendement de fission. Afin de contrôler la réaction en chaîne et par conséquent l'énergie libérée lors du processus, un nombre variable de « barres de commandes » composées de matériaux absorbant les neutrons (B pour les barres en  $B_4C$ , In et Cd pour les barres en A-I-C ainsi que Hf pour les barres en Hafnium) sont introduites dans le cœur.

Dans le cas des REP, de l'eau borée est utilisée comme fluide caloporteur dans le circuit primaire. Cette eau est pressurisée à 15 MPa (150 bars) pour être maintenue en phase liquide à la température de fonctionnement c'est-à-dire proche de 350°C. Le circuit primaire est constitué de trois ou quatre boucles de circulation. Elles transmettent l'énergie libérée au niveau du cœur, à un deuxième circuit fermé appelé « circuit secondaire » qui permet la conversion de cette énergie. Au contact des tubes d'un échangeur de chaleur (Générateur de Vapeur (GV)) situé à l'interface des deux circuits, l'eau du circuit secondaire, pressurisée à 6 MPa (60 bars), se vaporise. La vapeur ainsi générée actionne ensuite une turbine qui entraîne un alternateur produisant ainsi de l'électricité.

L'ensemble du cœur et du circuit primaire est confiné dans une enceinte en béton appelée « enceinte de confinement ». Seules les tubulures d'entrée et de sortie du circuit secondaire de cette enceinte communiquent avec l'extérieur. Dans les REP exploités en France, trois barrières permettent de confiner les PF et d'empêcher leur diffusion vers l'extérieur :

- La première est constituée par le gainage métallique des crayons de combustible ;
- La seconde correspond à la cuve du réacteur et au circuit primaire assurant le refroidissement du cœur ;
- La dernière est l'enceinte de confinement dans laquelle est placé le réacteur.

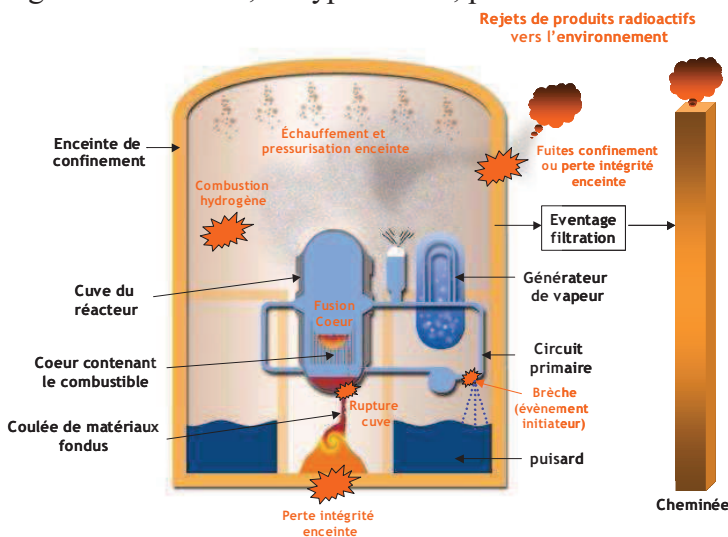
Le maintien de l'intégrité de ces trois barrières est une condition nécessaire et indispensable à un fonctionnement normal du réacteur.

## I.2 Phénoménologie d'un accident grave dans un REP

On appelle accident grave une situation accidentelle au cours de laquelle le combustible est significativement dégradé par une fusion plus ou moins complète du cœur du réacteur. Cette fusion est la conséquence d'une élévation importante de la température des matériaux composant le cœur, elle-même résultant d'une absence prolongée de refroidissement par le fluide caloporteur. L'occurrence de ce type d'accident présente une très faible probabilité car elle suppose une combinaison de défaillances des systèmes de sécurité du réacteur et/ou d'erreurs humaines, associées à l'impossibilité de ramener le réacteur dans une situation stable (en ordre de grandeur,  $1/10^5$  par réacteur et par an). Cependant, l'accident de Fukushima survenu en 2011 a montré que malgré une maîtrise technique et organisationnelle certaine, les installations ne sont pas à l'abri de catastrophes naturelles majeures (séismes, tsunamis). Du fait des conséquences importantes du rejet de produits radioactifs dans l'environnement, des efforts significatifs sont consacrés à leur étude [IRSN, 2006].

### I.2.1 SCENARIO D'UN ACCIDENT DE FUSION DE COEUR

Une séquence typique des principaux phénomènes pouvant intervenir lors d'un accident grave de réacteur, de type LOCA, peut être schématisée au moyen de la Figure I.3.



**Figure I.3 :** Phénomènes susceptibles d'intervenir lors d'un accident grave dans un REP [IRSN, 2006].

Un accident grave a généralement pour origine un défaut de refroidissement du cœur. En cas de déficience prolongée du système de refroidissement, le combustible s'échauffe progressivement sous l'effet de l'énergie résiduelle qui ne peut alors plus être évacuée. Cette énergie résiduelle provient essentiellement de l'activité des produits de fission toujours présents dans le cœur du réacteur même lorsque celui-ci est à l'arrêt. Supposons par exemple qu'un échauffement important des parois du circuit primaire et des tubes des générateurs de

vapeur se produise. Si cet échauffement est associé à une pression primaire élevée, une rupture du circuit primaire, appelée «brèche», peut alors survenir, provoquant le déversement de l'eau de refroidissement dans le puisard de l'enceinte de confinement, la chute de pression dans le circuit primaire et donc la vaporisation de l'eau du fluide caloporteur primaire. On parle de brèche en branche chaude, lorsque la brèche se situe sur le circuit primaire entre la sortie du cœur et l'entrée du générateur de vapeur. Une brèche localisée en branche froide se situe après le générateur de vapeur d'eau. La perte de fluide dans le circuit primaire peut entraîner le dénoyage du cœur qui, sans intervention appropriée rapide, conduira à sa fusion, et donc à une situation d'accident grave. Le dénoyage du cœur peut être atteint en quelques minutes, ou en plusieurs jours selon la configuration accidentelle.

Les gaines de zircaloy contenant le combustible sont, en fonctionnement normal, à une température inférieure ou égale à 350°C. L'alliage se déforme à partir de 700-800°C en raison de la dégradation de ses propriétés mécaniques. Selon la différence de pression entre la cuve et les gaz contenus dans les crayons (principalement composés de gaz neutres et de gaz rares tels que le xénon et le krypton), les gaines vont se déformer, puis rompre. D'autre part, à partir de 1100°C, une réaction fortement exothermique d'oxydation des gaines en zircaloy par la vapeur d'eau se produit, menant à une production importante de dihydrogène. Sous l'effet de l'échauffement, la rupture des gaines (première barrière de confinement) libère les gaz rares (Xe, Kr) et les produits de fission (PF) les plus volatils (I, Cs, Mo, Rb, Te). L'importante augmentation de la température du cœur du réacteur (> 1600°C) peut induire la fusion du combustible (UO<sub>2</sub>, dont la température de fusion est de 2400°C) ainsi que l'émission d'éléments issus de la dégradation des matériaux constitutifs des barres de contrôle (B, Ag, In, Cd) et des matériaux de structure (Sn essentiellement) qui vont être transportés dans le circuit primaire, en phase gazeuse ou particulaire, au sein d'un mélange H<sub>2</sub>O ou H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Dans ce type de situation les températures caractéristiques du fluide primaire sont de l'ordre de 700°C dans la branche chaude et 150°C dans la branche froide.

L'hydrogène produit par la réaction entre le zirconium et la vapeur d'eau est relâché dans l'enceinte de confinement, et peut réagir avec l'oxygène, entraînant un pic de pression et de température dans l'enceinte de confinement, contribuant à son endommagement. Selon la configuration de l'accident, cette combustion peut prendre des formes lentes (déflagration) ou plus rapides, voire explosives (détonations, explosions). La volonté de minimiser le risque de perte de confinement suite à un tel processus s'est traduite par la mise en place progressive sur l'ensemble des tranches du parc en exploitation de recombineurs catalytiques d'hydrogène qui le transforme en eau.

Si la dégradation du cœur se poursuit, elle peut entraîner la formation de mélanges de matières en fusion (appelés corium) lesquels s'écoulent à travers le cœur, et vont s'accumuler dans le fond de la cuve. Au contact de l'eau stagnant au fond de la cuve, l'écoulement du corium peut provoquer un phénomène violent appelé explosion de vapeur. Sous l'effet de cette explosion, le fond de la cuve peut être rompu par érosion thermique, fluage ou rupture plastique, selon le niveau de pression atteint. Lors d'une rupture de cuve dans des conditions de pression élevée, une partie du corium est projetée et dispersée dans l'enceinte de confinement. L'écoulement du corium provoque également une érosion thermique

progressive du radier en béton sur lequel la cuve repose. Ce processus de dégradation peut aller jusqu'au percement du radier et donc induire la perte d'étanchéité de l'enceinte de confinement. Durant cette phase, une quantité importante de gaz incondensables est libérée provoquant une montée en pression progressive de l'enceinte de confinement. Afin d'éviter la rupture de l'enceinte qui pourrait en résulter, un dispositif d'éventage-filtration est installé sur le REP et peut être mis en œuvre après l'accident afin de dépressuriser l'enceinte. Le circuit de dépressurisation est équipé d'un dispositif de filtration (pièges à sable) dimensionné de façon à limiter les rejets de PF lors de cette procédure.

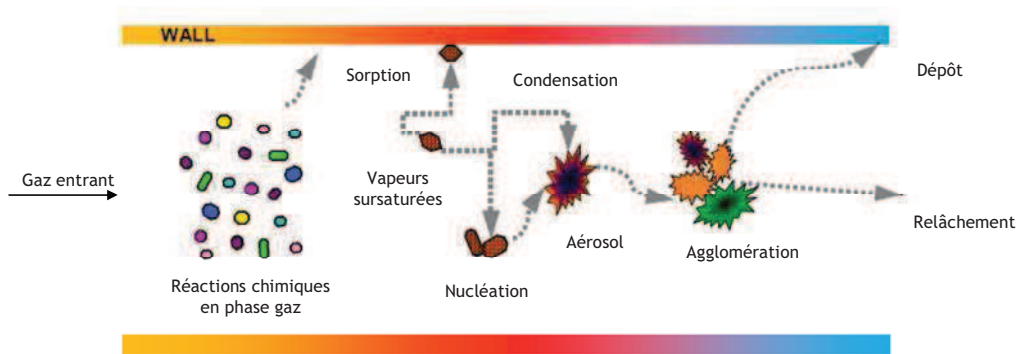
Au cours de la dégradation du cœur, il est possible de mettre en œuvre des moyens ultimes d'appoint en eau au circuit primaire ou au circuit secondaire, par l'intermédiaire de « lignages » de différents circuits. Le renoyage d'un cœur dégradé, qui est également un phénomène complexe, peut permettre, dans certaines conditions, d'arrêter la progression de l'accident et donc d'en limiter les impacts. Par contre, ce renoyage peut provoquer un surcroît de production d'hydrogène et un relâchement supplémentaire de produits de fission.

Au cours d'un accident grave, il peut également se produire des fuites hors de l'enceinte de confinement via les traversées, résultant de fuites pré-existantes ou de défaillances lors de l'isolement de l'enceinte. Ces fuites peuvent également se produire sur les circuits assurant la recirculation de l'eau contenue dans les puisards de l'enceinte, notamment le système d'aspersion. Ces fuites débouchent dans les locaux des bâtiments auxiliaires où elles sont reprises par les circuits de ventilation, munis de dispositifs de filtration de différents types.

Pour les différents modes de rupture du confinement, les rejets dans l'environnement dépendent des conditions affectant le transfert des produits de fission dans l'installation. Ce transfert dépend principalement de la nature physico-chimique de ces produits de fission (espèces gazeuses, aérosols ou condensées).

## ***1.2.2 PRODUITS DE FISSION ET ELEMENTS DE MATERIAUX DE STRUCTURE***

Les produits de fission et les éléments issus des matériaux de structure sont émis depuis le cœur essentiellement sous forme de vapeurs, la température au-dessus du cœur dégradé étant environ 1600°C. La forme chimique sous laquelle les produits de fission sont émis dépend de l'équilibre entre la phase condensée dans laquelle ils se trouvent dans le combustible et la phase vapeur dans laquelle ils sont émis. Lors de leur transport du cœur vers l'enceinte, les composés subissent de nombreuses transformations physiques et chimiques dans le circuit primaire. Les principaux phénomènes de transport intervenant dans cette partie du réacteur sont schématisés sur la Figure I.4.



**Figure I.4 :** Phénomènes de transport mis en jeu dans le circuit primaire d'un REP [IRSN, 2006].

Un refroidissement des vapeurs commence dans la partie haute de la cuve du réacteur et se poursuit dans le circuit primaire du fait d'une forte diminution de la température (de 900°C à 700°C dans la branche chaude en amont du GV). La sursaturation des vapeurs induite par ce refroidissement s'accompagne de :

- la formation de particules fines (aérosols) par nucléation homogène ;
- la condensation des vapeurs sur des particules préexistantes (nucléation hétérogène) ;
- la condensation et/ou adsorption des vapeurs sur les parois pour former des dépôts.

Les aérosols formés peuvent ensuite se déposer sur les parois du circuit primaire ou être relâchés dans l'enceinte de confinement, via la brèche initiatrice (à environ 150°C en branche froide). On considère généralement que les réactions chimiques potentielles impliquant les aérosols en suspension dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement n'ont pas d'effet notable. Une fraction importante de ces aérosols est rabattue dans le puisard par aspersion d'eau dans l'enceinte. Cependant, bien qu'après la condensation des vapeurs, le transport des produits de fission et des éléments de matériaux de structure soit principalement régi par la physique des aérosols, deux cas particuliers sont à considérer, l'iode et le ruthénium [NEA/CSNI, 2000]. En effet ces éléments peuvent persister sous forme gazeuse dans l'enceinte de confinement et dans des quantités significatives d'un point de vue de la sûreté. Ces deux éléments, dont certains isotopes présentent des risques élevés en terme de radiotoxicité, se caractérisent par une chimie particulièrement complexe, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide.

Ainsi, le ruthénium (et plus particulièrement l'isotope 103,  $^{103}\text{Ru}$ ) n'est problématique en terme de sûreté qu'en cas de rupture de la cuve du réacteur. Dans cette configuration accidentelle, l'air va rentrer en contact avec le combustible dégradé entraînant la formation d'oxydes  $\text{RuO}_2$ , peu volatils, et surtout  $\text{RuO}_4$  qui lui est très volatil. Pour ce qui est de l'iode, bien que l'isotope 131 se caractérise par une période radioactive courte (environs 8 jours), sa possible dissémination dans l'environnement présente de gros risques sanitaires du fait de sa facilité à se fixer sur la thyroïde. Cette atteinte de l'organisme peut avoir des conséquences très graves notamment en terme de développement de cancers.

L'évaluation de la quantité de ces espèces volatiles susceptibles d'être présentes dans l'enceinte de confinement est donc nécessaire pour la mise en œuvre de dispositifs de



filtration et de piégeage appropriés. Ces systèmes ont pour principal objectif de piéger ces radionucléides volatils en cas de dépressurisation de l'enceinte de confinement visant à maintenir son intégrité.

Le cas du césium est différent car dans une telle situation accidentelle, il sera principalement présent sous forme d'aérosols, et donc facilement piégé par les filtres à sable installés sur la ligne de dépressurisation. Cependant, en cas de perte d'intégrité de l'enceinte de confinement, le problème du césium devient plus aigu car il sera alors susceptible d'être émis à l'extérieur de l'enceinte. Cette situation est d'autant plus problématique que son taux de relâchement du combustible est extrêmement élevé (proche de 80%). D'autre part, sa volatilité et la persistance dans l'environnement de ses isotopes les plus radiotoxiques (du fait de leur période qui est d'environ 2 ans pour  $^{134}\text{Cs}$  et 30 ans pour  $^{137}\text{Cs}$ ) peut induire des impacts sanitaires très graves (cas des accidents de Tchernobyl et Fukushima).

L'ensemble des produits de fission susceptibles d'être relâchés lors d'un accident nucléaire est désigné par l'expression « terme source ». Cette notion de terme source désigne plus généralement un rejet caractéristique d'une famille de réacteurs et est représentatif d'un type d'accident. Il est pris en compte pour la conception de certains dispositifs de sûreté, dans les évaluations de la sûreté (notamment pour l'évaluation des risques) et également pour définir les actions à mettre en œuvre pour protéger au mieux les populations dans des conditions ultimes. On distingue trois termes source de gravité décroissante (Tableau I.2) :

- le terme source S1 correspond à une défaillance de l'enceinte de confinement à court terme soit quelques heures après le début de l'accident de fusion de cœur ;
- le terme source S2 correspond à des rejets directs à l'atmosphère dus à une perte d'étanchéité de l'enceinte de confinement un à plusieurs jours après l'accident ;
- le terme source S3 correspond à des rejets vers l'atmosphère, indirects et différés, par des voies permettant une certaine rétention des produits de fission.

L'évaluation du terme source se fonde sur les résultats de travaux expérimentaux et analytiques menés dans le cadre de différents programmes de recherche internationaux [IRSN, 2008].

Terme-source	S 1	S 2	S 3
Gaz rares	80	75	75
Iode non organique	60	2,7	0,3
Iode organique	0,7	0,55	0,55
Césium	40	5,5	0,35
Tellure	8	5,5	0,35
Strontium	5	0,6	0,04
Ruthénium	2	0,5	0,03
Lanthanides et actinides	0,3	0,08	0,005

**Tableau I.2 :** Termes sources S1, S2 et S3 exprimés en pourcentages d'activité des produits radioactifs par rapport à leur valeur initiale dans le cœur du réacteur [IRSN, 2008].

Le comportement des PF et des éléments de matériaux de structure est donc étroitement lié aux paramètres physiques et chimiques caractérisant le circuit primaire. Ainsi, la vaporisation, la formation et le transport des PF en phase gaz et sous forme d'aérosols dépendent des paramètres thermohydrauliques tels que la température, la pression et les débits gazeux, tandis que leur chimie est surtout régie par les conditions de température et les teneurs en oxygène et hydrogène dans le circuit. Les produits de fission radiologiquement significatifs pour la santé humaine lors d'un accident grave sont principalement  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{103}\text{Ru}$ .

## **I.3 Recherche sur les accidents graves**

Les principaux objectifs de la recherche dans le domaine des accidents graves sont d'abord de parvenir à une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques qui interviennent dans ce type de situation. D'autre part, ils doivent permettre de réduire les incertitudes quant à la spéciation et la quantification des PF susceptibles d'être émis en situation accidentelle. La finalité est de développer des modèles qui, une fois regroupés au sein de codes de calcul appropriés, puissent servir d'outils prédictifs permettant notamment de mieux appréhender le déroulement d'un accident grave et d'en évaluer l'impact environnemental et sanitaire.

### ***1.3.1 LE CADRE DE LA RECHERCHE***

La recherche sur les accidents graves concerne aussi bien les réacteurs en fonctionnement que les réacteurs futurs. En effet les phénomènes de base sont les mêmes pour les réacteurs à eau sous pression actuels et pour les nouvelles générations de réacteurs en construction (cas de l'European Pressurized Reactor, EPR). Toutefois, dans le cas des centrales actuelles tenant compte des normes de sécurité de leur époque de construction, les accidents graves n'ont pas été considérés lors de leur conception. Les modifications envisageables pour ce type d'installation sont donc restreintes et les recherches menées dans ce cadre ont essentiellement pour objectif de trouver des moyens aptes à limiter les conséquences d'un éventuel accident grave. Elles sont articulées autour de deux axes complémentaires, l'étude des modes de défaillance de l'enceinte de confinement et la caractérisation des rejets. Elles doivent également permettre de définir les moyens les plus appropriés pour y faire face. Pour le futur réacteur EPR de troisième génération, l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) a fixé comme objectifs de sûreté une réduction significative des possibles rejets radiotoxiques pouvant résulter de toutes les situations d'accident concevables, y compris les accidents avec fusion du cœur. Des dispositions de conception spécifiques doivent être prises afin d'aboutir à l'élimination des risques de situations accidentelles pouvant conduire à des rejets importants, ainsi qu'à une limitation des conséquences des accidents avec fusion du cœur. Les recherches menées dans ce cadre doivent donc permettre d'atteindre ces objectifs.

En général, chaque pays engagé dans des programmes de recherche concernant les accidents graves s'est attaché à un ou plusieurs aspects particuliers du sujet, l'ampleur du domaine étant telle que les programmes de recherche nationaux ne permettent pas de couvrir l'ensemble des phénomènes. En France, les premiers grands programmes de recherche dans le domaine des accidents graves ont été initiés au début des années 80, suite à l'accident du réacteur n°2 de Three Mile Island en 1979. Compte tenu de l'importance de son parc nucléaire, la France a été amenée à développer des programmes sur quasiment tous les sujets relatifs aux accidents graves. Les recherches en sûreté sont principalement menées par l'IRSN, le CEA, EDF et AREVA [Clément, 2005].

Comme il est inenvisageable d'effectuer des essais à taille réelle et de reproduire toutes les situations accidentelles possibles, il est nécessaire de réaliser des essais analytiques, permettant d'étudier séparément chaque phénomène ; puis, sur des essais globaux, d'étudier les couplages entre les différents phénomènes. Tout doit se faire à des échelles compatibles avec les capacités techniques et économiques des installations, tout en restant représentatif pour l'extrapolation à l'échelle du réacteur. Les données expérimentales issues de ces programmes de recherche servent à développer et à valider des outils de simulation numérique permettant notamment de transposer les résultats obtenus à l'échelle du réacteur.

### **1.3.2 LE PROGRAMME PHÉBUS FISSION PRODUCT (PHÉBUS-FP)**

Le programme expérimental Phébus Fission Product (Phébus-FP) est l'un des principaux programmes de recherche globaux consacrés aux accidents graves de réacteurs à eau pressurisée (accidents de fusion de cœur). Ce programme international implique entre autres les Etats-Unis, le Japon et la France. Conduit dans le réacteur Phébus du CEA, le programme a été lancé en 1988 par l'IPSN (devenu depuis IRSN). Il permet de reproduire simultanément tous les événements et phénomènes du processus accidentel dans une seule installation et d'étudier les éventuels couplages entre ces différents phénomènes. Les deux principaux objectifs du programme Phébus-FP sont :

- de vérifier et de caractériser les phénomènes clés d'un accident nucléaire grave en suivant la progression de la fusion du cœur et le relâchement des produits radioactifs subséquents (composition, état, transport, interactions) ;
- de valider les codes et les modèles existants dans la base de codes « Terme Source ».

### 1.3.2.1 Installation expérimentale

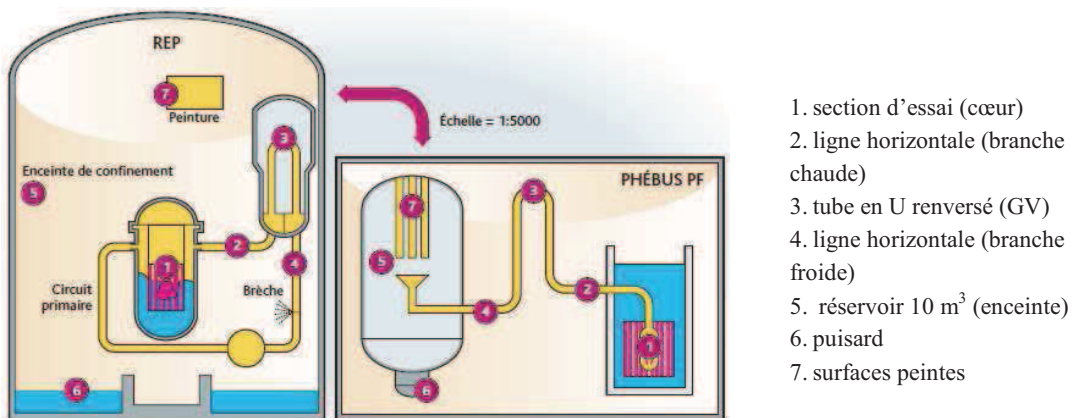
L'installation Phébus-FP (Figure I.5) permet d'étudier différents phénomènes dans des conditions expérimentales représentatives d'un accident grave dans un REP. Les essais qui ont été réalisés couvrent toutes les phases de l'accident, depuis la dégradation des crayons de combustible et des barres de commande, jusqu'à la formation du bain fondu en cuve. Elle permet aussi d'étudier la production d'hydrogène, le relâchement et le transport des produits de fission, la physique des aérosols ainsi que la chimie de l'iode dans le circuit primaire et l'enceinte de confinement [Schwarz et al., 1999a].

L'installation Phébus-FP correspond à une reproduction d'un REP à l'échelle 1/5000. Elle comprend d'abord une section d'essai (1) dite « en pile » étanche, de forme cylindrique, constituée d'une grappe de 20 crayons de combustible et d'un crayon absorbant central simulant une barre de contrôle. Cette section d'essai est placée au sein du cœur du réacteur expérimental Phébus (de type piscine avec une cavité centrale pour y placer les dispositifs d'essais). Ce cœur sert à générer un flux de neutrons pour chauffer et initier la dégradation du combustible contenu dans la section d'essai.

Les PF relâchés sont ensuite transportés dans des lignes réglées en température pour représenter les conditions de transport dans le circuit primaire :

- une ligne horizontale simulant la branche chaude en amont du GV d'un REP (2) ;
- un tube en U inversé simulant le Générateur de Vapeur du circuit primaire (3) ;
- une ligne horizontale simulant la branche froide en aval du GV d'un REP (4).

Les lignes réglées en température débouchent sur un réservoir de 10 m<sup>3</sup> simulant l'enceinte de confinement (5). Ce réservoir comprend à sa base un volume rempli d'eau en guise de puisard (6) et des surfaces peintes (7).



**Figure I.5 :** L'installation Phébus-FP [Girault et al., 2009].

Les températures des lignes simulant le circuit primaire ont été choisies pour être représentatives d'un accident grave avec perte du réfrigérant primaire. Lors des différents essais, le circuit expérimental est généralement réglé à près de 700°C en branche chaude (2) et à près de 150°C en branche froide (4). La pression dans les lignes est environ 0,2 MPa

(2 bars). Une solution aqueuse acide ou alcaline est placée dans le puisard de l'enceinte de confinement pour simuler le puisard des installations classiques. Sa température est maintenue soit en dessous de celle d'évaporation, soit au-dessus de manière à simuler un puisard évaporant. Pour réduire les risques d'oxydation du dihydrogène, l'atmosphère de l'enceinte de confinement de l'installation Phébus est placée à 0,1 MPa et contient seulement 5% de O<sub>2</sub> pour 95% de N<sub>2</sub>.

Le programme Phébus-FP comprend 5 essais qui ont été réalisés avec succès entre 1993 et 2004. Un premier groupe de 3 essais (FPT0, FPT1, FPT2) a permis d'étudier l'effet du taux d'irradiation et de l'environnement (oxydant ou réducteur) sur la dégradation du combustible, le relâchement et le transport des produits de fission ainsi que leur comportement dans l'enceinte de confinement. Ces trois essais ont été réalisés avec une barre de commande en A-I-C comme absorbeur de neutrons. Un quatrième essai (FPT3) concernait l'étude de l'influence des éléments d'une barre de commande en carbure de bore (B<sub>4</sub>C) sur la dégradation du combustible et le comportement des produits de fission. Cette barre en B<sub>4</sub>C est utilisée dans les dernières générations de réacteurs (REP de 1300 et 1450 MW et EPR). Enfin, le cinquième essai (FPT4) a concerné la phase ultime de l'accident avec l'étude de la cinétique de relâchement des produits de fission peu volatils à partir d'un lit de débris et d'un bain de combustible fondu. La grille présentant les différents essais réalisés est synthétisée dans le Tableau I.3.

Essai	Objectif principal	Conditions expérimentales			
		Zone combustible	Circuit Primaire	Enceinte de confinement	Date
FPT-0	Progression bain fondu & relâchement PF sous vapeur d'eau	Combustible vierge 1 crayon Ag-In-Cd ré-irradiation : 9 j.	Pas de condensation de la vapeur d'eau dans le GV	Puisard pH 5	2 Déc. 1993
FPT-1	Idem FPT-0 avec combustible irradié	Combustible BR3 irradié à 23 GWj/tU 1 crayon Ag-In-Cd ré-irradiation : 9 j.	Idem FPT-0	Idem FPT-0	26 Juil. 1996
FPT-2	Idem FPT-1 avec relâchement PF sous mélange riche en hydrogène	idem FPT-1 combustible BR3 irradié à 32 GWj/tU	idem FPT-1 avec effet de l'injection d'acide borique	pH9 puisard évaporant échantillons de recombinés	12 Oct. 2000
FPT-3	Idem FPT-2	idem FPT-1 avec 1 crayon en B <sub>4</sub> C combustible BR3 irradié à 24 GWj/tU	Idem FPT-0	pH5, puisard évaporant – échantillons de recombinés	18 Nov. 2004
FPT-4	Relâchement PF peu volatils & actinides d'un lit de débris UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Combustible irradié à 38 GWj/tU pas de ré-irradiation	Ajout de filtres intégraux en aval du dispositif d'essai Analyses chimiques des échantillons prélevés		22 Juil. 1999

**Tableau I.3 :** Objectifs et conditions expérimentales des essais Phébus-FP. GV=Générateur de Vapeur, BR3=combustible irradié dans le réacteur belge BR3 [Clément et al., 2003].

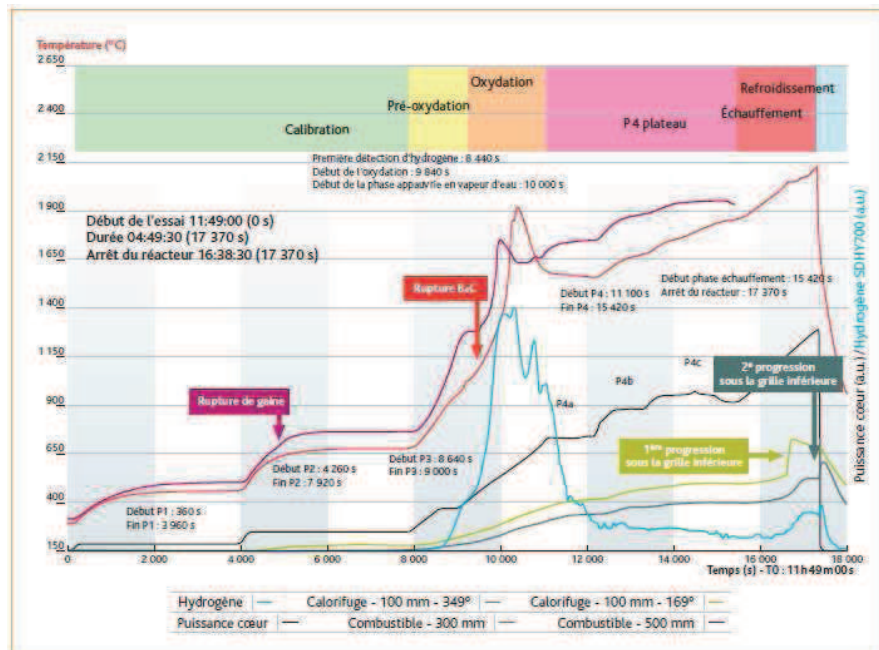
Un essai se déroule en quatre phases successives exposées brièvement dans les paragraphes suivants.

La première phase consiste à ré-irradier les 20 crayons de combustible de la section d'essai pendant près de 8 jours. Pour se faire, l'installation Phébus fonctionne à une puissance de 200 – 240 kW. Pendant cette phase, la section d'essai est refroidie par un flux d'eau sous pression (2,5 MPa, 165°C). L'objectif est de recréer dans le combustible utilisé pour le test,

l'inventaire des produits de fission à courte durée de vie (tel que l'iode 131) dans des quantités détectables par spectrométrie gamma, et d'induire des doses de rayonnement assez grandes pour observer les effets de radiochimie dans l'enceinte.

Cette phase de ré-irradiation est suivie d'une phase intermédiaire au cours de laquelle le cœur nourricier est mis à l'arrêt. La section d'essai contenant les 20 crayons est alors asséchée pour se rapprocher des conditions d'un accident de perte du réfrigérant.

Le début du test à proprement parler (Figure I.6) démarre par une phase dite de « dégradation ». La pression dans les circuits expérimentaux est fixée à 0,2 MPa et un débit de vapeur d'eau (de 0,5 g/s à 3 g/s selon les essais) est injecté en partie basse de la section d'essai. Le cœur nourricier du réacteur Phébus (qui lui est toujours refroidi sous eau) est remis en marche. Sa puissance est augmentée par paliers successifs de 0,5 MW à une valeur maximale comprise entre 5 et 8 MW (en fin d'essai) pour chauffer les crayons de combustible contenus dans la section d'essai. La déformation, puis la rupture des gaines du combustible sont observées aux environs de 800°C. La rupture de la barre de commande A-I-C se produit à une température proche de 1350°C. Peu après la rupture du crayon absorbant, une forte oxydation des gaines du combustible entraîne une première phase de production d'hydrogène (1600°C). Lorsque la température atteint 2000°C, la relocalisation des éléments de combustible et des matériaux structure dans la section d'essais peut être observée. Une liquéfaction partielle du combustible se produit ensuite entre 2000-2100°C.



**Figure I.6 :** Chronologie générale de la phase de dégradation de l'essai FPT3. L'origine du temps est fixée au démarrage de l'augmentation de la puissance du réacteur [IRSN-IP/08/579].

Durant la phase de dégradation, les produits de fission relâchés par la section d'essai sont transportés dans un mélange de vapeur d'eau et d'hydrogène d'abord dans les circuits expérimentaux (simulant le circuit primaire) puis dans le réservoir de 10 m<sup>3</sup> (simulant l'enceinte de confinement). A la fin de la phase de dégradation qui dure près de cinq heures, le cœur nourricier du réacteur Phébus est arrêté.

La dernière phase qui dure près de 4 jours est appelée phase « enceinte ». Au cours de cette dernière, les grandeurs d'intérêt sont mesurées dans le réservoir afin de mieux comprendre les processus de transport et de dépôt des PF et des produits de dégradation des matériaux, ainsi que leur comportement dans l'enceinte de confinement.

Lors des essais Phébus-FP, la majorité des PF et autres matériaux relâchés sont mesurés par spectrométrie gamma, soit en ligne, soit via des prélèvements (sur filtres, impacteurs, coupons et capsules) en post essai. Outre les analyses par spectrométrie gamma, des mesures thermo-hydrauliques (température et pression), d'humidité et de gaz ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ) sont également effectuées. En parallèle, un opacimètre et un photomètre permettent la mesure des aérosols. Enfin, l'évolution du pH du puisard est contrôlée tout au long de l'essai.

Les mesures ainsi effectuées permettent de caractériser le transport des différents matériaux relâchés (PF, éléments de barre de contrôle, éléments des matériaux de structure, ...) dans les lignes, ainsi que leur comportement dans l'enceinte. Cependant, excepté pour l'iode, ces analyses ne permettent pas de caractériser directement la forme chimique sous laquelle ces composés ont été transportés. En revanche, des indications indirectes sont fournies par la volatilité des éléments concernés ainsi que leur solubilité en solution aqueuse. 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 concernant certains paramètres et la spéciation de certains éléments. Une attention spéciale a été portée sur la mesure de l'iode lors des essais Phébus. Différents systèmes ont notamment été utilisés pour mesurer en ligne l'iode sous forme gazeuse. Pour se faire, des filtres absorbant (MayPack, Zéolite, Quartz Poreux) ont été utilisés pour piéger sélectivement l'iode gazeux en fonction de sa forme chimique, soit organique (RI), soit inorganique ( $I_2$ ) [Clément *et al.*, 2003 ; IRSN-IP/08/579].

Les résultats obtenus lors de ces différents essais ont été interprétés pour l'analyse de la sécurité des réacteurs à eau et la gestion des accidents. Pour transposer les résultats obtenus à échelle réduite au cas réacteur, des codes de calculs sont développés. C'est notamment le cas du logiciel ASTEC (Accident Source Term Evaluation Code) qui a été développé par l'IRSN en collaboration avec son homologue allemand GRS (Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH) [van Dorsselaere *et al.*, 2004]. Le code ASTEC capitalise sous forme de modèles mathématiques, les connaissances acquises jusqu'à présent sur la phénoménologie d'un accident grave et permet de simuler numériquement l'ensemble des phénomènes intervenant au cours d'un accident de fusion du cœur depuis l'évènement initiateur jusqu'à l'éventuel rejet de produits radioactifs à l'extérieur de l'enceinte de confinement. Il permet également, au travers de plusieurs modules distincts, de traiter spécifiquement les mécanismes qui se produisent dans les différentes parties d'un REP (Figure I.7). Un de ces modules, nommé SOPHAEROS [Kissane *et al.*, 2006 ; Cousin *et al.*, 2008], permet ainsi de calculer le transport et la physicochimie des PF dans le circuit primaire d'un REP. Ce module permet notamment de modéliser la chimie des PF en phase vapeur, la formation des aérosols ainsi que leur évolution tout au long du processus accidentel. Il permet également de prédire les proportions et spéciations chimiques des espèces formées en phase gazeuse en supposant le

système à l'équilibre thermodynamique. Les capacités du module SOPHAEROS à simuler le transport des produits de fission dans un REP sont détaillées ailleurs [Cousin et al., 2008]. La validation du code ASTEC s'effectue principalement en comparant les prévisions issues des calculs aux résultats expérimentaux obtenus lors des essais Phébus-FP. Une présentation plus détaillée du module SOPHAEROS sera donnée dans le chapitre 4.

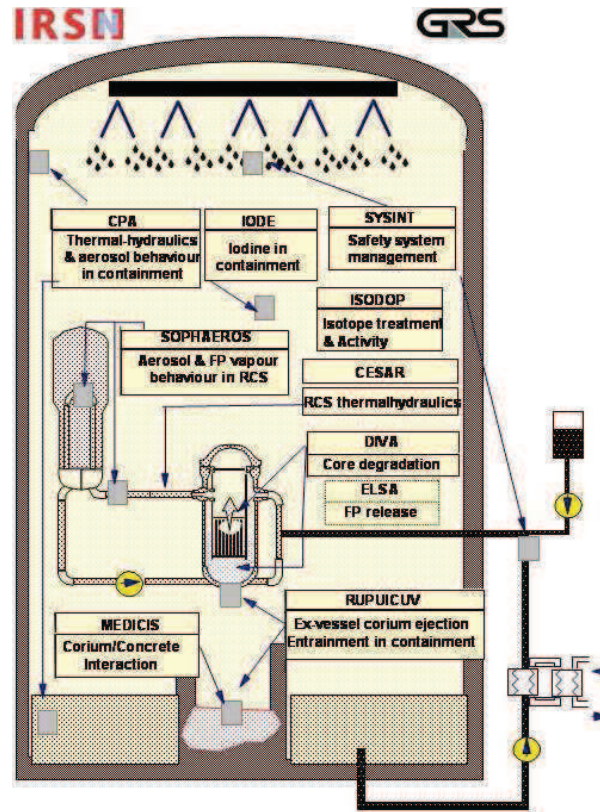


Figure I.7 : Planigramme du code de calcul ASTEC [van Dorsselaere et al., 2004].

### 1.3.2.2 Apprentissages des essais Phébus-FP

Les interprétations des essais Phébus FPT0 et FPT1, ont été réalisées par Kissane [Kissane et al., 2006], et par Clément [Clément et al., 2003]. Les résultats des essais Phébus FPT2, FPT3 étant en cours d'analyse, seules les premières observations ont été publiées [Girault et al., 2010 ; Haste et al., 2011].

L'essai Phébus FPT4 [Bottomley et al., 2006] est particulier dans le sens où il s'intéresse au processus accidentel dans sa phase ultime (relâchement des produits de fission peu volatils à partir d'un lit de débris et d'un bain de combustible fondu). Il ne fait donc pas partie de la problématique qui concerne notre travail.

Les résultats expérimentaux montrent que les fractions de produits de fission relâchés du combustible vers le circuit primaire sont, de manière générale, similaires pour les essais FPT0, FPT1 et FPT2. Néanmoins, dans le cas de l'essai FPT2, l'injection d'un débit de vapeur plus faible dans le dispositif a induit la re-déposition d'une fraction non négligeable de produits de fission volatils (Mo, Cs, I et Te) dans la partie supérieure de la grappe combustible et dans la zone non régulée thermiquement située juste au-dessus.



Les résultats des essais Phébus ont permis de classer schématiquement les éléments de matériaux de structure, produits et gaz de fission en différentes catégories en fonction de leur taux de relâchement depuis la grappe de combustible dégradé vers les circuits expérimentaux et l'enceinte [IRSN-IP/08/579 ; IRSN-IP/10/587] :

- les gaz de fission (Kr, Xe) qui n'interagissent pas avec les surfaces dans le circuit et dont le taux de relâchement dans l'enceinte peut atteindre 80% de leur inventaire initial dans le combustible ;
- les éléments volatils qui sont principalement des produits de fission (I, Cs, Sb, Rb, Mo, Te) et dont le taux de relâchement de la grappe dégradée est compris entre 25 et 75% de leur inventaire initial. L'étain (composant mineur des gaines du combustible) et le cadmium (composant majeur des barres de contrôle A-I-C) sont également généralement classés comme des éléments volatils ;
- les éléments semi volatils sont caractérisés par un relâchement de 6 à 25% de leur inventaire initial. Parmi ces derniers, figurent l'indium (composant de la barre de contrôle Ag-In-Cd), et certains produits de fission (Tc pour les essais FPT-1 et FPT-4) ;
- les éléments peu volatils qui sont identifiés par un relâchement compris entre 1 et 6% de leur inventaire initial (Ru, Tc pour les essais FPT-2/3, Ba pour la majeure partie des essais) ;
- les éléments non volatils dont la quasi-totalité de l'inventaire reste dans la grappe même en fin de phase de dégradation lorsque les températures les plus élevées sont atteintes (supérieures à 2100°C). Parmi ces derniers, on relève les produits de fission les plus réfractaires (Sr, Ru, Nb et les éléments de la série des lanthanides), les éléments de combustible (U, Pu et actinides mineurs) et le Zr des gaines en zircaloy.

Exceptés I, Cs et Cd, la plupart des éléments relâchés du cœur sont uniquement transportés sous forme condensée dans la branche chaude du circuit primaire, régulée à 700°C (température représentative d'une condition accidentelle) [Clément *et al.*, 2003]. On observe deux principales zones de fixation des PF et autres matériaux sur les surfaces dans la branche chaude du circuit primaire :

- la portion de la branche située au-dessus de la grappe de combustible, zone où le gradient de température varie en situation accidentelle de 1700°C à 700°C (zone située entre les points (1) et (2), Figure I.5) ;
- la branche ascendante du générateur de vapeur où le gradient de température varie de 700°C à 150°C (zone située entre les points (2) et (3), Figure I.5).

Les essais Phébus PF ont montré que le relâchement des produits de fission dépend principalement de la température et des interactions physiques et chimiques susceptibles de se produire entre les différents éléments issus de la dégradation du combustible. La confrontation des résultats expérimentaux avec ceux calculés par SOPHAEROS porte principalement sur la volatilité des produits de fission. Globalement, les principaux phénomènes physiques et

chimiques se produisant dans la phase gazeuse et au niveau des aérosols, et qui permettent de caractériser la rétention des produits de fission dans le circuit primaire ainsi que leur transport vers l'enceinte, sont reproduits de façon raisonnable par le code SOPHAEROS. Cependant, certaines discordances entre expérimentation et simulation numérique demeurent en ce qui concerne la prévision de la fraction d'iode sous forme gazeuse rejetée vers l'enceinte, qui est généralement sous-évaluée par le code.

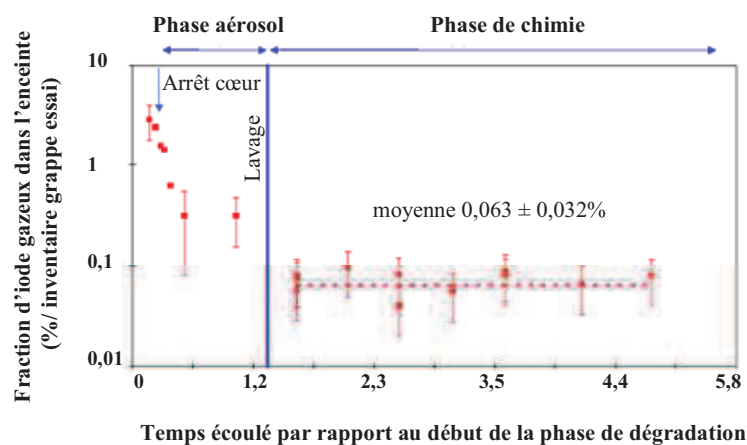
### 1.3.3 LA PROBLÉMATIQUE DE L'IODE

Lors des essais Phébus, une attention toute particulière a été portée au comportement de l'iode compte tenu de sa complexité et des conséquences radiologiques en cas d'émission dans l'environnement. A ce titre, la fraction d'iode sous forme gazeuse parvenant dans l'enceinte présente un intérêt majeur. Le Tableau I.4 compare les fractions d'iode total (gaz et aérosol) et en phase gazeuse mesurées dans l'enceinte de confinement durant les essais Phébus-FPT0, FPT1, FPT2 et FPT3. Le relâchement total d'iode dans l'enceinte (%) correspond au rapport de l'iode total mesuré lors de l'essai considéré, sur l'inventaire initial d'iode dans la grappe d'essai (grandeur calculée). La fraction d'iode gazeux (%) est déterminée par rapport à la quantité maximale d'iode total mesurée dans l'enceinte.

	FPT0	FPT1	FPT2	FPT3
Relâchement total d'iode dans l'enceinte (%)	63	64	57	34
Fraction d'iode gazeux (%)	25	2	1	87

**Tableau I.4 :** Fractions d'iode relevées dans l'enceinte de confinement durant les essais Phébus FPT0, FPT1, FPT2 à FPT3, [Girault et al., 2010 ; Haste et al., 2011].

Un des résultats les plus inattendus [Hanniet et al., 2006] et ayant un impact sanitaire direct est la mise en évidence expérimentale d'une fraction d'iode gazeux à basse température dans l'enceinte de confinement très tôt durant les essais Phébus-FPT0, FPT1, FPT2 et FPT3 (Figure I.8).

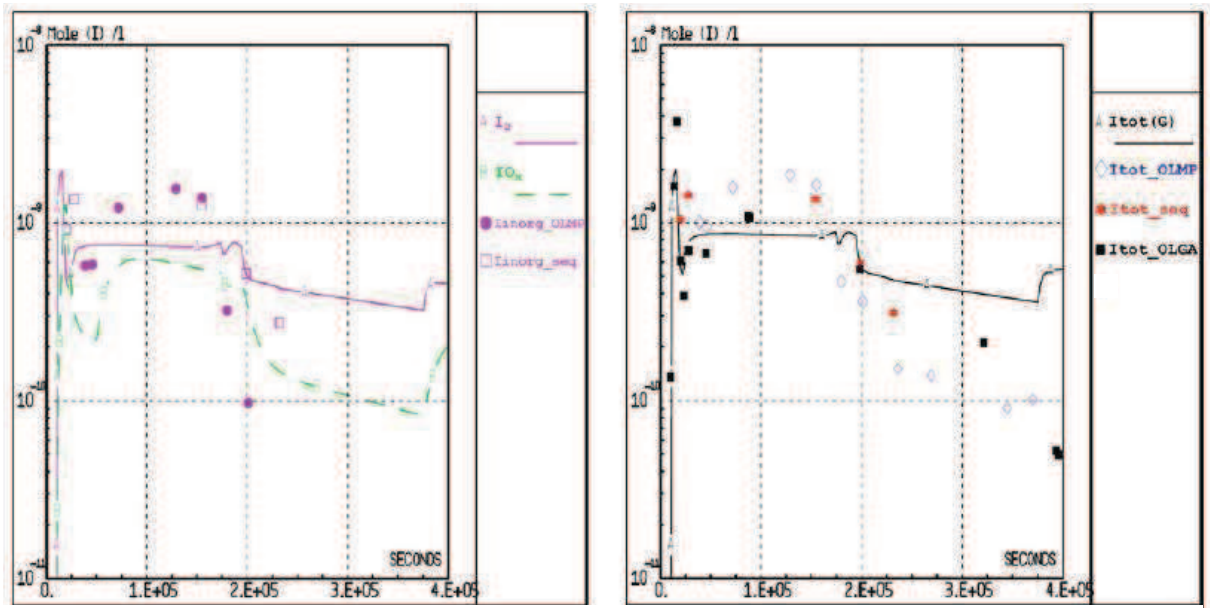


**Figure I.8 :** Fraction d'iode en phase gazeuse dans l'enceinte de confinement mesurée durant la dégradation de l'assemblage de combustible lors de l'essai FPT0 [Clément et al., 2003].

Ces mesures dans l'enceinte de confinement ont été enregistrées juste après le pic de production de dihydrogène dans le circuit primaire. Cependant, au-delà d'une journée, la fraction en iode gazeux dans l'enceinte de confinement devient constante ce qui montre qu'un équilibre est atteint entre d'une part les réactions de formation et de destruction de l'iode volatil et d'autre part les processus d'adsorption et de désorption.

A partir de constatations expérimentales, l'iode gazeux mesuré très tôt dans l'enceinte de confinement a été interprété comme provenant du circuit primaire, contrairement aux prédictions des modèles de thermochimie qui prévoyaient jusqu'alors que tout l'iode se trouvait sous forme condensée (CsI) dans la branche froide [*Jacquemain et al., 1999 ; Clément et al., 2003*].

Suite aux essais Phébus, un nombre plus élevé d'espèces iodées volatiles (HI, I<sub>2</sub>, I, HOI, BrI) a été pris en compte dans les simulations et un travail important de compilation et de vérification des données thermodynamiques des espèces potentiellement mises en jeu a été réalisé [*Clément et al., 2003*]. Ce travail a notamment conduit à l'utilisation de bases de données étendues dans le code SOPHAEROS. Cependant, malgré ces efforts, aucun calcul réalisé à l'équilibre thermodynamique n'a été en mesure de reproduire la fraction d'iode gazeuse mesurée pour l'ensemble des situations explorées dans le programme Phébus-FP [*Bosland et al., 2010 ; Bujan et al., 2010*]. Pour cette comparaison expérience / modélisation, trois types de mesures ont été effectuées sur l'iode donnant une indication sur la dispersion des données (Figure I.9). Les données expérimentales sont issues de prélèvements réalisés sur l'atmosphère de l'enceinte de confinement et permettent de déterminer la fraction d'iode sous forme gazeuse, soit sous forme organique (RI), soit sous forme inorganique (I<sub>2</sub>). Ces prélèvements sont effectués à l'aide de batteries de filtres en cascade permettant tout d'abord de retenir les aérosols prélevés, puis de piéger sélectivement les différentes espèces iodées gazeuses. Les éléments des filtres sont ensuite récupérés et comptés séparément par spectrométrie gamma.



**Figure 1.9 :** Essais Phébus-FPT2. Comparaison expérience/modélisation des concentrations d'iode inorganique "linorg" ( $I_2$ , gauche) et total "Itot" (organique (RI) et inorganique ( $I_2$ ) à droite) en phase gazeuse ("G"). Les différents symboles représentent les mesures expérimentales effectuées à l'aide de différents types de filtres. Les lignes représentent les quantités simulées à l'aide du code SOPHAEROS [Bosland et al., 2010].

Les désaccords mis en évidence entre les mesures effectuées lors des essais Phébus-FP et les résultats issus de la modélisation avec le code SOPHAEROS indiquent que des phénomènes qui pourraient être importants lors d'un accident grave ne sont pas pris en compte par le modèle. En effet, les essais montrent que la chimie de l'iode dans le circuit primaire est plus complexe que celle considérée initialement. Un plus grand nombre d'éléments sont donc susceptibles d'être impliqués, directement ou indirectement, dans les mécanismes cinétiques contrôlant le milieu réactionnel (H, O, Cs, Rb, Mo, Te, Sb, Sn, Ba). Les aérosols majoritairement formés à partir d'éléments issus des matériaux de structure (Ag, Cd, In) pourraient également réagir avec les PF. Ainsi, l'introduction d'un modèle réactionnel entre l'argent et l'iode incluant des espèces iodées organiques, a permis d'améliorer les quantités d'iode volatil prédites par les calculs [Schwarz et al., 1999b; Jacquemain et al., 1999b; Keinhorst et al., 1998].

Afin de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans ce type de situation accidentelle, une étude physicochimique du système {I, Cs, Mo, O, H} en condition circuit primaire a été récemment réalisée par Lacoue-Negre [Lacoue-Negre, 2010]. Des essais de vaporisation simultanée de CsI et de  $MoO_3$  en présence de vapeur d'eau et avec un excès de molybdène par rapport au césium, ont mis en évidence le fait que la présence de molybdène contribue à la formation d'iode en phase gazeuse. Divers complexes molybdène/césium sont également formés, favorisant de la même façon l'émission d'iode sous forme gazeuse. La sélection des espèces prises en compte dans les modèles joue donc un rôle prépondérant dans les prédictions.

De plus, les comparaisons expérience/calcul laissent à penser que des limitations d'ordre cinétique favorisent la persistance d'iode sous forme gazeuse au niveau de la branche

froide du circuit primaire [Cantrel et Wijk, 1999 ; Drosik et Kissane, 2003]. En effet, aucun des calculs présupposant un équilibre thermodynamique en phase gazeuse ne permet de reproduire les résultats expérimentaux [Cantrel et al., 2003 ; Girault et al., 2006]. Ces limitations peuvent être induites par les conditions spécifiques régnant dans les circuits expérimentaux lors des essais Phébus, 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 lorsque les teneurs en produits de fission du combustible sont les plus faibles. Cette observation permettrait d'expliquer la fraction d'iode volatil plus importante mesurée lors de l'essai FPT0 qui a été réalisé avec du combustible très faiblement irradié et contenant des concentrations de PF environ 50 fois moindre que lors des essais FPT1 et FPT2 (Tableau I.3 et Tableau I.4).

### **I.3.4 LE PROGRAMME CHIP**

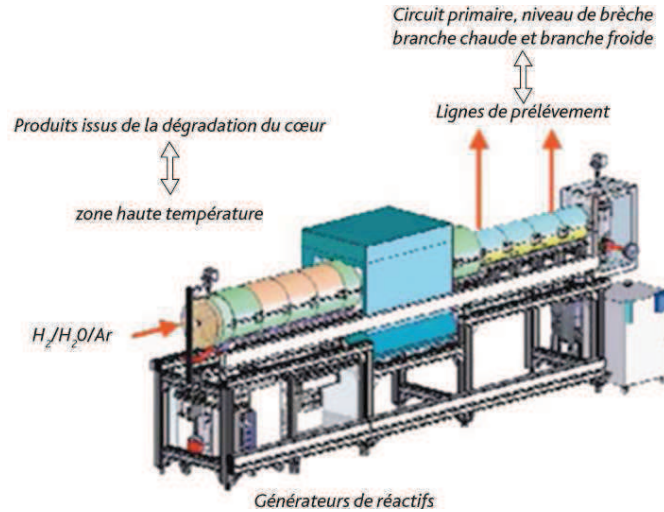
Les résultats des essais Phébus ont d'abord permis de mettre en évidence, dans l'enceinte de confinement, des fractions d'iode sous forme gazeuse provenant du circuit primaire plus élevées que celles initialement prévues. L'interprétation de ces résultats a permis de constater que la chimie de l'iode impliquée dans le circuit primaire est beaucoup plus complexe que celle initialement envisagée. Enfin, d'éventuelles limitations d'ordre cinétique dans les processus de relâchement des produits de fission et leur transport, mal évaluées par les modèles existants, pourraient être la cause des écarts observés entre les résultats expérimentaux et les prédictions. Ainsi, une meilleure compréhension des phénomènes impliqués et l'amélioration du code SOPHAEROS pour une modélisation plus fiable de la chimie de l'iode dans le circuit primaire, nécessitent la prise en compte d'un plus grand nombre de paramètres.

Pour répondre à ces différentes interrogations, des études expérimentales ont été lancées par l'IRSN. Dans ce cadre, le programme CHIP (CHimie de l'Iode dans le circuit Primaire) [Montanelli et al., 1999] a été initié en partenariat avec plusieurs acteurs nationaux et internationaux. Ce programme vise d'une part à identifier les espèces chimiques influençant la présence d'iode volatil au niveau de la brèche du circuit primaire, et d'autre part à affiner les paramètres cinétiques des réactions chimiques associées ainsi que les données thermodynamiques des espèces impliquées. Au niveau expérimental, le programme comprend un banc phénoménologique et un réacteur analytique.

La ligne principale, dite "Phénoménologique", est constituée d'un banc prototype dédié à l'identification des éléments chimiques susceptibles d'intervenir dans les mécanismes de formation d'iode gazeux (Figure I.10). Ce banc reproduit aussi bien les conditions d'une brèche en «branche chaude» du circuit primaire, à un niveau où sa température est élevée (de 700 à 900°C), que les conditions d'une brèche en «branche froide» où la température est de l'ordre de 150°C. Le tube simulant le circuit primaire d'un REP est prévu pour l'étude de systèmes réactionnels impliquant jusqu'à cinq éléments chimiques. Ces derniers peuvent être des produits de fission (I, Cs, Mo, Rb, Te ...), des éléments de matériaux de structure ou des

## Conclusion

éléments issus de la dégradation des barres de contrôle (Ag, In, Cd ...). L'étude de la formation d'iode volatil dans une situation accidentelle peut ainsi être réalisée en fonction de la nature et de la quantité des éléments en présence, ainsi qu'en fonction des conditions aux limites (nature du gaz vecteur, température, temps de séjour...). La ligne Phénoménologique est localisée à l'IRSN, sur le site de Cadarache.



**Figure I.10 :** Dispositif CHIP LP : modèle de circuit primaire à échelle réduite [Alpy et Kissane, 2002].

En complément à cette ligne phénoménologique, des bancs expérimentaux d'échelle plus petite ont été développés. Leur objectif est l'étude de systèmes chimiques réduits associant un ou deux éléments (PF) avec l'oxygène, la vapeur d'eau et l'hydrogène dans des conditions représentatives (autant que possible) du circuit primaire en situation d'accident grave (présence de  $H_2/H_2O$ , haute température, temps de séjour court) afin d'enrichir la base de données cinétiques et thermodynamiques nécessaire aux codes de calcul.

En parallèle aux études expérimentales réalisées sur les lignes CHIP, des modèles cinétiques détaillés sont développés pour rendre compte de la réactivité de l'iode en situation accidentelle. Dans ce cadre, l'utilisation d'outils de chimie théorique permet notamment de déterminer les constantes de vitesse ou les paramètres thermodynamiques de réactions clés pour lesquelles très peu de données sont disponibles dans la littérature. Les mécanismes développés ont vocation à générer des mécanismes simplifiés pouvant ensuite être implantés dans le module SOPHAEROS du code intégré ASTEC.

## I.4 Conclusion

L'énergie nucléaire représente aujourd'hui l'une des solutions incontournables pour répondre à la demande croissante en énergie tout en limitant les impacts environnementaux liés à l'utilisation d'énergies fossiles. Cependant les trois accidents nucléaires les plus graves survenus à ce jour (Tchernobyl, TMI et Fukushima) montrent que malgré une maîtrise certaine de la technologie mise en œuvre, une optimisation du contrôle des installations demeure nécessaire pour limiter les risques pour les populations et l'environnement. Pour répondre à cette problématique, différents programmes de recherche internationaux sont menés, comme notamment les essais globaux Phébus FP qui ont pour objectif d'aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes intervenant lors d'un accident grave. En parallèle, des codes de calcul, parmi lesquels le logiciel ASTEC, sont développés pour capitaliser sous forme de modèles les connaissances acquises sur les phénomènes impliqués.

Afin de compléter les connaissances acquises lors des essais globaux, des investigations expérimentales permettant de traiter des systèmes plus ou moins complexes sont également mis en œuvre. C'est notamment le cas du programme CHIP qui a pour objectif de mieux comprendre la réactivité de l'iode dans le circuit primaire en conditions accidentelles.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de ce programme et a pour but de contribuer au développement d'un mécanisme cinétique détaillé capable de rendre compte de la chimie de l'iode dans le circuit primaire en situation accidentelle. Le développement de ce mécanisme nécessite au préalable l'étude expérimentale du système  $\{I, O, H\}$  à haute température afin d'établir une base de données représentatives. Pour cela, un nouveau dispositif expérimental permettant de stabiliser des flammes prémélangées d'hydrogène,ensemencées en iode (sous forme HI) et vapeur d'eau a été développé, afin de reproduire les conditions de température et de réactivité chimique d'une situation accidentelle typique. La technique de flamme qui a été retenue est une approche nouvelle pour générer des données cinétiques sur le système  $\{I, O, H\}$ . L'étude des flammes est réalisée au moyen de techniques analytiques appropriées afin de caractériser la réactivité de l'iode dans le milieu réactionnel. Les caractéristiques des flammes peuvent être modulées afin de réaliser une étude paramétrique et ainsi évaluer l'influence de facteurs spécifiques tels que la teneur initiale en HI, la quantité de vapeur d'eau, ou encore le gradient de température. Le dispositif d'étude mis en place dans le cadre de ce travail, est situé au laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) de l'Université de Lille1, Sciences et Technologies et du CNRS. La mise en œuvre de cette ligne analytique est associée au développement en parallèle d'un modèle thermocinétique détaillé pour le système  $\{I,O,H\}$ . Le bilan présenté dans ce chapitre ayant mis en évidence les lacunes concernant la connaissance du système  $\{I,O,H\}$ , une des attentes de ce projet est donc de mieux comprendre et maîtriser la réactivité de l'iode dans un environnement représentatif d'une situation accidentelle sur un REP.

# Bibliographie

**Alpy N., Kissane M.P. (2002)**, Memo IRSN/DRS/SEMAR 2002-06 : “Etat d’avancement de la définition des spécifications du programme expérimental CHIP”

**Bosland L., Cantrel L., Girault N., Clément B. (2010)**, Nuclear Technology, vol. 171: “Modeling of iodine radiochemistry in the ASTEC severe accident code: Description and application to FPT-2 Phébus test”

**Bottomley P.D.W., Grégoire A-C, Carbol P., Glatz J-P., Knoche D., Papaioannou D., Solatie D., Van Winckel S., Grégoire G. et Jacquemain D. (2006)**, Nuclear Engineering and Technology, vol. 38 No 2 Special issue on ICAPP '05: “Fission product and actinide release from the debris bed test Phébus FPT4: Synthesis of the post test analyses and of the revaporisation testing of the plenum samples”

**Bowsher B. R. (1987)**, Progress in Nuclear Energy 20(3): 199-233: “Fission-Product Chemistry and Aerosol Behaviour in the Primary Circuit of a Pressurized Water Reactor Under Severe Accident Conditions”

**Bujan A., Toth B., Bieliauskas A., Zeyen R. et Housiadas C. (2010)**, Nuclear Technology 169: 1-17: “Interpretation of the Phébus FPT0 and FPT1 Circuit Results Using the SOPHAEROS/ASTEC V1 Module”

**Cantrel L., Krausmann E. (2003)**, Nuclear Technology 144: 1-15: “Reaction Kinetics of a fission-product mixture in a steam-hydrogen carrier gas in the Phébus primary circuit”

**Cantrel L., Van Wijk L. (1999)**, Proceedings of OECD Workshop on Iodine Aspects in Severe Accident Management, Vantaa, Finland, 18–20 May 1999: “Iodine chemical kinetic study within the Phébus Primary Circuit”

**CEA, ELECNUC. (2011)**, Energy Handbook, ISSN-1280-9039: “Mémento sur l’énergie”

**Chouha M., Reuss P. (2011)**, Edition Tec & Doc Lavoisier : “Tchernobyl, 25 ans après... Fukushima. Quel avenir pour le nucléaire ?”

**Clément B., Hanniet-Girault N., Repetto G., Jacquemain D., Jones A.V., Kissane M.P., Von der Hardt P. (2003)**, Nuclear Engineering and Design 226(1), 5-82: “LWR severe



accident simulation: synthesis of the results and interpretation of the first Phébus FP experiment FPT0”

**Clément B. (2005)**, Int. Conf. Nuclear Energy for New Europe, Bled, Slovenia: “The Phébus Fission Product and Source Term International Programme”

**Cousin F., Dieschbourg K., Jacq F. (2008)**, Nuclear Engineering and Design 238: 2430-2438: “New Capabilities of Simulating Fission Product Transport in Circuits with ASTEC/SOPHAEROS V.1.3”

**van Dorsselaere J.-P., Allelein H.-J. (2004)**, Proc. EUROSAFE Forum, Berlin, Germany: “ASTEC and SARNET, Integrating Severe Accident Research In Europe”

**Drosik I., Kissane M. (2003)**, Rapport interne IRSN non publié: “Interpretation of the Phébus FPT0 and FPT1 tests with the SOPHAEROS code”

**Girault N., Dickinson S., Funke F., Auvinen A., Herranz L., Krausmann E. (2006)**, Nuclear Engineering and Design 236(12), 1293-1308: “Iodine behaviour under LWR accident conditions: Lessons learnt from analyses of the first two Phébus FP tests”

**Girault N., Bosland D., Dienstbier J., Dubourg R., Fiche C. (2010)**, Nuclear Technology 169, 218-238: “LWR Severe Accident Simulation Fission Product Behavior in FPT2 Experiment”

**Hanniet N., Dickinson S., Funke F., Auvinen A., Herranz L., Krausmann E. (2006)**, Nuclear Engineering and Design, 236, pp. 1293-1308: “Iodine behaviour under LWR accident conditions: learnt from analyses of the first two PHÉBUS-FP tests”

**Haste T., Clément B., Biard B., Manenc C., Payot F., March P., Simondi-Teisseire B., Zeyen B. (2011)**, Proceedings of ICAPP 2011, Nice, France, May 2-5, paper 11147: “Phébus FPT3: Overview of Main Results concerning Core Degradation and Fission Product Behaviour”

**IAEA-INES, (2008)**, User's Manual 2008 Edition: “INES: The International Nuclear and Radiological Event Scale”

**IRSN, CEA. (2006)**, Rapport IRSN-2006/73 Rev 1 - Rapport CEA-2006/474 : “R&D relative aux accidents graves dans les réacteurs à eau pressurisée: Bilan et perspectives”

**IRSN (2008)**, Rapport IRSN-2008/98 : “Accidents graves des réacteurs à eau de Production d'électricité Edition du 15 décembre 2008”

IRSN-IP/08/579, rapport interne non publié: “FPT2 final report”

IRSN-IP/10/587, rapport interne non publié: “FPT3 final report”

**Jacquemain D., Bourdon S., de Braemacker A., Barrachin M. (1999a)**, Rapport interne IRSN non publié: “FPT1 final report”

**Jacquemain D., Hanniet N., Poletiko C., Dickinson S., Wren C., Powers D.A., Krausmann E., Funke F., Cripps R., Herrero B. (1999b)**, Proceedings of OECD Workshop on Iodine Aspects in Severe Accident Management, Vantaa, Finland, 18–20 May: “An overview of the iodine behaviour in the two first Phébus tests FPT0 and FPT1”

**Keinhorst G., von der Hardt P., Jones A.V. (1998)**, Proceedings of Jahrestagung Kerntechnik’98, München, 26–28 May: “The Phébus FP experiments and related EU-sponsored research activities on severe accidents”

**Kissane M. P., Drosik I. (2006)**, Nuclear Engineering and Design, vol. 236, pp. 1210-1223: “Interpretation of fission-product transport behaviour in the PHÉBUS FPT-0 and FPT-1 tests”

**Lacoue-Negre M. (2010)**: Thèse de doctorat, Université Lille 1 Sciences et Technologies : “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”

**Libmann J. (2000)**, EDP Sciences, ISBN 2-86883-274-1, collection IPSN : “Eléments de Sûreté Nucléaire”

**Montanelli T., Kissane M., Petit M. (1999)**, Rapport interne IPSN SESHP/LEATS 522, non publié: “CHIP Program: proposal for experimental studies on the Iodine chemistry in the primary circuit”

**NEA, CSNI (2000)**, Rapport NEA/CSNI/R(2000)9 : “Insights into the Control of the Release of Iodine, Caesium, Strontium and other Fission Products in the Containment by Severe Accident Management”

**Schwarz M., Hache G., von der Hardt P. (1999a)**, Nuclear Engineering and Design 187, 47-69: “PHÉBUS FP: A Severe Accident Research Program for Current and Advanced Light Water Reactor”

**Schwarz M., Clément B., Jones A.V. (1999b)**, FISA 99, EU Research in Reactor Safety, Luxembourg, 29 November–1 December: “Applicability of Phébus FP results to severe accident safety evaluations and management measures”

## **Chapitre II**

# **ETUDE DE LA REACTIVITE DE L'IODE EN CONDITIONS FLAMME : METHODES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX**



Les différentes méthodes expérimentales développées pour étudier le système {I, O, H} sont présentées dans ce chapitre. Des flammes d'hydrogène ensemencées en vapeur d'eau et en iode sous forme d'iodure d'hydrogène HI ont été étudiées.

Nous présenterons tout d'abord la démarche mise en œuvre pour le choix du réacteur de laboratoire puis quelques généralités sur la combustion ainsi que sur les flammes et leurs caractéristiques. Nous décrirons ensuite le dispositif expérimental et les techniques mises en œuvre pour l'analyse de la structure des flammes.

## II.1 Dispositif expérimental pour l'étude thermocinétique du système {I, O, H}

Dans la littérature, différents réacteurs de laboratoire sont utilisés pour réaliser des études cinétiques. Ces réacteurs sont généralement classés en deux catégories. La première catégorie correspond aux réacteurs fermés dans lesquels le mélange réactionnel est introduit une seule fois et évolue sans échange de matière avec l'extérieur (réacteur statique, machine à compression rapide, ....). Les produits de réaction sont soutirés du réacteur au bout d'un temps de réaction donné. La seconde catégorie met en jeu un flux de matière et correspond aux réacteurs ouverts dans lesquels le mélange réactionnel est introduit de manière continue. Les produits de réaction sont également soutirés de façon continue par le flux total de matière qui s'établit (réacteur auto agité, réacteur à écoulement piston, brûleur à flamme plate...). Les données cinétiques accessibles à l'aide de ces différents réacteurs peuvent être globales (délais d'auto-inflammation, vitesse fondamentale de flamme, ...) ou détaillées (profils d'évolution de la concentration d'espèces chimiques, de la température, ...).

Dans le cadre de ce travail dont l'objectif est de développer un mécanisme cinétique détaillé pour le système {I, O, H}, il est nécessaire de disposer des profils d'évolution d'un maximum d'espèces chimiques stables et réactives, ainsi que de la température. Globalement les domaines de fonctionnement accessibles à l'aide des différents réacteurs susceptibles d'être mis en œuvre se caractérisent par des temps de réaction de l'ordre de la milliseconde à l'heure ( $10^{-3}$  à  $10^3$  s), pour des températures allant de 300 à 3000 K et des pressions variant de  $10^{-2}$  à  $10^2$  bars. La température au dessus du combustible dégradé étant proche de 2000 K, le réacteur sélectionné doit pouvoir accéder à ce domaine de température tout en permettant la

mesure de données cinétiques détaillées caractérisant le milieu réactionnel. Parmi les réacteurs envisageables, celui qui est sans conteste le plus adapté est le brûleur à flamme plate. L'étude du système {I, O, H} a donc été réalisée au sein de ce réacteur via l'analyse de la structure de flammes de prémélange d'hydrogène ensemencées en vapeur d'eau et en iode sous forme d'iodure d'hydrogène (HI).

L'utilisation de quantités importantes d'iodure d'hydrogène dans ce réacteur (près de 0,1 L.min<sup>-1</sup> soit 274 g de matière injectée pour 8 heures de fonctionnement) a induit de nombreux problèmes de tenue à la corrosion des différents matériaux et appareils utilisés dans notre dispositif expérimental et d'analyse. Une optimisation et une maintenance lourde et fastidieuse de la globalité du système ont par conséquent été nécessaires tout au long de ce travail. De plus, des difficultés dans l'approvisionnement en iodure d'hydrogène du fait d'un nombre de fournisseurs limité (seulement deux aux Etats-Unis), d'un coût élevé (8 k€/kg) mais surtout de délais de livraison très longs (supérieurs à 1 an), ont limité le nombre de flammes analysées ainsi que les espèces chimiques mesurées.

## ***II.1.1 Généralités sur la combustion et les flammes***

### **II.1.1.1 Généralités**

Près de 90% des besoins énergétiques mondiaux (transport, production, électricité, chauffage...) sont fournis par la combustion. L'étude des phénomènes de combustion est évidemment importante dans le cas des feux confinés ou en milieux naturels, mais une meilleure compréhension des phénomènes impliqués dans les processus de combustion permet également d'optimiser le fonctionnement et le rendement énergétique des installations industrielles en limitant notamment la consommation. Enfin, et c'est ce qui nous concerne plus particulièrement dans ce travail, la connaissance de ces phénomènes peut permettre de prévoir la formation et l'évolution des polluants afin notamment de mieux maîtriser leurs émissions et leurs rejets à l'atmosphère.

Globalement, la combustion est une réaction d'oxydation d'un combustible (hydrogène et méthane par exemple) par un comburant (oxygène par exemple). Cette réaction s'accompagne d'un important dégagement de chaleur et de la formation d'atomes et de radicaux très réactifs qui permettent d'entretenir le processus en chaînes. Les taux de réactions sont régis par des équations différentielles qui peuvent être raides et non linéaires (relation d'Arrhenius).

Une flamme est un milieu réactionnel dans lequel se déroule une réaction de combustion. Sa propagation dans l'espace s'accompagne dans la plupart des cas, sauf pour les flammes d'hydrogène, d'une émission lumineuse dans le visible générée lors de la désexcitation de certaines espèces radicalaires carbonées ou halogénées produites lors du processus de combustion. La partie lumineuse de la flamme est appelée front de flamme, onde de combustion ou encore zone de combustion. Les propriétés de propagation spatiale de la flamme résultent de l'action conjuguée de processus chimiques (production rapide de chaleur et d'espèces chimiques réactives), physiques (transport, diffusion), ainsi que de déplacement

de matière (diffusion moléculaire) et de chaleur (convection). La compréhension de la phénoménologie de la combustion fait donc appel à des connaissances dans des disciplines scientifiques diversifiées que sont la dynamique des fluides, la cinétique chimique, et la thermodynamique.

## II.1.1.2 Paramètres et caractérisation d'une flamme

La notion de flamme englobe différents processus et peut être caractérisée à l'aide de différents paramètres qui présentent l'avantage de permettre une classification [Warnatz et al., 2006]. Les trois paramètres principaux sont :

- la nature et le nombre de réactifs ;
- le mode d'introduction des réactifs ;
- le régime d'écoulement des gaz dans le milieu réactionnel.

### II.1.1.2.1 La nature et le nombre de réactifs

Les réactifs composant le mélange initial introduit dans le réacteur, peuvent être solides, liquides ou gazeux. Deux types de réactifs, le(s) combustible(s) et le(s) comburant(s), permettent de produire une flamme. La dilution du mélange réactionnel par l'ajout d'une espèce inerte (argon, azote) permet notamment de contrôler la température du milieu réactionnel.

La composition du mélange est également caractérisée par les trois paramètres que sont, le facteur de richesse «  $\phi$  », l'excès d'air « E » et la dilution «  $\alpha$  ».

Le *facteur de richesse* (richesse ou rapport d'équivalence)  $\phi$  est égal au rapport de la fraction molaire du combustible sur celle du comburant dans le mélange, divisé par le même rapport dans les conditions stœchiométriques (Eq.II.1) :

$$\phi = \sum_{\text{combustibles}} \left( \frac{\left( \frac{X_{\text{combustible}}}{X_{\text{comburant}}} \right)_{\text{mélange}}}{\left( \frac{X_{\text{combustible}}}{X_{\text{comburant}}} \right)_{\text{stœchiométrique}}} \right) \quad \text{Eq.II.1}$$

- lorsque  $\phi < 1$ , la flamme est dite pauvre (défaut en combustible, excès de comburant) ;
- lorsque  $\phi = 1$ , la flamme est dite stœchiométrique ;
- et lorsque  $\phi > 1$ , la flamme est dite riche (défaut en comburant, excès de combustible).

L'excès d'air « E » correspond à l'excès d'oxygène moléculaire dans le mélange comparé à la stœchiométrie (Eq.II.2):

$$E = \frac{X_{O_2}}{(X_{O_2})_{\text{stœchiométrique}}} - 1 \quad \text{Eq.II.2}$$

Le facteur de dilution «  $\alpha$  » représente la fraction de gaz inerte dans le mélange réactionnel :  $\alpha = 100 X_i$  (avec  $X_i$ , fraction molaire du gaz inerte).

### II.1.1.2.2 Mode d'introduction des réactifs

Selon le mode d'introduction du mélange combustible/comburant on distingue :

- Les *flammes de pré-mélange* (étudiées dans ce travail) pour lesquelles les réactifs sont préalablement mélangés avant l'introduction et l'initiation de la combustion au niveau du brûleur. Dans ces flammes contrôlées par des processus chimiques et thermiques, la vitesse de propagation est déterminée par les réactions d'oxydation qui se déroulent dans le front de flamme ;
- Les *flammes de diffusion* pour lesquelles la rencontre du combustible avec le comburant se fait en sortie du brûleur. Dans ces flammes gérées par des processus physiques de transfert de matière, la vitesse de propagation est contrôlée principalement par des phénomènes de diffusion moléculaire.

### II.1.1.2.3 Le type d'écoulement

Le régime d'écoulement des gaz dans le milieu réactionnel permet également de classer les flammes en deux catégories, les *flammes laminaires* et les *flammes turbulentes*. La transition entre les deux types d'écoulement est observée pour une certaine valeur du nombre de Reynolds (Eq.II.3):

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot x}{\mu} \quad \text{Eq.II.3}$$

Avec :

- $\rho$  : la masse volumique du mélange gazeux ( $\text{g.m}^{-3}$ ) ;
- $v$  : la vitesse de l'écoulement des gaz ( $\text{m.s}^{-1}$ ) ;
- $x$  : la dimension critique du système (dans le cas d'un écoulement dans une conduite cylindrique ;  $x$  est le diamètre du tube (m)) ;
- $\mu$  : la viscosité dynamique ( $\text{g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

L'écoulement est dit laminaire lorsque le nombre de Reynolds est inférieur à 2000. Dans ce type de flamme la zone réactionnelle dépend du couplage entre les phénomènes de convection, de cinétique chimique et les processus de transfert moléculaire.

L'écoulement est dit turbulent si le nombre de Reynolds est supérieur à 2000. L'augmentation de la vitesse d'écoulement, et donc du nombre de Reynolds, génère des forces de friction sur les parois qui provoquent la formation de « turbulences ». Par conséquent dans une flamme de ce type le milieu réactionnel ne peut plus être considéré comme homogène.



### II.1.1.3 Théorie des flammes unidimensionnelles

Les flammes prémélangées, laminaires et unidimensionnelles sont généralement mises en oeuvre pour développer des mécanismes cinétiques détaillés car elles permettent de s'affranchir des phénomènes physiques (turbulence, effet de bords, diffusion...). Une théorie simplifiée des flammes unidimensionnelles a été préconisée par Hirschfelder [Hirschfelder et al., 1953]. Les variables macroscopiques fondamentales qui caractérisent une flamme unidimensionnelle interviennent dans les équations de conservation de la masse totale (Eq.II.4), des espèces chimiques (Eq.II.5) et de l'énergie (enthalpie) (Eq.II.6). Ces variables sont la température, les fractions molaires des différentes espèces le long de la zone réactionnelle et la vitesse de diffusion de ces espèces.

Ces équations de conservation peuvent s'écrire de la façon suivante :

- Conservation de la masse totale :

$$\frac{d(\rho \cdot v \cdot A)}{dz} = 0 \quad \text{Eq.II.4}$$

- Conservation de la fraction massique de chaque espèce chimique :

$$\rho \cdot v \cdot A \cdot \frac{dY_k}{dz} + \frac{d(\rho \cdot A \cdot V_k \cdot Y_k)}{dz} - A \cdot R_k \cdot M_k = 0 \quad \text{Eq.II.5}$$

k variant de 1 à k espèces

- Conservation de l'énergie :

$$\underbrace{\rho \cdot v \cdot A \cdot \frac{dT}{dz}}_{\text{Convection}} - \underbrace{\frac{1}{C_p} \frac{d}{dz} \left( \frac{dT}{dz} \cdot \lambda \cdot A \right)}_{\text{Conduction thermique}} + \underbrace{\frac{A}{C_p} \sum_{k=1}^K \rho \cdot Y_k \cdot V_k \cdot C_{pk} \frac{dT}{dz}}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{\frac{A}{C_p} \sum_{k=1}^K R_k \cdot H_k \cdot M_k}_{\text{Réactions chimiques}} = 0 \quad \text{Eq.II.6}$$

Ces équations sont complétées par l'équation d'état :

$$\rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T} \quad \text{Eq.II.7}$$

Les termes présents dans ces différentes équations sont :

- z : coordonnée spatiale (cm) ;
- $\rho = \rho(z)$  : la masse volumique du mélange gazeux à la position z ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) ;
- $v = v(z)$  : vitesse de l'écoulement gazeux ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;
- $A = A(z)$  : coefficient d'expansion latéral de la flamme ;
- $\rho \cdot v \cdot A$  : flux massique ( $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;
- $Y_k, M_k$  : fractions massique et molaire de l'espèce k ;
- $V_k$  : vitesse de diffusion de l'espèce k ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;
- $C_{pk}$  : capacité calorifique à pression constante de l'espèce k ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ;
- $H_k$  : enthalpie spécifique de l'espèce k ( $\text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;
- $R_k$  : vitesse globale d'évolution de l'espèce k ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;
- T, P : température (K) et pression (atm) ;
- $C_p$  : capacité calorifique à pression constante du mélange ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ;

- $\lambda$  : conductivité thermique du mélange ( $\text{g.cm.s}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ) ;
- $M$  : masse molaire moyenne du mélange ( $\text{g.mol}^{-1}$ ).

L'équation de conservation de l'énergie fait apparaître les termes de convection, de diffusion, de conduction thermique ainsi que les réactions chimiques. Cette équation devrait également prendre en compte un cinquième terme correspondant aux pertes de chaleur liées à la non-adiabaticité de la flamme. Ce terme étant très difficile à évaluer, on impose généralement, lors de la modélisation, le profil de température expérimental de la flamme comme donnée d'entrée afin de ne pas résoudre l'équation de conservation de l'énergie.

Pour appliquer cette théorie aux processus physico-chimiques se déroulant au sein d'une flamme stabilisée sur brûleur, certaines conditions doivent être remplies :

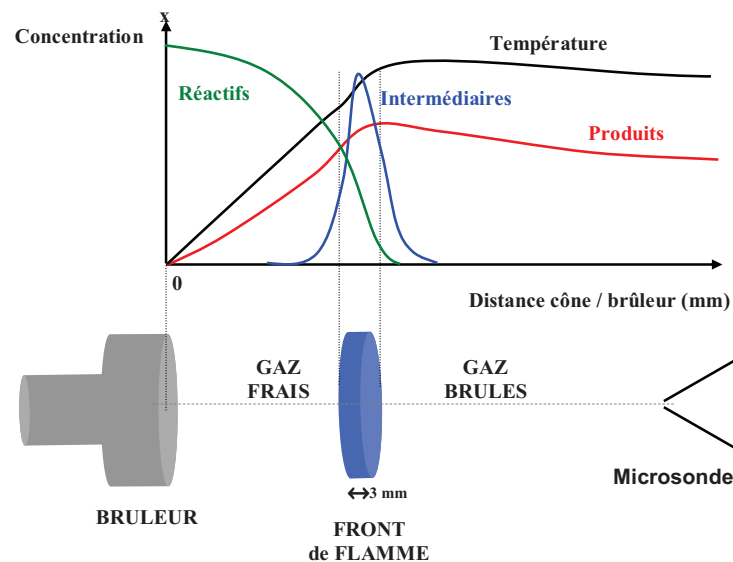
- la flamme doit être monodimensionnelle, c'est à dire que tous les paramètres macroscopiques qui permettent de la caractériser doivent varier uniquement suivant l'axe d'écoulement des gaz, perpendiculairement au brûleur. Il doit donc être possible de suivre les profils d'évolution des espèces chimiques et de la température uniquement suivant cet axe ;
- la pression doit être constante le long de la zone réactionnelle ;
- le régime d'écoulement gazeux doit être stationnaire, c'est-à-dire laminaire et permanent. Les grandeurs mesurées sont ainsi indépendantes du temps ;
- les pertes par radiation doivent être négligeables ;
- les effets dus à la viscosité doivent être négligeables ;
- la diffusion thermique inverse, due aux gradients de concentration, doit également être négligeable.

Ainsi une flamme plate (ou monodimensionnelle) stabilisée sur un brûleur présente trois zones spatiales distinctes :

- *une zone de gaz frais* dans laquelle les réactions de combustion sont initiées. Elle correspond à la zone comprise entre la surface du brûleur et le début de la zone lumineuse de la flamme. Cette zone a une épaisseur comprise entre 2 et 10 mm dans nos conditions expérimentales, selon la flamme étudiée. Les réactions s'y amorcent par la diffusion de la chaleur et des radicaux en provenance de la zone réactionnelle ;
- *une zone réactionnelle (ou front de flamme)* correspondant à la partie lumineuse visible de la flamme. L'épaisseur du front de flamme est d'environ 4-6 mm dans nos conditions expérimentales où les flammes sont stabilisées à 60 Torr. Le front d'une flamme d'hydrogène (nonensemencée en iode) n'est pas visible du fait de l'absence de radicaux halogénés ou carbonés ;
- et *une zone de gaz brûlés* qui est la région située en aval du front de flamme. Dans nos conditions, on peut considérer que les gaz brûlés sont localisés entre 6 et 16 mm au-dessus du brûleur.

La basse pression régnant dans l'enceinte de combustion permet de dilater le front de flamme et donc d'augmenter la résolution spatiale, condition adaptée aux méthodes analytiques mises en œuvre pour mesurer les profils d'évolution des espèces chimiques et de la température. Il existe trois profils caractéristiques dans les flammes unidimensionnelles (Figure II.1):

- le profil d'évolution typique des réactifs : celui-ci diminue lorsque l'on s'éloigne du brûleur mettant en évidence leur consommation par les différentes réactions mises en jeu ;
- le profil d'évolution caractéristique des produits : il augmente progressivement avant de tendre vers une valeur d'équilibre dans la zone des gaz brûlés ;
- le profil d'évolution des espèces intermédiaires : celles-ci sont produites dans la zone du front de flamme, puis rapidement consommées en fin de zone réactionnelle.



**Figure II.1 :** Structure et caractéristiques des flammes unidimensionnelles [Marschallek, 2006].

## II.1.2 Le dispositif expérimental

La partie expérimentale de ce travail a consisté en l'étude de flammes d'hydrogène  $H_2/O_2/Ar$  ensemencées en vapeur d'eau et en iode sous forme d'iodure d'hydrogène (HI).

L'iode n'a pas été injecté sous la forme moléculaire ( $I_2$ ) car les techniques disponibles pour générer ce composé sous forme gazeuse (tube à perméation ou vaporisation à partir d'un lit de paillettes d'iode solide), ne permettent pas à l'heure actuelle d'obtenir des débits stables dans la gamme nécessaire (environ 0,1 L/min).

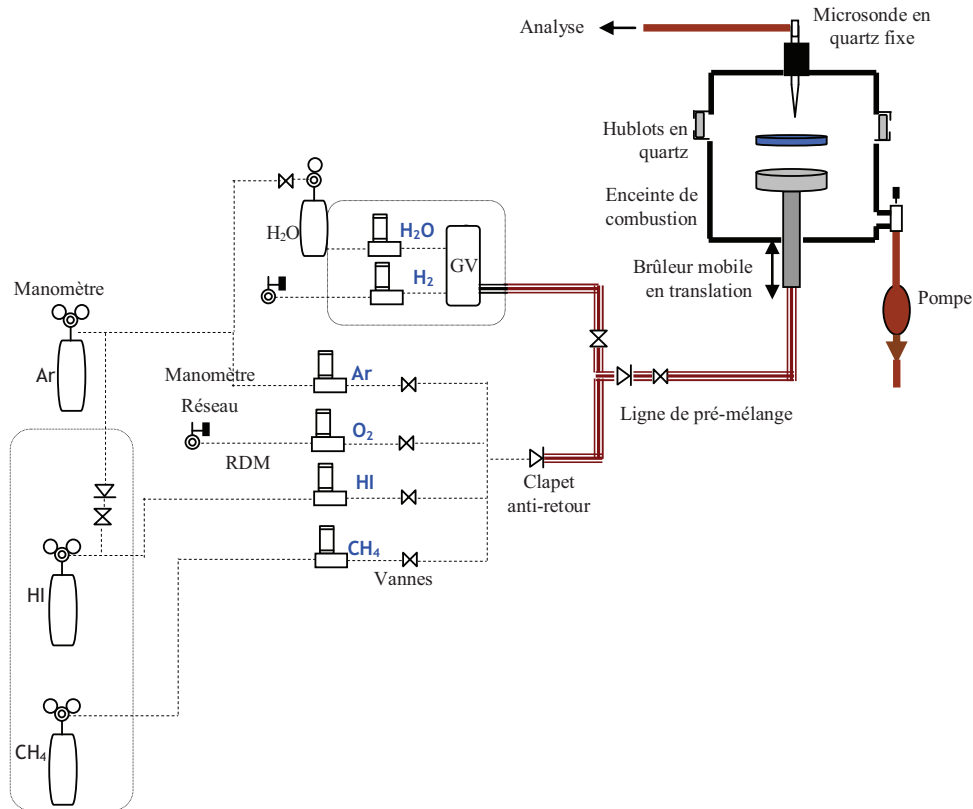
La technique de flamme plate mise en œuvre dans ce travail a déjà été utilisée pour étudier des espèces halogénées dont HCl,  $Cl_2$  et HF dans des flammes d'hydrogène [Vandooren et al., 1992 ; Richter et al., 1994]. Au laboratoire PC2A, des flammes  $CH_4/Air$

ensemencées en composés chlorés ( $\text{CH}_3\text{Cl}$  et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ont également été étudiées par Devynck [Devynck et al., 1998].

Le dispositif expérimental que nous avons développé pour l'étude de la structure de flammes prémélangées  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{HI}/\text{O}_2/\text{Ar}$ , stabilisées à basse pression, est présenté sur la (Figure II.2). Il comprend quatre parties principales :

- un système d'alimentation du brûleur en pré-mélange gazeux composé :
  - d'un générateur de vapeur (GV) chauffé à  $100^\circ\text{C}$  pour l'alimentation en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2$  (le dihydrogène étant utilisé comme gaz vecteur) ;
  - de régulateurs de débitmètres massiques (RDM) pour l'alimentation en HI,  $\text{O}_2$ , et Ar ;
  - de lignes de gaz calorifugées et thermostatées à  $150^\circ\text{C}$  pour alimenter en mélange  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{HI}/\text{O}_2/\text{Ar}$ .
- un brûleur à flamme plate ;
- une enceinte de combustion contenant le brûleur et connectée à un groupe de pompage permettant de travailler à basse pression ;
- un système de prélèvement d'échantillons gazeux (microsonde en quartz) couplé à un dispositif d'analyse des espèces chimiques.

La flamme est stabilisée sur un brûleur à flamme plate placé dans l'enceinte de combustion. Les espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel sont soit prélevées à l'aide d'une microsonde en quartz et analysées par Spectroscopie d'Absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) ou analysées in-situ par Fluorescence Induite par Laser (FIL), méthode non intrusive, également utilisée pour mesurer les profils de température dans le milieu réactionnel. Les techniques mises en œuvre ainsi que les protocoles d'analyse seront présentés dans les sections II.2 et II.3.



**Figure II.2 :** Présentation générale du dispositif expérimental d'analyse de structure de flamme.

### II.1.2.1 Le système d'alimentation en gaz

Le dispositif d'alimentation du brûleur en prémélange gazeux est constitué de bouteilles de H<sub>2</sub>, HI, O<sub>2</sub> et Ar, munies de filtres à particules (seuil de filtration 5 µm). Un évaporateur (Bronkhorst 2M Process 27302) thermostaté à 100°C est utilisé pour générer la vapeur d'eau, l'hydrogène servant de gaz porteur.

Les débits des gaz sont réglés à l'aide de Régulateurs de Débit Massique thermique, RDM (Bronkhorst). Des RDM "El-flow" sont utilisés pour O<sub>2</sub> et Ar, un "Low-ΔP-flow" (adapté pour travailler avec des gaz corrosifs) pour HI et un "Liqui-flow" pour H<sub>2</sub>O. Le Tableau II.1 présente les valeurs limites hautes des débits réglés avec les débitmètres utilisés. Les valeurs limites basses des débits réglés correspondant à 2% des limites hautes. La pureté des gaz utilisés est également reportée dans ce tableau.

Débitmètre	Limite haute du débit réglé (L/min)	Pureté gaz (%)
HI	$1,6 \cdot 10^{-1}$	99,900
H <sub>2</sub>	10	99,900
O <sub>2</sub>	2	99,900
Ar	5	99,999
H <sub>2</sub> O (vapeur)	$3 \cdot 10^{-3}$	

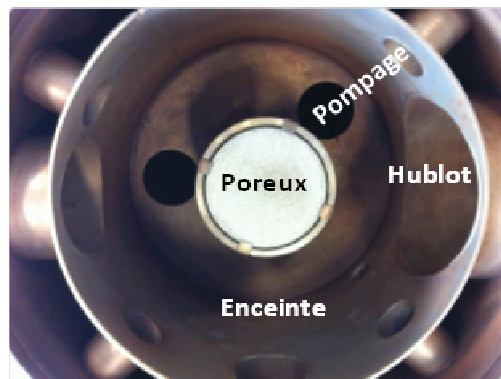
**Tableau II.1 :** Limites hautes des débits réglés par les RDM et pureté des gaz.

Le pré-mélange gazeux (combustible/comburant/diluant) se fait en aval des RDM dans une partie du réseau de distribution appelé mélangeur, avant d'être acheminé vers le brûleur. Le réseau d'alimentation est constitué de tubes en acier inoxydable (Inox) et en Téflon (Perfluoroalkoxy, PFA) afin de limiter les risques de corrosion dus à l'utilisation de HI. Les lignes de gaz sont également chauffées (entre 100 et 160°C) et calorifugées de la sortie des RDM jusqu'au brûleur pour éviter la condensation de la vapeur d'eau et la formation de dépôts iodés corrosifs. Des clapets anti-retour sont également placés sur chaque ligne du réseau d'alimentation pour éviter les remontées de HI.

Afin de limiter les problèmes liés à une dérive éventuelle des RDM, ces derniers sont régulièrement étalonnés à l'aide d'un compteur gaz calibré (Drycal) ou par une méthode de « détente » dans un volume étalon selon les caractéristiques propres à chacun des gaz utilisés (ANNEXE 1). Les conditions ambiantes de température et de pression étant fluctuantes, chaque étalonnage est corrigé afin de se rapporter aux conditions normales de température et de pression (760 Torr ; 273,15 K).

### II.1.2.2 Le brûleur à flamme plate et son enceinte

Le brûleur à flamme plate (Figure II.3) est constitué d'un disque poreux de 68 mm de diamètre et 15 mm d'épaisseur (en Inconel 600 ou Acier Inoxydable 316L) monté sur un tube cylindrique creux de 35 cm de longueur, en acier inoxydable. Les caractéristiques du brûleur permettent d'une part d'homogénéiser le mélange gazeux combustible/comburant/diluant, et d'autre part d'accrocher et de stabiliser la flamme dans l'enceinte de combustion. Les propriétés (pression, richesse, composition, débits, ...) des différentes flammes étudiées dans le cadre de ce travail seront présentées dans la section II.1.3.



**Figure II.3 :** Le brûleur à flamme plate dans son enceinte.

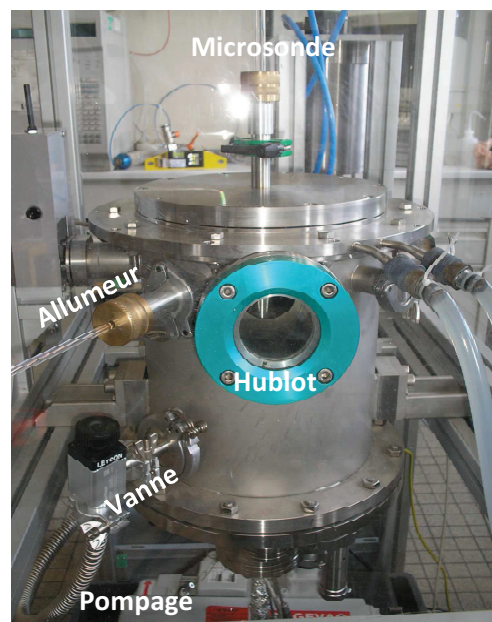
Le brûleur est mobile en translation selon un axe vertical. Sa position par rapport à l'extrémité de la microsonde de prélèvement ou de l'axe laser qui sont tous les deux fixes, est réglable avec une précision de  $\pm 10 \mu\text{m}$ . Cette précision est nécessaire à l'établissement des profils de concentration des espèces chimiques ainsi que des profils de température.

Le brûleur est placé dans une enceinte de combustion étanche (25 cm de diamètre et 40 cm de hauteur) qui permet de stabiliser les flammes à basse pression (Figure II.4)

La pression dans l'enceinte est régulée à l'aide d'une vanne progressive reliée à une pompe à palettes (SOGEVAC SV40B,  $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ). Cette dernière est équipée d'un lest d'air dimensionné pour limiter la condensation de la vapeur d'eau dans l'huile. Une jauge de pression capacitive (Pfeiffer, 0-1000 Torr) permet de contrôler la pression dans l'enceinte.

L'enceinte de forme cylindrique est constituée d'une double paroi qui permet un pompage homogène des gaz brûlés [Crunelle *et al.*, 1995 ; Marschallek, 2006]. Elle est munie de quatre hublots permettant de visualiser la flamme et de repérer la position du brûleur. Des orifices étanches placés sur la paroi de l'enceinte et de son couvercle permettent de fixer respectivement le dispositif d'allumage des flammes par décharge électrique, et la microsonde en quartz pour le prélèvement d'échantillons gazeux.

Afin de limiter les risques de formation de dépôts iodés corrosifs, l'enceinte est thermostatée à l'aide de cordons chauffants à une température de  $100^\circ\text{C}$ .



**Figure II.4 :** L'enceinte de combustion.

### II.1.2.3 Prélèvement et couplage avec des techniques d'analyse

Divers moyens d'analyse peuvent être couplés à un brûleur à flamme plate afin d'y déterminer la composition du milieu réactionnel ainsi que sa température :

- Le prélèvement par microsonde couplé à la chromatographie en phase gazeuse (CPG), pour l'analyse des espèces chimiques stables. La microsonde est reliée à une chambre de compression munie d'un piston permettant de concentrer l'échantillon préalablement à son injection dans le système d'analyse CPG. Les prélèvements

d'échantillons dans les différentes zones de la flamme sont alors effectués par détente [Gasnot, 1995 ; de Ferrieres, 2008] ;

- Le prélèvement par microsonde (reliée à une cellule gaz) couplé à la Spectrométrie d'Absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF), pour l'analyse des espèces chimiques stables. Fixée sur le couvercle de l'enceinte de combustion, la microsonde est directement reliée à une cellule gaz, connectée au dispositif IRTF. Les prélèvements d'échantillons dans les différentes zones de la flamme sont effectués par détente [de Ferrieres, 2008 ; Dao, 2010] ;
- Le prélèvement par Faisceau Moléculaire (via un cône) couplé à la Spectrométrie de Masse (FM-SM), pour l'analyse des espèces chimiques stables et réactives à courte durée de vie [Marschallek, 2006] ;
- Le sondage in-situ du milieu réactionnel par Fluorescence Induite par Laser (FIL), pour l'analyse des espèces chimiques stables et réactives à courte durée de vie ainsi que de la température [Gasnot, 1995 ; Pillier, 2003] ;
- L'insertion d'un thermocouple (platine rhodié 30% / platine rhodié 6%) recouvert d'oxydes (3% BeO/97% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour la mesure de la température [Wagner et al., 1960 ; Decottignies, 2000].

Les techniques d'analyses optiques IRTF et FIL, ont été utilisées dans cette étude car elles se sont révélées être les mieux adaptées pour l'analyse de la structure des flammes H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HI/O<sub>2</sub>/Ar (section II.2).

Dans le cas des analyses par IRTF, une microsonde en quartz est utilisée pour prélever les échantillons gazeux dans la flamme, selon l'axe vertical (axe d'écoulement des gaz). Directement en contact avec la flamme, elle est un élément déterminant pour la qualité et la représentativité de l'échantillonnage. Le quartz a été choisi pour sa faible conductivité thermique, son faible coefficient de dilatation et sa relative inertie chimique. Néanmoins, des problèmes de réactivité d'impuretés métalliques (notamment l'aluminium présent dans le quartz naturel) avec l'iodure d'hydrogène mis en évidence dans cette étude, nous ont amenés à utiliser un quartz synthétique de qualité supérieure (Suprasil®). Pour assurer un pompage efficace tout en perturbant le moins possible la flamme, la microsonde présente un profil effilé avec un orifice de l'ordre de 150 µm. La distance entre le volume échantillonné et l'orifice du dispositif de prélèvement est estimé à 3 fois le diamètre de l'orifice de la microsonde, soit environ 400 µm.

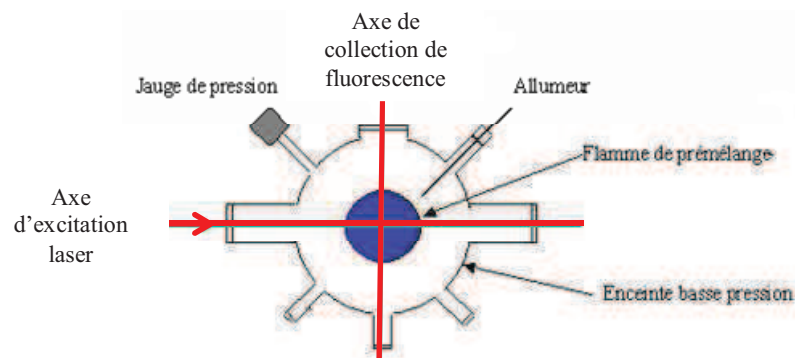
L'échantillonnage à l'aide d'une microsonde reste néanmoins une méthode intrusive susceptible de perturber la chimie, la température et l'hydrodynamisme du milieu sondé à la différence des techniques de diagnostic laser à priori non intrusives [Korobeinichev et al., 1985 ; Desgroux et al., 1994 ; Harbelieb et al., 2000]. Cependant, une géométrie optimale de la microsonde permet de limiter les perturbations induites et d'obtenir des résultats comparables à ceux obtenus avec des méthodes non intrusives [Seery, et al., 1989 ; Gasnot, 1995 ; de Ferrieres, 2008]. Le Tableau II.2 présente les caractéristiques géométriques de la microsonde utilisée dans cette étude.



Paramètre prélèvement	Valeur retenue
Diamètre tube microsonde	5,1 mm
Diamètre orifice microsonde	210 $\mu\text{m}$
Angle sommet microsonde	20 °

**Tableau II.2 :** Caractéristiques géométriques de la sonde de prélèvement.

Les quatre hublots (en quartz qualité optique UV Grade) qui équipent l'enceinte de combustion (Figure II.5), permettent de mettre en œuvre des méthodes de diagnostics lasers, et notamment la Fluorescence Induite par Laser (FIL).



**Figure II.5 :** Enceinte de combustion vue de dessus - Accès optiques [Pillier, 2006].

Quelle que soit la technique d'analyse mise en œuvre, le dispositif de translation du poreux (brûleur) est tel qu'il est possible d'établir les profils d'évolution des espèces et de la température sur une distance de 30 mm à partir de la surface du brûleur.

## II.1.2.4 Sécurité, environnement et maintenance

### II.1.2.4.1 Mise en sécurité du dispositif expérimental

L'utilisation de dihydrogène et d'iodure d'hydrogène a nécessité la prise en compte de règles de sécurité strictes. Ainsi, l'allumage et la stabilisation des flammes d'hydrogène nécessitent une procédure particulière. Pour ce faire, une flamme de méthane est d'abord stabilisée, puis le méthane est ensuite progressivement substitué par l'hydrogène.

L'ensemencement du milieu réactionnel en vapeur d'eau et en iodure d'hydrogène est réalisé une fois le méthane entièrement substitué par  $\text{H}_2$ . Des clapets anti-retour sont également placés sur chaque ligne du circuit d'alimentation en gaz pour sécuriser le réseau.

Les flammes d'hydrogène n'étant pas visibles à l'œil nu, deux dispositifs de détection de présence de flamme ont été installés afin de prévenir d'une extinction éventuelle de celle-ci. Le premier est un détecteur de rayonnement ultra-violet (UVTRON R2868 Hamamatsu C3704) placé devant un des hublots de l'enceinte de combustion. Le second dispositif de contrôle est une sonde de température de type K localisée dans l'enceinte de combustion et à

proximité de la paroi intérieure. La sonde permet de rendre compte de la baisse de température dans le cas d'une extinction de flamme. Les deux dispositifs sont asservis à des alarmes sonores et visuelles.

La salle laboratoire qui accueille le dispositif expérimental a également été sécurisée via l'installation d'une centrale gaz couplée à des capteurs spécifiques : un détecteur à photo-ionisation (PID RAE Guard FGM 1001, 0-100 ppm) pour la détection de HI et un explosimètre (OLDHAM II 3G EEx mA) pour la détection de H<sub>2</sub>. L'enceinte de combustion a été placée dans une chambre équipée d'un système d'aspiration et d'évacuation des gaz. L'extracteur permet de dépressuriser la chambre et de limiter les risques en cas de fuite éventuelle. L'extracteur est également connecté à l'armoire de stockage des bouteilles de HI pour la sécuriser.

#### **II.1.2.4.2 Maintenance de l'installation et traitement des effluents**

L'utilisation d'iodure d'hydrogène, composé fortement corrosif, nécessite le contrôle et la maintenance très régulière de l'ensemble du dispositif expérimental. Les premiers tests de stabilisation de flammes H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HI/O<sub>2</sub>/Ar ont clairement mis en évidence cette nécessité, ainsi que le besoin impératif d'adapter et d'optimiser l'installation afin de limiter la corrosion de toutes les pièces métalliques.

Les régulateurs de débits massiques, les lignes d'alimentation en gaz, de prélèvement et de refoulement, ainsi que les groupes de pompage sont les plus sensibles. Ils se corrodent et s'encrassent très rapidement, du fait de l'agressivité chimique du milieu par le biais de la formation de dépôts en condition humide. Cependant la régulation de température des lignes et du réacteur entre 100°C et 160°C, associée au nettoyage et au remplacement de nombreux éléments du réseau lorsque cela s'avère nécessaire, permettent de limiter la formation de ces dépôts. En fin de manipulation, les gaz résiduels susceptibles d'être encore présents dans les circuits d'alimentation et de prélèvement, sont évacués en faisant circuler en permanence un flux d'azote dans les lignes et la cellule gaz de l'IRTF.

Le système de translation du brûleur était composé initialement d'un soufflet en Inox 304 très fin (épaisseur de 150 µm). Malgré des nettoyages réguliers, ce soufflet a fini par se corroder et perdre son étanchéité. Il a été remplacé par un système équivalent mais dans un acier (316L) plus résistant aux agressions chimiques que l'alliage d'origine.

Les premiers essais de stabilisation de flamme réalisés avec un poreux en laiton, ont conduit à une dégradation significative et très rapide du brûleur (surface dégradée, changement de couleur, inhomogénéité de la porosité, pertes de charge entraînant la perte du caractère monodimensionnel de la flamme). La réactivité de HI avec le cuivre et l'aluminium présents dans le laiton explique la corrosion du poreux.

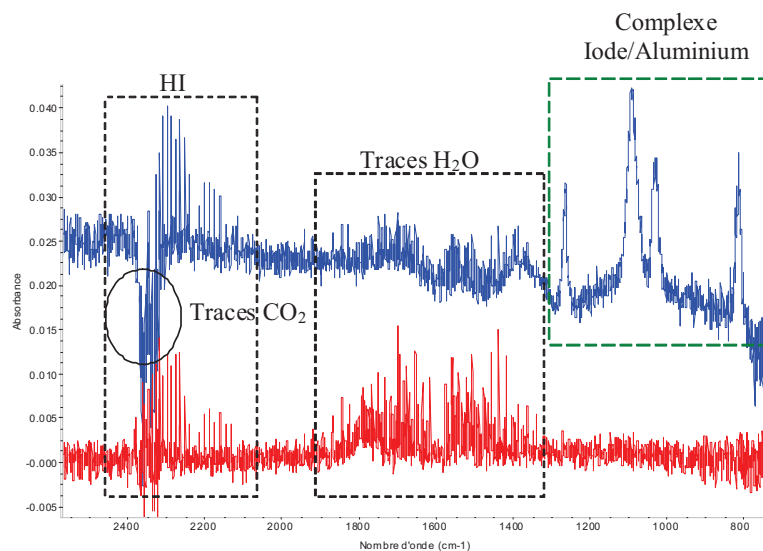
Le poreux en laiton a donc été remplacé par un poreux en Inox 316L qui semble mieux adapté au milieu corrosif étudié même si des poreux en Inconel 600 (acier inoxydable riche en nickel) ont également été testés. Cependant au-delà d'une certaine durée d'utilisation

(variable selon les conditions de stabilisation des flammes), des réactions catalytiques de l'iodure d'hydrogène avec la surface du poreux, ont également été mises en évidence. La durée de vie du poreux est donc limitée et cela nécessite un remplacement régulier.

En outre, le procédé de fabrication des poreux en acier inoxydable ne permet pas l'introduction d'un circuit de refroidissement (circulation d'eau) dans la masse du poreux, comme c'est le cas des systèmes classiques en laiton. Ce circuit de refroidissement a pour objectif de limiter l'échauffement du joint qui assure l'étanchéité entre le poreux et le cylindre support. Malgré l'utilisation de joints à haute tenue en température (joints Kalrez<sup>®</sup> résistant jusque 270°C) pour palier à l'absence de refroidissement des poreux en Inox, une perte d'étanchéité est assez rapidement observée au niveau du joint, nécessitant une maintenance régulière et son remplacement.

Pour ce qui est des effluents gazeux pompés en sortie de l'enceinte de combustion, des systèmes cryogéniques (pièges à azote liquide) et adsorbants (cartouche de zéolithes) ont été placés entre l'enceinte et la pompe à palettes pour piéger les composés iodés. Les effluents étant malgré tout très corrosifs, la pompe doit être vidangée très régulièrement.

Un autre aspect déjà mentionné précédemment et problématique pour l'analyse des flammes H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HI/O<sub>2</sub>/Ar concerne la réactivité de l'iode avec certains composés métalliques. En effet, les premières analyses par IRTF ont mis en évidence une forte réactivité entre l'iodure d'hydrogène et l'aluminium présent dans différentes parties du réacteur, le plus souvent à l'état de traces. C'est le cas notamment de la microsonde qui était initialement en quartz naturel. Son remplacement par une microsonde en Suprasil<sup>®</sup>, exempte d'aluminium, a permis de limiter ce problème (Figure II.6).



**Figure II.6 :** Mise en évidence de la réactivité entre l'iode et l'aluminium.

Comparaison des spectres d'absorption infrarouge obtenus avec et sans les éléments constitutifs de l'installation présentant des traces d'aluminium.

Spectre bleu : mélange HI (4%)/Ar, P=50 Torr, poreux en laiton et sonde en quartz naturel

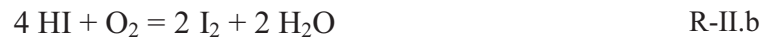
Spectre Rouge : mélange HI (2,85%)/Ar, P=50 Torr, poreux en Inox 316L et sonde en Suprasil®.

L'acidité du milieu réactionnel induit également une diminution progressive du taux de transmission des optiques de la cellule gaz de l'IRTF (ZnSe), entraînant une perte de sensibilité. Le même problème se pose au niveau des miroirs de la cellule qui, malgré leur revêtement en or, sont progressivement corrodés. La cellule gaz de l'IRTF ainsi que ses optiques doivent donc être régulièrement nettoyées, voire remplacées dans le cas des fenêtres. La régulation de température de l'enceinte de combustion permet d'éviter la formation de dépôts de composé iodés sur les hublots et donc de s'affranchir des pertes de signal lors des analyses par FIL.

Par conséquent une maintenance relativement lourde du système est nécessaire pour assurer son bon fonctionnement. Elle consiste notamment à démonter, changer et nettoyer régulièrement les éléments du dispositif affectés par les problèmes de tenue à la corrosion induits par la présence de composés iodés.

### **II.1.3 Paramètres et caractéristiques des flammes étudiées**

Les flammes étudiées dans ce travail sont des flammes H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Arensemencées en vapeur d'eau et iodure d'hydrogène. Les réactions d'oxydation de H<sub>2</sub> et HI sont les suivantes :



Dans ces conditions, nous pouvons exprimer le facteur de richesse  $\varphi$  par l'équation Eq.II.8:

$$\varphi = \frac{1}{2} \left( \frac{\text{X}_{\text{H}_2}}{\text{X}_{\text{O}_2}} \right)_{\text{expérience}} + \frac{1}{4} \left( \frac{\text{X}_{\text{HI}}}{\text{X}_{\text{O}_2}} \right)_{\text{expérience}} \quad \text{Eq.II.8}$$

Six paramètres permettent de caractériser les flammes H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HI/O<sub>2</sub>/Ar étudiées. Trois d'entre eux sont liés à la nécessité de générer un milieu réactionnel représentatif d'une situation accidentelle dans un REP :

- une fraction molaire de HI comprise entre 0,2 et 2% ;
- un rapport [H<sub>2</sub>O]/[H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>] compris entre 10 et 25% ;
- un facteur de richesse compris entre 1 et 2.

En effet les essais Phébus ont montré que la teneur initiale en iode dans la grappe d'essai est un élément déterminant dans les limitations cinétiques observées lors du transport des PF dans les circuits expérimentaux (simulant le circuit primaire). Ces limitations seraient à l'origine des quantités d'iode gazeux formées [Girault et al., 2006]. Les produits de fission sont transportés dans le circuit primaire dans une matrice d'hydrogène et de vapeur d'eau. La proportion relative des deux espèces chimiques est donc un facteur important dans le transport

de l'iode sous forme gaz. Le facteur de richesse influence la diffusion de l'iode (et des PF en général) dans la grappe de combustible et donc son relâchement [IRSN, CEA, 2006].

Les trois autres paramètres permettant de caractériser les flammes étudiées sont liés aux conditions expérimentales notamment en terme de stabilisation de flamme. C'est le cas du débit total des gaz qui doit être proche de 300 L.h<sup>-1</sup>, de la fraction molaire d'oxygène comprise entre 10 et 15% et de la pression de stabilisation comprise entre 40 et 80 Torr.

Les tests de stabilisation réalisés montrent que les flammes H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HI/O<sub>2</sub>/Ar sont stables et plates dans une large gamme des six paramètres d'étude. Cependant des instabilités sont observées de manière intempestive lorsque des débits de vapeur d'eau supérieurs à 0,52 L.min<sup>-1</sup> sont injectés dans le mélange réactionnel. Ces instabilités sont causées par des variations sensibles du débit de vapeur d'eau fourni par le générateur de vapeur, bien que ce dernier soit dimensionné pour fournir un débit maximal de 4 L.min<sup>-1</sup>. Le régulateur de type PID a dû être modifié afin de limiter ces variations brutales de débit. Avec le même objectif, la température de régulation du générateur de vapeur a été abaissée à 100°C.

A l'issue des premiers tests de stabilisation, huit conditions expérimentales de flamme couvrant l'ensemble de la gamme des six paramètres décrits précédemment ont été retenues. En considérant toutes les contraintes expérimentales liées à la présence de composés iodés et décrites dans la section II.1.2.4.2, le choix a été fait de ne retenir que quatre de ces huit conditions de flammes. Les critères de ce choix étaient (1) de limiter l'exposition de l'installation aux conditions fortement corrosives générées par l'ensemencement en iodure d'hydrogène, (2) liés au coût élevé du gaz et surtout (3) aux délais de livraison trop importants.

Les premiers spectres infrarouge d'échantillons gazeux prélevés en conditions de flamme ont montré que, dans la gamme d'ensemencement en HI initialement prévue (0,2 à 2%), nous étions à la limite de sensibilité de l'IRTF. Des tests complémentaires ont été réalisés afin d'améliorer la sensibilité de la méthode d'analyse. Les résultats de ces essais nous ont amenés à modifier la gamme d'ensemencement en HI en la fixant à 2,20-2,85% (au lieu de 0,2-2,0%).

Pour éviter une consommation excessive de HI liée à l'augmentation de sa teneur dans le mélange gazeux alimentant le brûleur, deux autres paramètres de flamme ont été modifiés. Ainsi, nous avons dû diminuer le débit total d'alimentation de 300 à 250 L.h<sup>-1</sup>, et également abaisser le facteur de richesse à 0,5 (initialement fixé entre 1 et 2). La modification de ces deux paramètres s'est traduit par une diminution des quantités de vapeur d'eau à injecter dans les flammes pour atteindre un rapport [H<sub>2</sub>O]/[H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>] de 25%. Avant de valider les nouvelles conditions opératoires, nous avons vérifié que la modification de ces paramètres ne remettait pas en cause la stabilité des flammes H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HI/O<sub>2</sub>/Ar. Les nouveaux paramètres d'étude des quatre flammes retenues sont rassemblés dans le Tableau 2.3.

N° flamme	Richesse	Pression	[H <sub>2</sub> O/(H <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> )]	HI		H <sub>2</sub>		O <sub>2</sub> (%)		H <sub>2</sub> O (%)		Ar (%)	
		(Torr)	(%)	(%)	(l/min)	(%)	(l/min)	(%)	(l/min)	(%)	(l/m)	(%)	(l/min)
(1)	0,5	60	0	0	0	15,00	0,63	15	0,63	0	0	70,00	2,92
(2)	0,5	60	0	2,85	0,12	13,58	0,57	15	0,63	0	0	68,58	2,86
(3)	0,5	60	0	2,2	0,09	13,90	0,58	15	0,63	0	0	68,90	2,87
(4)	0,5	60	25	2,85	0,12	13,58	0,57	15	0,63	4,53	0,19	65,05	2,67

**Tableau II.3 :** Caractéristiques des flammes étudiées dans ce travail.

La flamme-1 est une flamme d'hydrogène non ensemencée, ni en vapeur d'eau, ni en iode d'hydrogène, et elle constitue notre flamme de référence.

Deux pourcentages différents de HI sont introduits dans les flammes-2 et -3 afin d'étudier l'effet de la teneur en iode dans le milieu réactionnel. La limite basse de 2,20% de HI a été fixée par rapport à la sensibilité de l'IRTF. La limite haute de 2,85% de HI a été fixée par des conditions techniques puisque cette valeur correspond au débit maximal accessible par le régulateur de débit de HI.

La vapeur d'eau est introduite dans la flamme-4 avec un rapport de débit volumique [H<sub>2</sub>O]/[H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>] égal à 25% afin d'étudier l'effet de l'ajout de l'eau dans le pré-mélange gazeux par comparaison avec la flamme-2.

## II.2 Méthodes d'analyse quantitative des espèces chimiques

Dans le système {I, O, H} étudié, outre les espèces chimiques constituant le pré-mélange gazeux initial (H<sub>2</sub>, HI, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, Ar), d'autres espèces chimiques moléculaires (I<sub>2</sub>, HOI...) et réactives (I, IO, OH, H, O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>...) sont susceptibles d'être présentes et analysées. Bien que le nombre d'espèces chimiques susceptibles d'être présentes dans les flammes étudiées soit faible en comparaison avec des flammes de combustibles hydrocarbonés, aucune technique d'analyse ne permet seule d'accéder à l'analyse de ces espèces. Par conséquent une première partie de ce travail a consisté à vérifier la faisabilité de mise en œuvre de techniques d'analyse classiques pour l'étude des flammes H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HI/O<sub>2</sub>/Ar.

Après différents essais de faisabilité, le couplage microsonde de prélèvement – analyse par chromatographie en phase gaz (CPG), et la spectrométrie de masse couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire n'ont pas été retenues.

En effet concernant la chromatographie en phase gaz, aucune colonne chromatographique n'est capable de séparer les espèces chimiques présentes dans nos échantillons (notamment HI, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> et Ar). De plus, quelques études de la littérature mentionnent un risque important de réactivité des composés iodés (et d'une manière plus générale des composés halogénés) dans différentes parties du système d'analyse chromatographique [Fernandez et al., 1984 ; Gringer et al., 2009]. D'autre part l'analyse des échantillons par CPG nécessite qu'ils soient préconcentrés. Pour se faire, l'échantillon doit

être prélevé par détente via la microsonde dans une enceinte cylindrique en Inox puis comprimé à l'aide d'un piston (vérin hydraulique). La présence de quantités d'eau importantes dans nos échantillons nécessite de chauffer fortement (près de 100°C) l'enceinte de prélèvement afin d'éviter la condensation des vapeurs. Des tests de répétabilité du taux de compression des échantillons réalisés, ont mis en évidence des problèmes de déplacement du piston le long des parois de l'enceinte de prélèvement à chaud (dégradation du joint d'étanchéité et frottements métal-métal).

Enfin en ce qui concerne la mise en œuvre de la technique FM-SM, même si cette approche présente l'avantage d'accéder à la mesure d'un large panel d'espèces chimiques, le risque de dégradation du dispositif, du fait du caractère particulièrement corrosif du milieu réactionnel lié à la présence d'iode, nous a incité à ne pas la mettre en œuvre.

Pour ces différentes raisons, les méthodes d'analyses optiques IRTF et FIL, disponibles au laboratoire PC2A, se sont révélées être les mieux adaptées pour l'analyse de la structure des flammes  $H_2/H_2O/HI/O_2/Ar$ . Afin de mettre en œuvre le dispositif d'analyse et plus particulièrement pour la mesure des composés iodés dans le milieu réactionnel, un état de l'art des données relatives à la mesure de ces composés par différentes méthodes de diagnostics optiques a été réalisé.

## ***II.2.1 Etat de l'art sur l'analyse de composés iodés par des méthodes de diagnostics optiques***

Peu de données existent dans la littérature sur l'analyse quantitative des espèces iodées telles que HI,  $I_2$ , IO, I, et HOI par des méthodes de diagnostics optiques. La grande majorité des travaux, réalisés à des fins fondamentales, a principalement porté sur la détermination de leurs spectres rovibroniques afin d'en étudier leur structure. Bien que quelques mesures quantitatives de ces espèces chimiques aient été relevées dans la littérature, ces dernières ont cependant été réalisées dans des conditions de température et de pression très différentes de nos conditions expérimentales. Les informations recueillies dans la littérature sont donc susceptibles d'être utiles pour le choix et l'ajustement des longueurs d'onde d'excitation, de collection et d'absorption de ces espèces. Les techniques associées et les travaux les plus représentatifs répertoriés dans la littérature sur la mesure de composés iodés sont reportés dans le Tableau II.4. Seuls les travaux qui ont porté sur la mesure de HI (seule espèce iodée mesurée dans le cadre de ce travail) sont exposés dans les paragraphes suivants. L'étude détaillée relative aux espèces  $I_2$ , IO, I, et HOI est présentée en annexe 2. De plus, un bref rappel sur la spectroscopie et la nomenclature des transitions "rovibroniques" est exposé dans la partie II.2.3.1.

Espèces	Auteur	Technique	Excitation/Absorption	Collection	Type (quantitative/structurale)	
HI	D. Doizi et al., 2009	FTIR	4200-5800 cm <sup>-1</sup>		quantitative	
	J. M Hartmann et al., 2009	FTIR	4200-5800 cm <sup>-1</sup>		quantitative	
	N.R Lerner et al., 1973	Absorption UV	$\Sigma-\Pi$ 360 nm		structurale	
I <sub>2</sub>	E. Cecil et al., 2005	LIF	B-X 514 nm	B-X (43,0)	quantitative	
	H. Knockel., 2004	Structure rovibronique B-X				structurale
	D. Doizi et al., 2009	Absorption UV-Visible	880-280 nm		quantitatif	
	S. Reinhardt et al., 2006	Emission laser	B-X 532 nm	B-X 585-565 nm	structurale	
	S. Gerstenkorn et al., 1978	Spectrométrie d'absorption	900-500 nm		structurale	
	H. Kato et al., 2000	Spectrométrie d'absorption	667-526 nm		structurale	
IO	G. Inoue et al., 1983	LIF	A-X (v'=0-4, v''=0-3) 440-470 nm	A-X (2, 0) 444,9 nm	quantitative	
	T. J. Dillon et al., 2008	LIF	A- X R1(0,2) 445 nm	490 nm	quantitative	
	R. A. Durie et al., 1958-60	Spectrométrie de fluorescence	426-466 nm	A- X (v'=0-4, v''=0) 630-410 nm	structurale	
	W.J Bloss et al., 2002	LIF	A-X(2,0) 445 nm	A-X(2,0) 446-444 nm	quantitative	
	T.J Gravestock et al., 2009	LIF	A-X (v'=0,2, v''=0) 466, 445 nm	A-X (v'=0,2) 445-650 nm	structurale	
	Newman et al., 1998	Spectrométrie d'absorption	A-X (v'=0,2, v''=0) 467-444 nm		structurale	
I	K. Lorenz et al., 1979	LIF	5p46s2P3/2 - 5p5 2P1/2 206,2 nm	5p5 2P3/2-5p46s2P3/2 178,3 nm	quantitative	
HOI	I. Barnes et al., 1992	IRTF	3620-1070 cm <sup>-1</sup>		structurale	
	J.J Klaassen et al., 1996	FTIR (émission)		v=3/ $\Delta$ v= -1 et $\Delta$ v= -2 3680-3330 cm <sup>-1</sup>	structurale	
	R.A Loomis et al., 1996.	FTIR (émission)	193 nm	v=3/ $\Delta$ v= -1 et $\Delta$ v= -2 3680-3330 cm <sup>-1</sup>	structurale	

**Tableau II.4 :** Tableau récapitulatif des principaux travaux et techniques d'analyse portant sur la détection des espèces iodées (HI, I<sub>2</sub>, IO, I) répertoriés dans la littérature.

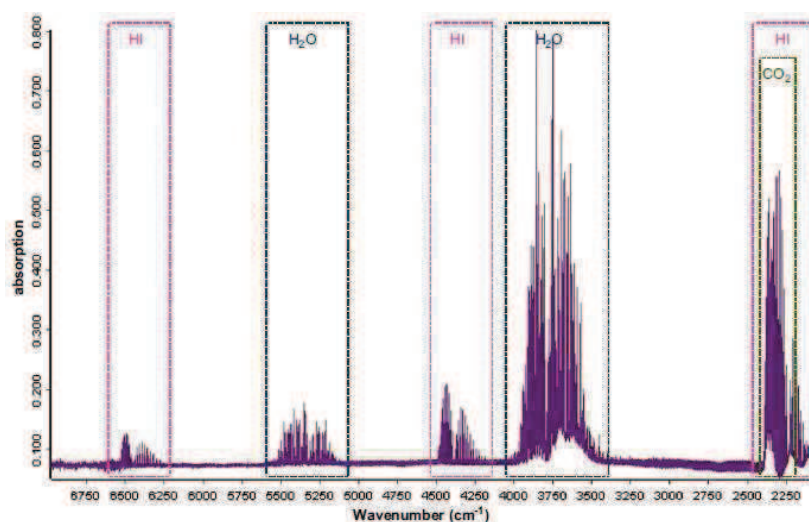
### II.2.1.1 Analyse de l'iodure d'hydrogène HI

L'iodure d'hydrogène est la seule espèce iodée qui a été mesurée dans le cadre de ce travail. Les travaux de la littérature sur lesquelles nous nous sommes basés pour mettre en œuvre la mesure de cette espèce dans notre milieu réactionnel sont détaillés dans cette section.

Dans la littérature, trois études significatives ont porté sur la détection et la mesure de HI exclusivement par spectrométrie IRTF.

L'iodure d'hydrogène a été mesuré en phase gaz par IRTF par Doizi [Doizi et al.2009] lors de l'étude de l'équilibre liquide/vapeur d'un mélange ternaire HI-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. L'acquisition des spectres de HI et de H<sub>2</sub>O a été réalisée en phase gaz dans une gamme spectrale comprise entre 2000 et 7000 cm<sup>-1</sup> (1,4-5,0  $\mu$ m). Les mesures quantitatives de HI ont été réalisées dans la gamme spectrale 4200-5800 cm<sup>-1</sup> (bande vibrationnelle (2,0)). La Figure II.7 présente un exemple de spectre d'absorption infrarouge expérimental. Le trajet optique est de 25 cm (longueur de la cellule de mesure) et la résolution spectrale est de 0,4 cm<sup>-1</sup>. La pression dans la cellule gaz est de 650 mbar et la température variable entre 20 et 140°C.





**Figure II.7** : Spectre d'absorption Infra Rouge de HI et H<sub>2</sub>O dans la gamme 2000-7000 cm<sup>-1</sup>  
[Doizi *et al.*, 2009].

Différents mélanges ternaires, avec des quantités de HI comprises entre de  $2,0 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> ( $4,5 \cdot 10^3$  ppm) et  $6,6 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> ont été analysés en phase gaz par IRTF. La détermination des concentrations de HI a été réalisée à l'aide de la base de données spectroscopiques HITRAN (High-Resolution Transmission Molecular Absorption Database) qui regroupe les valeurs des coefficients d'absorption de HI [Rothman *et al.*, 2005]. Les auteurs estiment la précision des mesures à  $\pm 15\%$ . Au vu de ces résultats, et même si la pression d'analyse de nos échantillons gazeux est près de dix fois inférieure à celle utilisée par les auteurs, le fait d'ensemencer notre milieu réactionnel avec 2,85% de HI permet sa mesure dans nos conditions expérimentales.

Hartmann [Hartmann *et al.* 2009] a également enregistré des spectres de HI par IRTF lors de l'étude de l'équilibre liquide/vapeur du mélange ternaire HI-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O dans la même gamme spectrale que celle de Doizi [Doizi *et al.* 2009]. La longueur de la cellule est de 4,4 cm (trajet optique). Le domaine de pression étudié est compris entre 1 et 24 bars. La température dans la cellule de mesure varie entre 130 et 260°C. Des quantités de HI de l'ordre de  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> ( $2,2 \cdot 10^4$  ppm), du même ordre de grandeur que celle présente dans notre milieu réactionnel (environ  $2 \cdot 10^4$  ppm), ont pu être mesurées.

Enfin, une autre étude mentionne la détection de HI, non plus dans l'infrarouge mais dans l'ultra-violet. Ainsi, des spectres d'absorption de HI, utilisé comme inhibiteur dans des flammes de diffusion propane/air, ont été mesurés dans l'UV lointain (transition  $\Sigma$ - $\Pi$ ) par Lerner [Lerner *et al.* 1973]. Une lampe deutérium a été utilisée comme source pour l'absorption à 360 nm.

Suite à l'étude bibliographique réalisée, on constate que l'iodure d'hydrogène a principalement été analysé par IRTF entre 2000-7000 cm<sup>-1</sup>. Des quantités de l'ordre de  $2,2 \cdot 10^4$  ppm ont pu être mesurées dans des cellules IRTF de chemin optique compris entre 4,4 et 25 cm de long, avec une résolution spectrale de près de 0,4 cm<sup>-1</sup>.

### II.2.1.2 Synthèse des travaux sur I<sub>2</sub>, IO, HOI et I

Une étude bibliographique a également été réalisée sur les autres espèces iodées telles que I<sub>2</sub>, IO et HOI, espèces que nous n'avons pas pu analyser dans le cadre de ce travail. Cette étude est détaillée dans l'ANNEXE 2.

Dans la littérature, les différentes études de I<sub>2</sub> par méthodes optiques montrent que le diiode a principalement été mesuré par spectroscopie d'absorption entre 280 et 880 nm (UV-Visible et proche Infrarouge). Une absorption maximale est observée entre 480 et 530 nm. Des quantités de l'ordre de 10 ppm ont été analysées. Le diiode a également été analysé par FIL entre 431 et 596 nm (transitions rovibroniques appartenant aux systèmes électroniques B-X et A-X).

Des spectres d'absorption et d'émission laser de IO ont pu être analysés dans les différentes études répertoriées, y compris en conditions de flamme. Les mesures ont porté sur le système électronique A-X de IO dans la gamme spectrale comprise entre 410 et 470 nm. Des limites de détection de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-3}$  à 3,7 ppt ont pu être atteintes. Au vu des données de la littérature, il semble plus judicieux de sonder la bande A-X(2,0) pour la mesure du radical IO du fait de sa résolution. De plus, le spectre d'excitation de la bande A-X(2,0) est disponible dans la littérature avec les raies rotationnelles indexées [Bloss *et al.*, 2002]. Des précautions doivent cependant être prises afin de limiter les erreurs qui pourraient découler de la prédissociation du niveau excité. La collection du signal de fluorescence peut se faire sur la bande (2,1) entre 458,5 et 460 nm ou en collectant en large bande entre 500 et 600 nm (bandes ( $\nu'=2$ ,  $\nu''=4-9$ )) comme recommandé par Gravestock [Gravestock *et al.* 2009] et Bloss [Bloss *et al.* 2002]. Les mesures s'effectuant dans le visible, l'émission propre de la flamme doit être contrôlée et prise en compte si nécessaire.

Comme dans le cas de HI, l'espèce HOI a principalement été détectée par spectroscopie IRTF entre 1000 et 3800 cm<sup>-1</sup>. Des spectres ont été mesurés avec une résolution de 0,03 à 1 cm<sup>-1</sup> dans des cellules gaz présentant des chemins optiques proches de 500 m.

Une seule étude significative a été répertoriée dans la littérature sur la mesure de l'iode atomique en phase gazeuse. Il s'agit des travaux de Lorenz [Lorenz *et al.*, 1979] qui a détecté l'atome I par FIL à l'état excité à 178,3 nm.

### **II.2.2 Mise en œuvre de la Spectroscopie d'Absorption InfraRouge à Transformée de Fourier pour l'analyse de l'eau et de l'iodure d'hydrogène**

La spectroscopie d'absorption infraRouge à transformée de Fourier a été couplée au dispositif expérimental d'analyse de flammes via une cellule gaz reliée à la microsonde de prélèvement en Suprasil<sup>®</sup>. Elle a été utilisée pour accéder à la mesure simultanée de deux espèces chimiques stables, HI et H<sub>2</sub>O.

### II.2.2.1 Principe de la spectroscopie d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier

Dans une molécule, deux atomes situés aux extrémités d'une liaison chimique sont animés par un mouvement de vibration l'un par rapport à l'autre. Lorsque ces atomes sont différents et que leur liaison est asymétrique, si la molécule est traversée par un faisceau lumineux monochromatique dont la fréquence est la même que la fréquence de vibration de la liaison, une partie des photons de la source lumineuse est absorbée par la molécule. C'est sur ce principe que repose la spectroscopie d'absorption infrarouge. Elle met en jeu des transitions vibrationnelles et rotationnelles. L'énergie des photons est cependant trop faible pour entraîner une transition de la molécule entre deux niveaux d'énergie électroniques. Les fréquences absorbées sont spécifiques à la molécule, à ses liaisons ainsi qu'à ses groupements fonctionnels ; elles constituent donc son « empreinte digitale ». Une analyse qualitative d'un mélange gazeux peut donc être réalisée à l'aide de cette méthode. Un dosage quantitatif des espèces chimiques présentes dans l'échantillon peut également être réalisé, le plus souvent grâce à des mélanges étalons. Il existe deux types de spectromètres infrarouges :

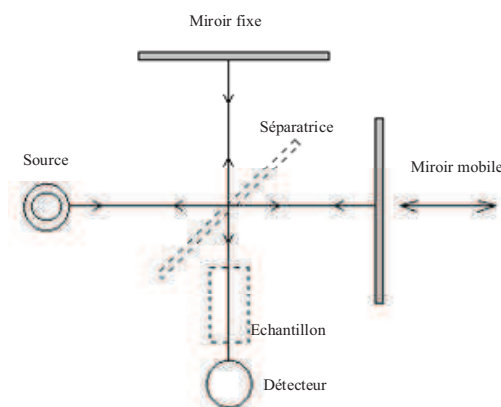
- le spectromètre infrarouge à balayage (composé d'une source IR, d'une cellule d'échantillonnage, d'un monochromateur et d'un détecteur) ;
- et le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (composé d'une source IR, d'un interféromètre de Michelson, d'une cellule d'échantillonnage et d'un détecteur).

Pour les deux types de spectromètres, les sources (Global ou Filament de Nernst) et les détecteurs (souvent pyroélectriques) peuvent être les mêmes. La spectrométrie IR à balayage est relativement ancienne. Elle nécessite un temps d'acquisition de spectre important (balayage des longueurs d'onde par le monochromateur) et elle est maintenant relativement peu utilisée. Les analyses dans le domaine de l'infrarouge sont désormais le plus souvent effectuées au moyen d'un Spectromètre d'Absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) qui permet l'acquisition rapide d'un spectre (modulation de la longueur d'onde du faisceau IR à l'aide de l'interféromètre de Michelson) tout en bénéficiant d'une très bonne résolution spectrale.

L'analyse de la structure des flammes  $H_2/H_2O/HI/O_2/Ar$ , et plus particulièrement la mesure quantitative de l'iodure d'hydrogène et de la vapeur d'eau, ont donc été réalisées par Spectrométrie d'Absorption Infrarouge à Transformée de Fourier dont le principe de fonctionnement est présenté dans les paragraphes suivants.

Le faisceau polychromatique généré par la source infrarouge est dirigé vers un interféromètre de Michelson (Figure II.8) qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, la moitié du faisceau arrivant sur la séparatrice est dirigée sur un miroir fixe, l'autre partie du faisceau passe à travers la séparatrice et est dirigée sur un miroir mobile. La recombinaison de ces deux parties du faisceau sur la séparatrice après réflexion sur les deux miroirs crée des interférences constructives ou destructives et permet de moduler les longueurs d'onde du faisceau en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau ainsi modulé est alors renvoyé vers

l'échantillon susceptible d'absorber certaines longueurs d'onde. Une fois l'échantillon traversé, le rayonnement arrive sur un détecteur qui le transforme en signal électrique et l'enregistre sous la forme d'un interférogramme. Un spectre est enfin produit à partir de cet interférogramme par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.



**Figure II.8 :** Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier.

Outre le spectre caractéristique d'une espèce chimique  $i$  présente dans l'échantillon étudié, l'analyse par IRTF permet de mesurer (à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée) son absorbance  $A_{\lambda,i}$ , absorbance qui est une fonction du rapport de l'intensité  $I_0$  du faisceau, mesurée en absence d'échantillon, sur l'intensité  $I$  du même faisceau, mesurée en présence de l'échantillon dans la cellule de mesure [Dalibert et Servanta, 2000]. L'absorbance est liée à ces deux intensités et à la concentration molaire  $C_i$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) de l'espèce chimique absorbante par la loi de Beer-Lambert:

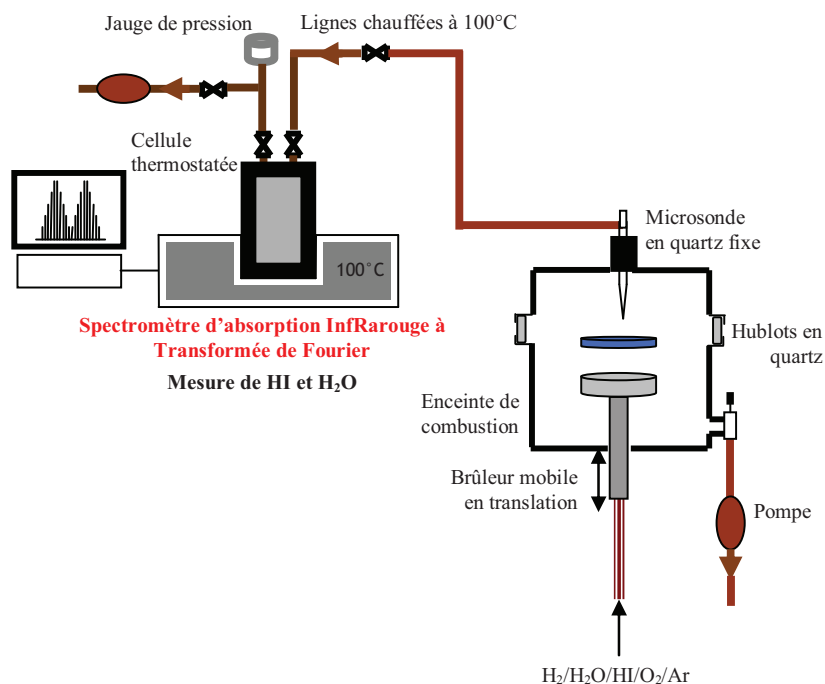
$$A_{\lambda,i} = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon_{\lambda,i} \cdot l \cdot c_i \quad \text{Eq.II.9}$$

Avec :

- $\epsilon$  : le coefficient d'extinction molaire de l'espèce  $i$  ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) à la longueur d'onde  $\lambda$  ;
- $l$  : la longueur du trajet optique (cm) dans la cellule de mesure.

### II.2.2.2 Dispositif d'analyse de HI et H<sub>2</sub>O par IRTF

Le schéma général du dispositif optique pour l'analyse des espèces chimiques par IRTF est présenté sur la Figure II.9. Un spectromètre IRTF (NEXUS THERMO-OPTEK,  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) est connecté au dispositif expérimental. Ses principales caractéristiques techniques sont une source Globar IR  $9600\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ , une séparatrice Ge/Kbr  $7400\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ , un détecteur DTGS  $12500\text{-}350\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution optimale de  $0,1\text{ cm}^{-1}$ . Il est piloté à l'aide du logiciel OMNIC 32.



**Figure II.9 :** Schéma du dispositif expérimental d'analyse des gaz par spectroscopie IRTF.

Le spectromètre infrarouge est couplé à une cellule gaz d'un volume de 2 L. Cette dernière est composée d'un tube en inox, fermé à ses extrémités par deux miroirs concaves se caractérisant par un revêtement en or et une réflectivité dans l'IR supérieure à 90%. Les deux miroirs permettent d'effectuer des mesures d'absorption multi-passage et de disposer d'un trajet optique de 10 m. Un des deux miroirs est équipé de deux fenêtres en ZnSe pour permettre au faisceau IR d'entrer et de sortir de la cellule.

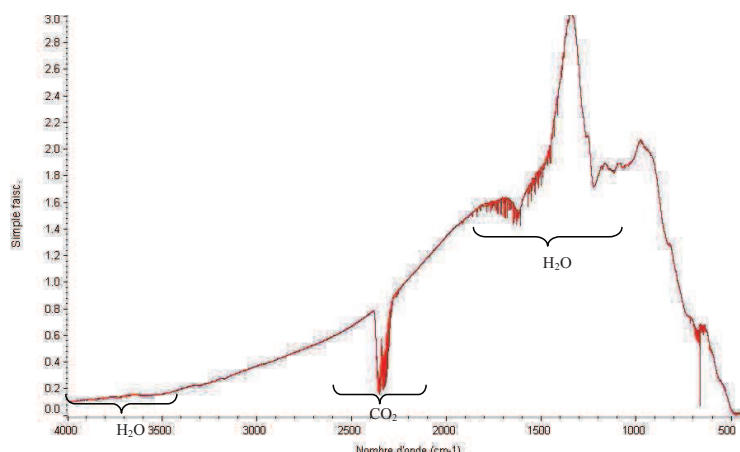
La cellule est connectée à la microsonde de prélèvement fixée sur l'enceinte de combustion ainsi qu'à une pompe à vide (SOGEVAC SV25 10902) par le biais de deux vannes d'entrée/sortie progressives situées sur sa partie supérieure. L'échantillon gazeux, prélevé dans la flamme à l'aide de la microsonde, est acheminé par pompage vers la cellule gaz pour être analysé. Les deux vannes d'entrée/sortie permettent de réguler précisément la pression à l'intérieur de la cellule gaz de manière à ajuster la sensibilité, ou pour y faire le vide. La pression dans la cellule gaz est mesurée à l'aide d'une jauge de pression capacitive (BALZERS ACR 261 0-1000 Torr).

La cellule gaz, ainsi que la ligne de prélèvement reliée à la microsonde, sont chauffées et régulées à 100°C afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau contenue dans les échantillons gazeux.

### II.2.2.3 Méthode et paramètres d'analyse des espèces HI et H<sub>2</sub>O par IRTF

Les espèces HI et H<sub>2</sub>O sont les seules espèces moléculaires accessibles par spectrométrie d'absorption infrarouge dans nos conditions expérimentales. Malheureusement, HOI n'a pas été détecté par IRTF dans nos conditions expérimentales. Cela peut s'expliquer soit par la limite de détection de l'IRTF (faible concentration, pression dans la cellule ou chemin optique insuffisants), soit par une réactivité importante (ou instabilité) de HOI dans nos conditions expérimentales au regard des données recueillies dans la littérature [Barnes *et al.*, 1992 ; Klaassen *et al.*, 1996 ; Loomis *et al.*, 1996].

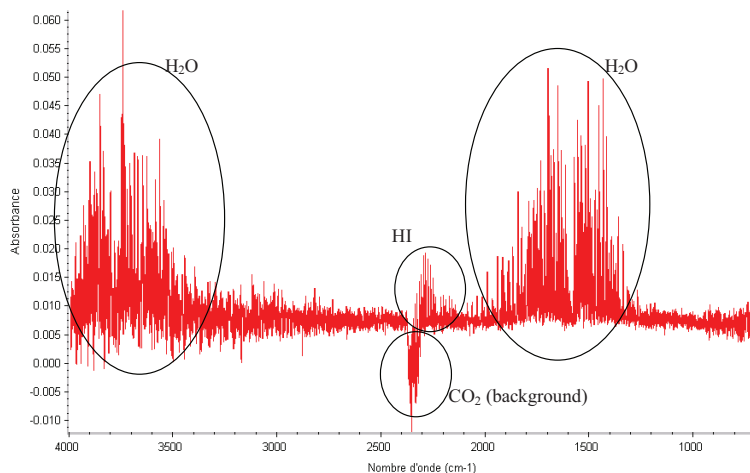
L'acquisition du spectre IR d'un échantillon gazeux nécessite l'obtention au préalable d'un spectre de référence appelé « background ». Celui-ci est mesuré dans la cellule, sur un gaz neutre n'absorbant pas dans l'infrarouge et avec une pression identique à celle utilisée lors de l'analyse de l'échantillon gazeux prélevé dans la flamme. Le même « background » est utilisé pour plusieurs analyses consécutives et une purge de la cellule est effectuée entre chaque prélèvement. Un exemple de background obtenu sur l'azote moléculaire est présenté sur la Figure II.10.



**Figure II.10 :** Exemple de background obtenu avec 50 Torr de N<sub>2</sub> dans la cellule gaz.

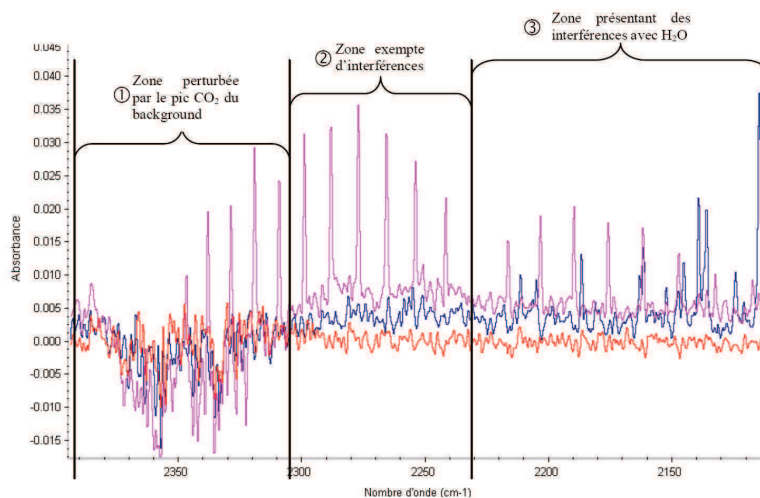
Le background présente trois bandes spécifiques des espèces chimiques H<sub>2</sub>O (3900-3560 cm<sup>-1</sup> ; 1995-1355 cm<sup>-1</sup>) et CO<sub>2</sub> (2390-2242 cm<sup>-1</sup>) présentes dans l'air de la pièce et en résiduel dans la cellule gaz. Selon la qualité de la purge et du vide de la cellule gaz avant analyse, le background présentera plus ou moins d'interférences vis-à-vis de ces espèces.

Les spectres de HI et H<sub>2</sub>O mesurés par [Doizi *et al.*, 2009] et [Hartmann *et al.*, 2009] ont été reproduits dans la gamme spectrale 400-4000 cm<sup>-1</sup> (limite spectrale de notre détecteur IRTF). Un exemple de spectre enregistré sur un prélèvement effectué dans la flamme-2 (H<sub>2</sub>/HI/O<sub>2</sub>/Ar) stabilisée à 60 Torr est présenté sur la Figure II.11.



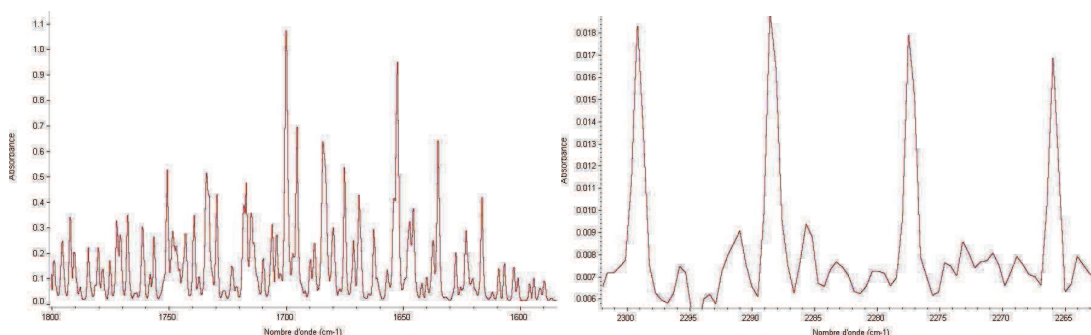
**Figure II.11 :** spectre IRTF d'un échantillon gazeux prélevé dans la flamme-2 ( $\text{H}_2/2,85\%\text{HI}/\text{O}_2/\text{Ar}$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60\text{Torr}$ ).

Chaque molécule se caractérise par un spectre d'absorption infrarouge qui lui est propre. Cependant lors de l'analyse d'un mélange gazeux les spectres infrarouges des molécules peuvent interférer. Pour quantifier HI et  $\text{H}_2\text{O}$ , une zone spectrale libre de toute interférence doit donc être définie pour chacune de ces deux espèces.



**Figure II.12 :** Zone du spectre de HI ( $2120\text{-}2390\text{ cm}^{-1}$ ) présentant des interférences avec  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (spectre rose : mélange  $2\%\text{HI}/\text{Ar}$ , spectre bleu : mélange  $2\%\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ , spectre rouge :  $100\%\text{ Ar}$ ) ; pression dans la cellule  $P_{\text{cell}}= 100\text{ Torr}$ .

En analysant les spectres reportés (Figure II.12), on constate que le spectre de HI présente des interférences avec l'eau entre  $2120$  et  $2230\text{ cm}^{-1}$ , et avec  $\text{CO}_2$  entre  $2310$  et  $2390\text{ cm}^{-1}$ . Comme mentionné précédemment, l'interférence avec  $\text{CO}_2$  est liée à la présence de ce composé de manière résiduelle le long du trajet optique lors de l'acquisition du background. Les zones spectrales exemptes d'interférence et retenues pour la mesure de HI et  $\text{H}_2\text{O}$  sont présentées sur la Figure II.13.



**Figure II.13 :** Zones spectrales retenues pour la mesure de H<sub>2</sub>O (gauche) et de HI (droite) par IRTF. Les spectres ont été obtenus dans la zone des gaz frais de la flamme-2.

Le signal de HI étant relativement faible dans nos conditions expérimentales, l'intégration de son spectre est fortement perturbée par les variations de la ligne de base induites par la présence du CO<sub>2</sub> résiduel enregistré sur le background. Les mesures de HI n'ont donc pas été effectuées en intégrant toute la zone spectrale libre d'interférence mais en intégrant individuellement 3 des 4 raies accessibles.

Les zones spectrales utilisées pour la mesure de HI et H<sub>2</sub>O sont répertoriées dans le Tableau II.5.

Zone spectrale de mesure	
H <sub>2</sub> O	1754,934 cm <sup>-1</sup> ; 1614,153 cm <sup>-1</sup>
HI	2300,699 cm <sup>-1</sup> ; 2297,806 cm <sup>-1</sup>
	2289,610 cm <sup>-1</sup> ; 2286,717 cm <sup>-1</sup> 2267,432 cm <sup>-1</sup> ; 2264,540 cm <sup>-1</sup>

**Tableau II.5 :** Zones spectrales utilisées pour l'analyse de HI et H<sub>2</sub>O par spectroscopie IRTF.

Les différents paramètres d'acquisition des échantillons et de réglage du spectromètre IRTF utilisés pour la mesure de HI et H<sub>2</sub>O sont rassemblés dans le Tableau II.6.

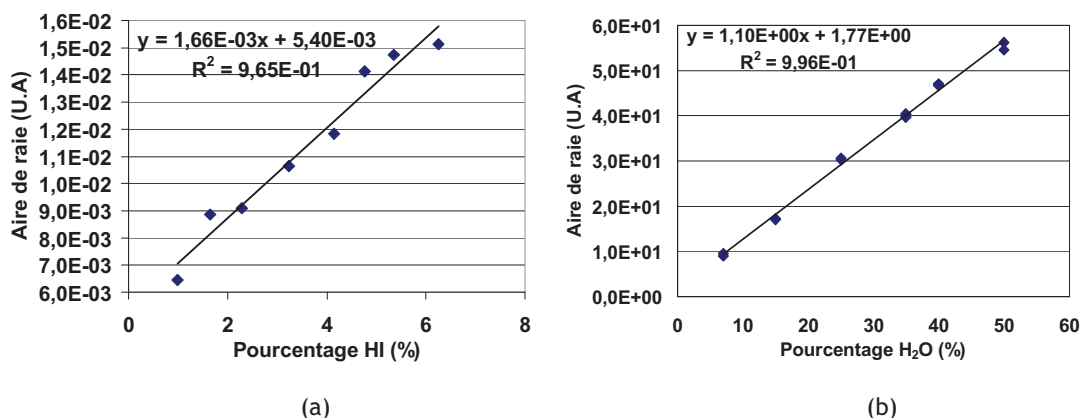


Paramètre	Valeurs
Pression de travail dans la cellule	50 Torr
Background	Azote/ 50 Torr
Température cellule	100°C
Chemin optique	10 m
Vitesse du miroir	0,6329 cm.s <sup>-1</sup>
Nombre de scan	20
Résolution	1 cm <sup>-1</sup>
Ouverture	34
Gain détecteur	8
Temps d'acquisition/scan	8 s

**Tableau II.6 :** Principaux paramètres de l'analyse par IRTF.

### II.2.2.4 Protocole de quantification de HI et H<sub>2</sub>O par IRTF

Bien que l'absorption du rayonnement IR soit reliée à la concentration de l'espèce par la loi de Beer-Lambert, la linéarité de cette loi reste valable dans un faible intervalle de concentration. La détermination de la concentration d'une espèce (i) en fonction de l'absorbance d'un rayonnement à une longueur d'onde donnée ( $\lambda$ ) se fait donc en traçant au préalable une courbe d'étalonnage  $A_{\lambda,i} = f(C_i)$  à l'aide de mélanges étalons de concentrations connues. Les courbes d'étalonnage de HI et H<sub>2</sub>O tracées à partir de différents mélanges HI/Ar et H<sub>2</sub>O/Ar sont présentées sur la Figure II.14.



**Figure II.14 :** Courbe de calibrage de HI (a) et de H<sub>2</sub>O (b) par spectroscopie IRTF

( $P_{\text{cellule}} = 50 \text{ Torr}$  ; zone spectrale HI 2300,7-2264,5 cm<sup>-1</sup> ; zone spectrale H<sub>2</sub>O 1754,9-1614,1 cm<sup>-1</sup> ).

A titre d'exemple, le profil d'évolution de la concentration de H<sub>2</sub>O obtenu par spectroscopie IRTF dans la flamme-1 est présenté sur la Figure II.15.

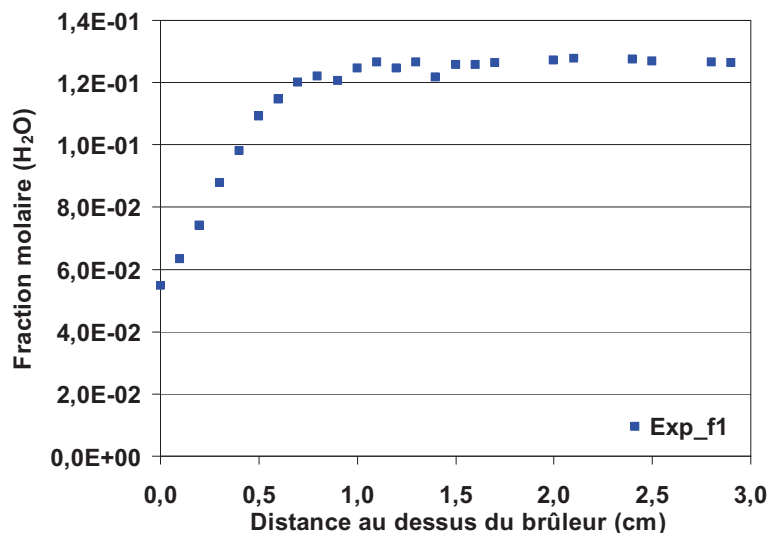


Figure II.15 : Profil d'évolution de H<sub>2</sub>O dans la flamme-1 (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar,  $\varphi=0,5$ , P=60Torr).

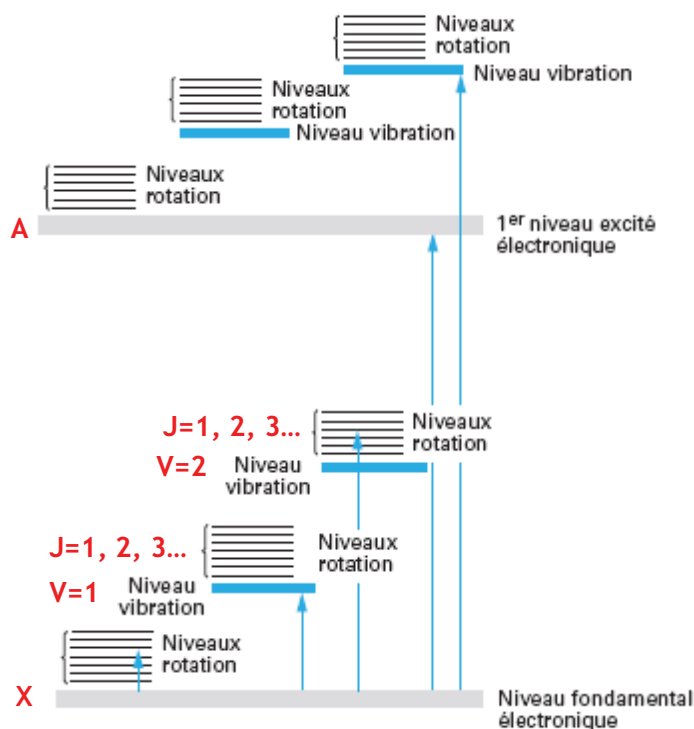
### II.2.3 Mise en œuvre de la Fluorescence Induite par Laser pour l'analyse du radical OH et la mesure de la température

Le principe de la Fluorescence Induite par Laser (FIL) ainsi que le dispositif expérimental mis en œuvre sont présentés. Le protocole d'excitation et de collection du signal de fluorescence pour la mesure de OH dans les flammes H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HI/O<sub>2</sub>/Ar, est également présenté dans cette partie.

L'étude de OH est importante en combustion car ce radical est caractéristique des zones d'oxydation ; il permet de définir la zone réactive de la flamme. D'autre part, son abondance permet d'accéder à des mesures de température rotationnelle à partir de l'analyse des spectres d'excitation de OH.

#### II.2.3.1 Rappels de spectroscopie électronique et nomenclature

Chaque molécule possède différents « niveaux d'énergie » quantifiés (de valeurs discrètes et définies) qui lui sont caractéristiques (Figure II.16). Lorsque la molécule est dans son niveau d'énergie le plus bas et donc le plus stable, on dit qu'elle est dans son « état fondamental ». Tous les autres niveaux d'énergie supérieurs de la molécule sont appelés « états excités ».



**Figure II.16 :** Échelles relatives des niveaux d'énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle d'une molécule à l'état gazeux [Boulon, 2006].

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement d'énergie équivalente à la différence entre deux de ses niveaux d'énergie, le rayonnement est absorbé et la molécule passe d'un « état d'énergie » à un autre. Le passage d'un niveau d'énergie à un autre est appelé « transition ». Les principaux niveaux d'énergie appelés « niveaux électroniques », sont séparés les uns les autres par environ 1 électronvolt. Ces niveaux sont généralement désignés par différentes lettres (A, B, X ...), le niveau électronique X étant le niveau fondamental. Pour chaque niveau d'énergie électronique, il existe des niveaux intermédiaires appelés « niveaux vibrationnels » (oscillation des longueurs de liaisons de la molécule) désignés par la lettre  $\nu$  ( $\nu = 0, 1, 2 \dots$ ). De la même façon, pour chaque niveau vibrationnel, il existe des niveaux d'énergie intermédiaires appelés « niveaux rotationnels » (mouvement de rotation de la molécule) désignés par la lettre J ou N si on prend en compte la multiplicité de spin s.

Les méthodes d'analyses spectroscopiques consistent donc à faire interagir un rayonnement calibré avec la molécule afin d'étudier (en absorption ou en émission) les différentes « transitions » caractéristiques de cette molécule. La nomenclature d'écriture des transitions adoptée pour nos études par FIL est de type  $n_2 - n_1(\nu', \nu'')Y_{\alpha\beta}(N'')$ .

Cette notation indique que la transition se fait par le passage de la molécule d'un niveau vibrationnel inférieur  $\nu''$  appartenant au niveau électronique inférieur  $n_1$  vers un niveau vibrationnel supérieur  $\nu'$  appartenant au niveau électronique supérieur  $n_2$ . Le terme Y caractérise la nature de la transition rotationnelle et prend la valeur S, R, Q, P ou O selon que la transition se fait entre deux niveaux rotationnels N tel que  $\Delta N = N' - N''$  est respectivement égal à -2, -1, 0, 1 ou 2. Les symboles  $\alpha$  et  $\beta$  ( $= 1, 2 \dots$ ) placés en indice se réfèrent

respectivement aux niveaux rotationnels supérieur et inférieur. Ils définissent la relation entre  $N$  et  $J$  pour ces deux niveaux rotationnels. Par exemple, pour le radical OH, si  $\alpha$  ou  $\beta = 1$  cela signifie que  $J = N + s$  avec  $s=1/2$ ; par contre, une valeur de 2 signifie que  $J = N - s$ . Lorsque  $\alpha = \beta$ , seul le terme  $\alpha$  est indiqué. Enfin, la valeur du nombre quantique de rotation du niveau inférieur  $N''$  est indiquée entre parenthèse. Les énergies des transitions de plusieurs molécules et radicaux d'intérêt pour la combustion sont tabulées dans des bases de données telles que FIL Base [Luque et al., 1998].

### II.2.3.2 Principe de la Fluorescence Induite par Laser (FIL)

La Fluorescence Induite par Laser est une technique de mesure in-situ et non intrusive permettant la mesure d'espèces radicalaires et minoritaires à courte durée de vie, ainsi que la mesure de la température (cf. section II.3) dans des milieux stationnaires. Sa sensibilité et sa sélectivité permettent la mesure de très faibles concentrations (ppm) dans les flammes laminaires basse pression avec une très bonne résolution spatiale.

Comme tout diagnostic optique, la FIL est directement basée sur l'interaction rayonnement/matière. Cette méthode consiste dans un premier temps à exciter l'espèce choisie sur un état électronique supérieur par absorption d'un rayonnement laser. La fréquence de ce rayonnement est accordée sur celle d'une transition "rovibronique" propre à l'espèce, permettant à la méthode d'être sélective. Le signal de fluorescence est le rayonnement qu'émet spontanément l'espèce excitée au cours de sa relaxation vers les états d'énergie inférieure. La détection et l'analyse du signal de fluorescence permettent d'exprimer la densité de population du niveau d'énergie "rovibronique" excité et donc la concentration totale de l'espèce considérée. Il est possible dans un premier temps de décrire l'interaction résonnante entre matière et rayonnement par un schéma simplifié à deux niveaux [Eckbreth, 1988].

#### II.2.3.2.1 Schéma à deux niveaux

Les phénomènes fondamentaux qui décrivent la FIL peuvent être explicités en considérant un modèle simple à deux niveaux (Figure II.17).  $E_1$  et  $E_2$  représentent deux états rovibroniques appartenant respectivement à l'état électronique fondamental et à un état électronique excité de la molécule considérée.

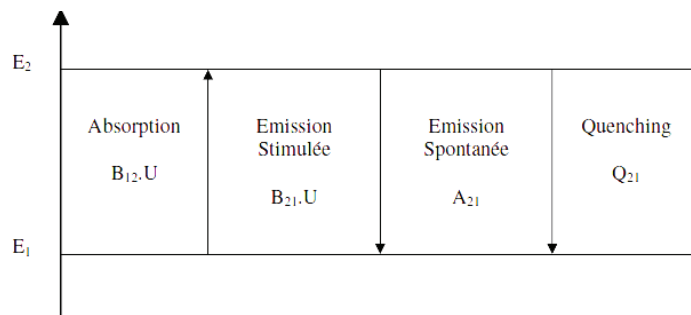


Figure II.17 : Hypothèse simplifiée d'un schéma à deux niveaux.

Lors de l'impulsion laser, la variation de la population du niveau excité  $E_2$  s'exprime selon la loi suivante :

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 \cdot B_{12} \cdot U_\nu - N_2 \cdot B_{21} \cdot U_\nu - N_2 \cdot A_{21} - N_2 \cdot Q_{21} \quad \text{Eq.II.10}$$

Avec :

- $N_1$  : population du niveau fondamental ( $E_1$ ) en molécule.m<sup>-3</sup> ;
- $N_2$  : population du niveau excité ( $E_2$ ) en molécule.m<sup>-3</sup> ;
- $B_{12}$  : coefficient d'Einstein d'absorption en m<sup>2</sup>.J<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> ;
- $U_\nu$  : densité spectrale d'énergie du laser à la fréquence  $\nu$  en J.m<sup>-2</sup> ;
- $B_{21}$  : coefficient d'Einstein d'émission stimulée en m<sup>2</sup>.J<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> ;
- $A_{21}$  : coefficient d'Einstein d'émission spontanée (fluorescence) en s<sup>-1</sup> ;
- $Q_{21}$  : taux de relaxation collisionnelle (quenching) en s<sup>-1</sup> .

Les quatre termes de la relation Eq.II.10 représentent respectivement, l'absorption des photons incidents de fréquence  $\nu$  permettant le peuplement du niveau excité ( $E_2$ ) ; le dépeuplement du niveau supérieur ( $E_2$ ) par émission stimulée de photons de fréquence  $\nu$  ; l'émission spontanée du niveau excité vers le niveau fondamental (émission qui correspond au rayonnement de fluorescence) et la relaxation collisionnelle non radiative (quenching) vers le niveau fondamental.

La mesure du signal de fluorescence consiste à recueillir les photons émis spontanément par les molécules occupant l'état  $E_2$  au cours de leur relaxation radiative vers l'état  $E_1$ . Difficile à estimer, le taux de quenching est directement fonction de l'environnement de l'espèce étudiée (pression, température, espèces présentes). Les coefficients d'Einstein d'absorption et d'émission ( $B_{12}$ ,  $B_{21}$ ,  $A_{21}$ ) sont accessibles dans la littérature.

En supposant que l'origine des temps  $t_0$  correspond au début de l'impulsion laser, et qu'à l'instant  $t_0$  seul le niveau fondamental est peuplé ( $N_1(t = t_0) = N_1^0$ ), la résolution de l'équation Eq.II.10 conduit à la solution suivante :

$$N_2(t) = \frac{N_1^0 \cdot B_{12} \cdot U_\nu}{(B_{12} + B_{21})U_\nu + A_{21} + Q_{21}} (1 - \exp(-((B_{12} + B_{21})U_\nu + A_{21} + Q_{21})t)) \quad \text{Eq.II.11}$$

### II.2.3.2.2 Régimes d'utilisation de la FIL

Le premier terme de la relation Eq.II.11 correspond à la densité de population maximale du niveau  $E_2$  pouvant être atteinte. Le second terme décrit la cinétique de pompage (passage de la population du niveau  $E_1$  au niveau  $E_2$ , sous l'effet de l'excitation laser) du schéma à deux niveaux. Pour effectuer les mesures par FIL le pompage doit répondre à deux critères :

- Le régime de pompage doit être stationnaire c'est-à-dire que la durée de l'impulsion laser ( $t$ ) doit être largement supérieure au temps de pompage ( $\tau_p$ ) défini par la relation :

$$\tau_p = \frac{1}{(B_{12} + B_{21})U_\nu + A_{21} + Q_{21}} \quad \text{Eq.II.12}$$

L'expression Eq.II.11 devient alors :

$$N_2(t) = N_2^{\text{stat}} = N_1^0 \cdot B_{12} \cdot U_v \cdot \tau_p \quad \text{Eq.II.13}$$

- Le régime de pompage doit également être linéaire en énergie c'est-à-dire que le peuplement du niveau  $E_2$  doit être proportionnel à la densité d'énergie du faisceau laser. Cette proportionnalité est obtenue pour une densité d'énergie de la source d'excitation ( $U_v$ ) largement inférieure au terme d'énergie de saturation défini par la relation :

$$U_v^s = \frac{A_{21} + Q_{21}}{B_{12} + B_{21}} \quad \text{Eq.II.14}$$

L'expression Eq.II.13 devient alors :

$$N_2^{\text{stat}} = N_2^{\text{lin}} = N_1^0 \frac{B_{12}}{(B_{12} + B_{21})} \frac{U_v}{U_v^s} = N_1^0 \frac{B_{12} U_v}{(A_{21} + Q_{21})} \quad \text{Eq.II.15}$$

### II.2.3.2.3 Le signal de fluorescence

En assimilant l'impulsion laser à un créneau de densité d'énergie  $U_v$ , le signal de fluorescence (SF) collecté sur la transition  $2 \leftarrow 1$ , issu du volume de mesure  $V$  (isotrope), et collecté dans un angle solide  $\Omega$  avec un gain lié au dispositif optique  $G$ , est donné par la relation Eq.II.16 ( $t \gg \tau_p$ ) :

$$\text{SF}^{\text{stat}} = \frac{G \cdot \Omega \cdot V}{4 \cdot \pi} N_2^{\text{stat}} \cdot A_{21} = \frac{G \cdot \Omega \cdot V}{4 \cdot \pi} N_1^0 \cdot B_{12} \cdot U_v \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \quad \text{Eq.II.16}$$

Ce signal de fluorescence (SF) corrigé des fluctuations éventuelles de  $U_v$  et du rendement quantique de fluorescence ( $A_{21}/(A_{21}+Q_{21})$ ) est donc proportionnel à la densité de population  $N_1^0$  de l'espèce se trouvant dans l'état  $E_1$  avant l'impulsion laser. La population totale de l'espèce ( $N_{\text{Tot}}$ ) peut ensuite être déduite de  $N_1^0$  en utilisant le facteur de Boltzmann ( $F_b$ ) (Eq.II.17) qui définit la proportion de molécules présentes sur un niveau rovibronique  $E(n, v, J'')$  particulier à une température donnée :

$$F_b = \frac{N_{n,v,J''}}{N_{\text{Tot}}} = \frac{N_1^0}{N_{\text{Tot}}} = \frac{(2J''+1)}{Q_e \cdot Q_v(T) \cdot Q_r(T)} \exp \left[ - \frac{h \cdot c}{k \cdot T} (T_e(n) + G(v) + F(J'')) \right] \quad \text{Eq.II.17}$$

Avec :

- $h$  : la constante de Planck ( $\text{g} \cdot \text{cm}^2$ ) ;
- $c$  : la vitesse de la lumière ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;
- $k$  : la constante de Boltzmann ( $\text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ;
- $T$  : la température du milieu (K) ;
- $Q_e$ ,  $Q_v(T)$ ,  $Q_r(T)$  : respectivement les fonctions de partition électronique, vibrationnelle et rotationnelle ;
- $T_e(n)$ ,  $G(v)$ ,  $F(J)$  : respectivement les énergies des niveaux électronique, vibrationnel et rotationnel ( $\text{cm}^{-1}$ ).

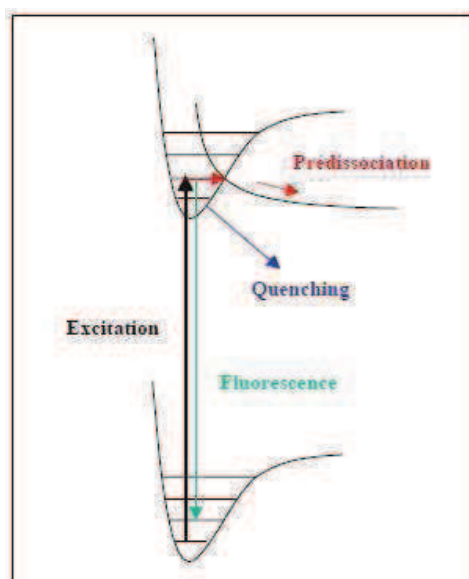
### II.2.3.2.4 Estimation du taux de quenching $Q_{21}$

La correction du signal de fluorescence par le rendement quantique ( $A_{21}/(A_{21}+Q_{21})$ ) nécessite de connaître la valeur du terme de quenching ( $Q_{21}$ ) pour chaque point de mesure dans la flamme. La détermination de ce terme peut se faire par des méthodes de calculs théoriques, mais également de manière expérimentale. En effet, l'étude de la relaxation du niveau excité  $E_2$  en régime linéaire donne la possibilité de déterminer expérimentalement la valeur globale du taux de quenching électronique de l'espèce A. Ainsi, si on se place à la fin de l'impulsion laser, la décroissance du signal de fluorescence s'exprime par la relation :

$$\ln(SF) = -(A_{21} + Q_{21})t + Cte \quad \text{Eq.II.18}$$

$A_{21}$  (de l'ordre de  $10^6 \text{ sec}^{-1}$  pour OH dans le système électronique A-X [Luque et al., 1998]) étant souvent négligeable devant  $Q_{21}$  (de l'ordre de  $5.10^7 \text{ sec}^{-1}$  dans nos flammes stabilisées à 60 Torr), il est possible d'estimer expérimentalement la valeur de  $Q_{21}$  à partir de la décroissance du signal de fluorescence. La mesure expérimentale du quenching s'avère cependant délicate lorsqu'on travaille à haute pression, ou lorsque l'espèce considérée subit un taux de quenching important [Gasnot, 1995].

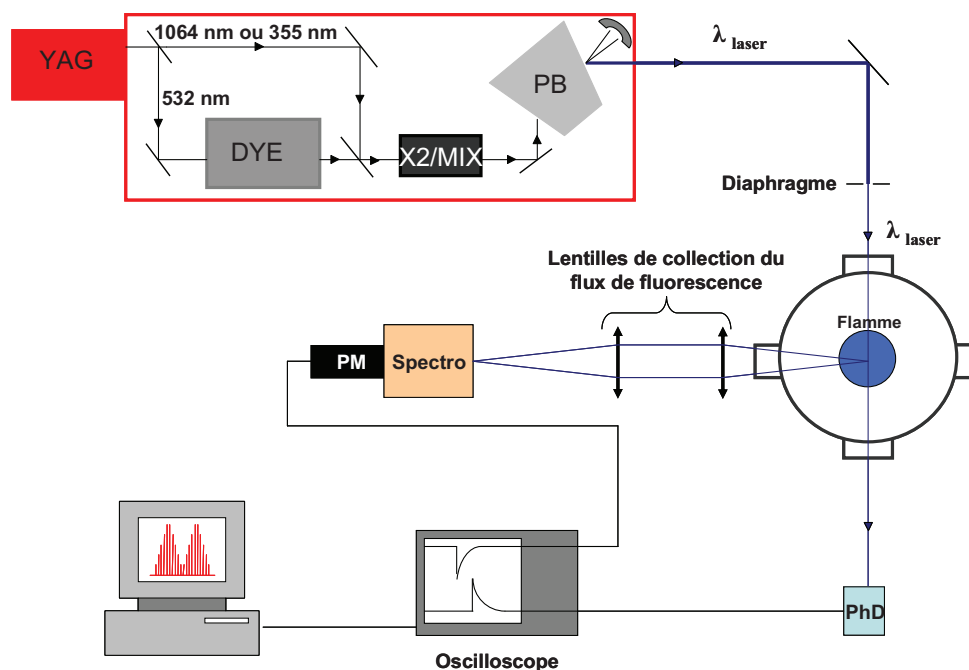
Nota : le niveau excité de certaines molécules telles que CH et IO peut être sujet à la prédissociation ( $P_{21}$ ) qui rend le signal de fluorescence indépendant du quenching. En effet le rendement de fluorescence s'écrit alors sous la forme ( $A_{21}/(A_{21}+P_{21}+ Q_{21})$ ) où  $P_{21}$  est souvent supérieur à  $Q_{21}$ . Le phénomène de prédissociation (Figure II.18) correspond à une désexcitation non radiative et compétitive au processus de la fluorescence. Ce phénomène induit donc également une diminution du signal de fluorescence.



**Figure II.18 :** Schéma de principe de la prédissociation.

### II.2.3.3 Dispositif optique utilisé pour l'analyse du radical OH et la mesure de la température dans les flammes

Le schéma général du dispositif optique mis en œuvre pour la mesure in-situ du radical OH est présenté sur la Figure II.19. Les caractéristiques propres aux techniques d'absorption laser (pour la calibration en concentration absolue des profils des espèces) et de mesure de la température seront présentées dans les sections 0 et II.3.

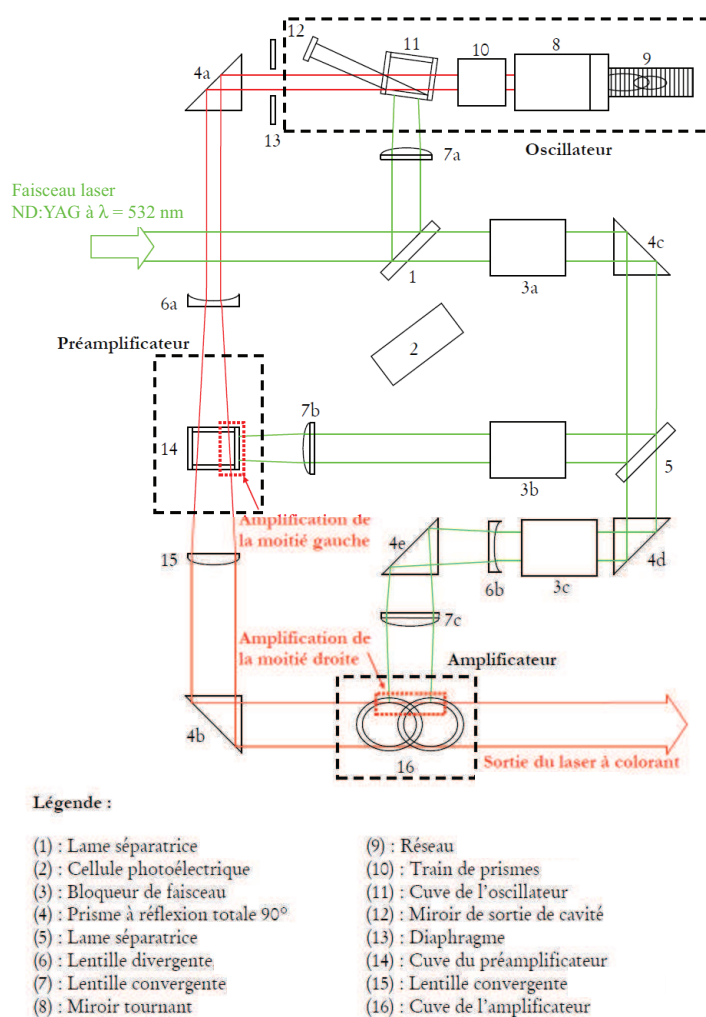


**Figure II.19 :** Représentation schématique du dispositif optique pour la mesure d'espèces chimiques par FIL en condition de flamme.

#### II.2.3.3.1 Excitation du milieu réactionnel

Un laser à colorant pompé par un laser YAG pulsé permet d'obtenir la longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{\text{laser}}$  souhaitée. Les pulses du laser YAG (Quantel YG 781 C10) d'une durée de 6 ns sont générés à une fréquence de 10 Hz. Un faisceau est émis dans l'infrarouge (1064 nm) et sa fréquence est ensuite doublée pour obtenir un faisceau laser à une longueur d'onde de 532 nm ( $\sim 450$  mJ). Le cristal de doublage de fréquence est thermostaté à l'aide d'une résistance électrique afin de maintenir constante l'énergie du rayonnement vert. Un système mécanique de « phase matching » permet d'optimiser la position du cristal et donc l'énergie du vert. Le laser YAG est également équipé d'une option de mixage qui permet de générer de l'UV à 355 nm.





**Figure II.20 :** Configuration optique du laser à colorant Quantel TDL 50.

Le faisceau vert (532 nm) issu du YAG permet de pomper le laser à colorant Quantel TDL 50 (Figure II.20). Ce dernier permet d'obtenir une longueur d'onde dans le visible ajustable dans une gamme spectrale déterminée par le colorant utilisé. Pour cela, le faisceau de pompage est focalisé sur plusieurs cuves (oscillateur, préamplificateur, amplificateur) dans lesquelles circule le colorant. Un mélange de colorants Rhodamine 640/DCM est utilisé pour générer des longueurs d'onde dans la zone spectrale comprise entre 612 et 618 nm adaptée à la mesure de OH. La sélection de la longueur d'onde se fait de manière automatique ou manuelle par rotation du réseau intracavité de l'oscillateur. Le mode automatique permet un balayage précis et continu en longueur d'onde afin d'obtenir les spectres d'excitation nécessaires à la mesure de la température et pour la spectroscopie d'absorption. Au sortir de l'oscillateur le faisceau est amplifié dans les préamplificateur et amplificateur d'énergie.

L'obtention d'un faisceau UV, pour la mesure de OH, nécessite le doublage de la fréquence du faisceau issu du laser à colorant permettant ainsi de générer des longueurs d'onde de 306 à 309 nm. Ce doublage est réalisé à l'aide d'un cristal adapté dont la position est optimisée en temps réel en fonction de la longueur d'onde incidente grâce à un système de

positionnement automatique ("Auto-tracking") permettant ainsi de s'affranchir des problèmes de dérive thermique.

A la sortie du laser à colorant, la longueur d'onde d'excitation souhaitée est ensuite séparée des autres à l'aide de la mise en série de prismes Pellin-Broca. Le faisceau est ensuite atténué en énergie si nécessaire pour se placer en régime linéaire de fluorescence (de l'ordre de quelques centaines de  $\mu\text{J}$  à quelques  $\text{mJ}$  selon l'espèce étudiée), avant d'être dirigé vers l'enceinte dans laquelle est stabilisée la flamme. Dans notre cas cette énergie est de l'ordre de 50 à 300  $\mu\text{J}$ . Pour obtenir une meilleure résolution spatiale, le diamètre du faisceau ( $< 0,5$  mm) est ajusté à l'aide d'un diaphragme placé entre le laser et l'enceinte de combustion. Selon le type de mesure effectuée (excitation ou absorption laser), l'énergie du faisceau d'excitation est mesurée avant son entrée et/ou à sa sortie de l'enceinte de combustion à l'aide d'une photodiode (Hamamatsu S1722). Cette mesure permet, d'une part le contrôle de l'énergie du faisceau laser, et d'autre part d'avoir un signal de référence pour le déclenchement de l'acquisition du signal de fluorescence par l'oscilloscope numérique.

### II.2.3.3.2 Détection du signal de fluorescence

#### II.2.3.3.2.1 Collection du signal de fluorescence

Suite à l'excitation laser, le signal de fluorescence émis est collecté à  $90^\circ$  par rapport à l'axe du laser. Pour focaliser le flux de photons de fluorescence sur le spectromètre, un réseau de deux lentilles de focales  $f_1$  200 mm et  $f_2$  300 mm est utilisé. Le choix des distances focales permet d'ajuster le grandissement et donc de définir le meilleur compromis entre la résolution spatiale et la sensibilité. Les lentilles utilisées ont la particularité d'avoir la même distance focale quelque soit la longueur d'onde de travail. La lentille placée à proximité de l'enceinte de combustion est ajustée de telle sorte que sa focale se situe à l'intersection entre l'axe vertical du brûleur et le faisceau laser (Figure II.21).

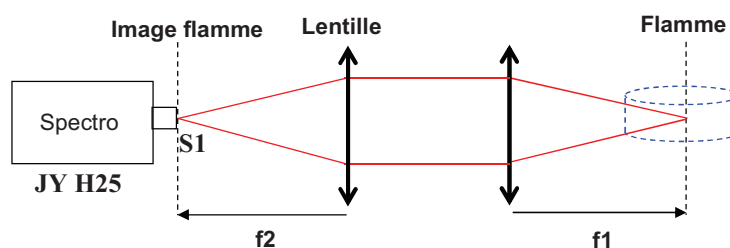
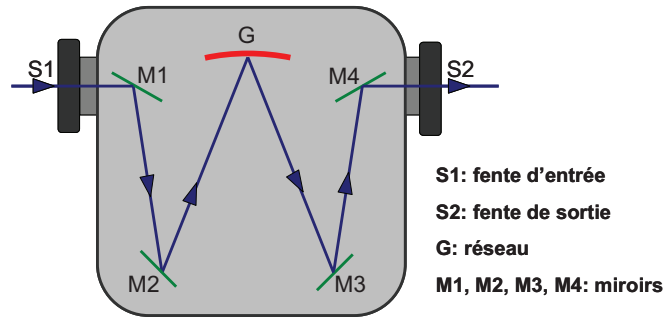


Figure II.21 : Système de focalisation.

#### II.2.3.3.2.2 Sélection des longueurs d'onde

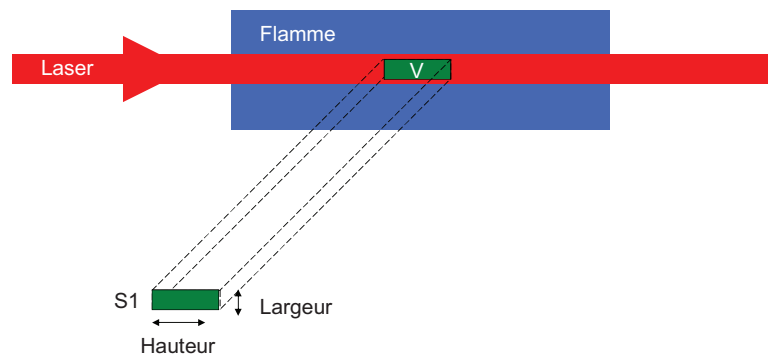
A l'aide du jeu de lentilles présenté précédemment, le signal de fluorescence est focalisé sur la fente d'entrée (S1) d'un spectromètre de type Jobin Yvon H25 (Figure II.22).



**Figure II.22 :** Représentation schématique du spectromètre Jobin Yvon H25.

Celui-ci permet de faire une sélection en longueur d'onde des radiations en provenance de la flamme et donc de jouer le rôle de filtre optique. Les caractéristiques de ce spectromètre sont les suivantes : une focale de 270 mm, une résolution de 0,3 nm et un réseau (G) doté de 1200 traits.mm<sup>-1</sup>.

Le spectromètre est disposé afin que l'image de la fente d'entrée S1 soit dans le plan de l'axe laser (Figure II.23). L'ouverture de la fente S1 est réglable aussi bien en largeur qu'en hauteur. Le volume de mesure V dans la flamme est contrôlé par la largeur de la fente d'entrée (de 0,2 à 0,5 mm), ce qui permet de jouer sur la résolution spatiale de la mesure. En cas de signal de fluorescence faible, la hauteur de la fente d'entrée peut être augmentée jusqu'à 10 mm sans dégradation de la résolution spatiale. La largeur de la fente de sortie (S2) permet de définir la bande passante. Les photons ainsi sélectionnés sont ensuite collectés et amplifiés par un photomultiplicateur placé juste derrière la fente de sortie (S2).

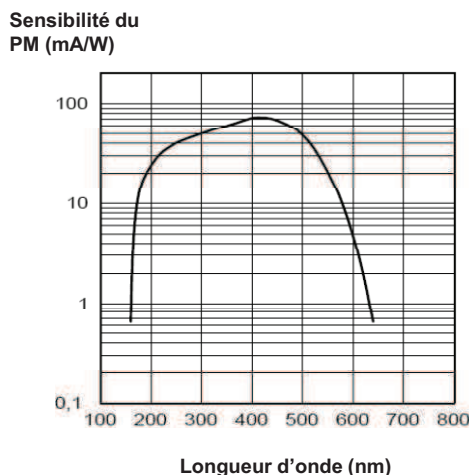


**Figure II.23 :** Contrôle du volume de mesure.

L'utilisation d'un spectromètre est préférable à celle d'un filtre interférentiel, car même si ce dernier possède un meilleur rendement de transmission, il ne permet pas l'analyse spectrale du signal de fluorescence. En effet, le spectromètre est équipé d'un moteur permettant la rotation du réseau à différentes vitesses, ce qui permet l'acquisition de spectres de fluorescence pendant laquelle la longueur d'onde du laser est fixe et le spectromètre balaie spectralement le signal de fluorescence.

### II.2.3.3.2.3 Amplification du signal de fluorescence

Un photomultiplicateur (PM) alimenté par un générateur haute tension permet de détecter et d'amplifier le signal de fluorescence. Le photomultiplicateur Photonis XP 2020Q utilisé se caractérise par un temps de montée de 1,6 ns et une réponse spectrale comprise entre 150 et 650 nm, adaptée à nos mesures (Figure II.24).



**Figure II.24 :** Réponse spectrale du photomultiplicateur Photonis XP 2020Q.

Les signaux électriques issus du photomultiplicateur sont transférés à un oscilloscope numérique pour être traités et analysés.

### II.2.3.3.2.4 Enregistrement et traitement du signal

Un oscilloscope numérique permet de visualiser et d'enregistrer l'évolution de l'intensité des signaux issus du photomultiplicateur (fluorescence) et de la photodiode (faisceau laser d'excitation) en fonction du temps. Nous utilisons un oscilloscope numérique (marque LECROY) de bande passante analogique 500 MHz, et de vitesse d'échantillonnage maximale de 1 GHz. L'acquisition est déclenchée par le signal issu de la photodiode (« trigger »). Le flux de photons de fluorescence est mesuré au pic temporel du signal. Cet oscilloscope offre de nombreuses possibilités aussi bien pour le mode d'acquisition (moyenne arithmétique ou « glissante » sur un certain nombre de tirs laser) que pour le mode d'analyse des signaux (mesure de l'intensité minimale, maximale, intégration du signal, ...).

Les différentes traces mesurées peuvent être visualisées et enregistrées en temps réel sur un ordinateur relié à l'oscilloscope. L'ordinateur est équipé d'un programme LabVIEW permettant de récupérer les grandeurs souhaitées et notamment les valeurs maximales des signaux issus du photomultiplicateur et de la photodiode enregistrés par l'oscilloscope. Le signal de fluorescence est ensuite normalisé par le signal de référence (signal du laser) afin de tenir compte des éventuelles variations en énergie de l'excitation laser lors de la mesure. Le programme est associé à différents modules permettant notamment de piloter le balayage en

longueur d'onde du laser pour l'acquisition de spectres d'excitation, ainsi que de traiter et sauvegarder les intensités des raies analysées afin de tracer les profils d'évolution des espèces chimiques mesurées. Ces modules permettent également d'acquérir et de résoudre la décroissance temporelle du signal de fluorescence pour la détermination expérimentale de la valeur du taux de quenching.

## II.2.3.4 Protocoles et paramètres d'analyse du radical OH par FIL

### II.2.3.4.1 Réglage du dispositif

Deux tests du dispositif d'analyse par FIL sont réalisés avant d'effectuer les mesures. Le premier consiste à vérifier que le régime de fluorescence est bien linéaire en énergie. Pour ce faire et pour une densité d'énergie laser donnée, on contrôle que le rapport des intensités des signaux de fluorescence (normalisés par rapport à la densité d'énergie du laser) de deux transitions de même niveau inférieur ( $N''$  identique) est égal au rapport des coefficients d'Einstein d'absorption (coefficient  $B_{12}$ ) de ces deux raies.

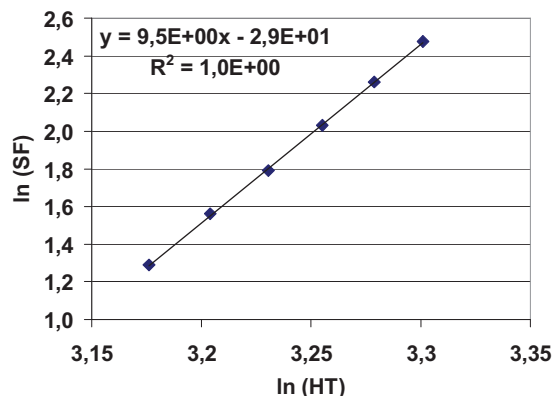
Dans le cas du radical OH, le rapport des intensités des signaux de fluorescence des raies A-X(0,0) $R_1(5)$  ( $B_{12} = 1,596 \cdot 10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et A-X(0,0) $R_{21}(5)$  ( $B_{12} = 4,402 \cdot 10^8 \text{ m}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), conduit à des résultats proches de la valeur théorique des rapports de  $B_{12}$  de ces deux raies (3,6) avec un écart moyen de 9%. Nous pouvons donc considérer que le régime de fluorescence est linéaire en énergie pour une énergie par pulse laser inférieure à 0,4 mJ/pulse.

Le second test effectué pour la validation du dispositif d'analyse est de vérifier, pour une transition donnée, que le signal de fluorescence (SF) à la sortie du photomultiplicateur varie bien linéairement avec la haute tension (HT) appliquée (Eq.II.19).

$$\ln(\text{SF}) \propto n \cdot \ln(\text{HT}) \quad \text{Eq.II.19}$$

-  $n (=10)$  : correspond au nombre de dynodes du photomultiplicateur utilisé.

L'évolution du signal de fluorescence enregistré après excitation de la transition A-X(0,0) $R_2(7)$  du radical OH en fonction de la haute tension appliquée aux bornes du photomultiplicateur est reportée sur la Figure II.25.



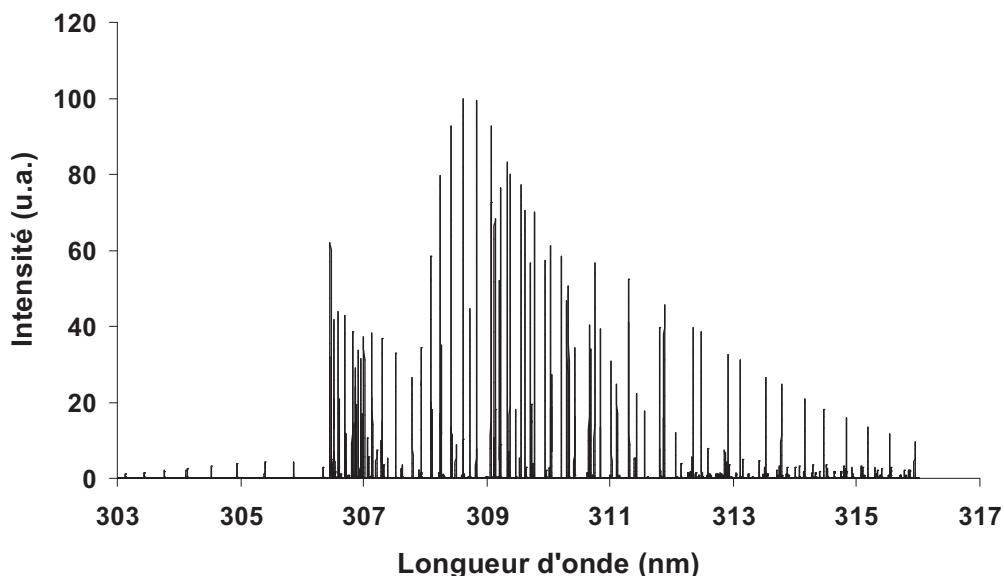
**Figure II.25** : Evolution du signal de fluorescence après excitation de la transition A-X(0,0)R<sub>2</sub>(7) du radical OH en fonction de la haute tension appliquée aux bornes du photomultiplicateur.

Le signal de fluorescence est bien proportionnel à la haute tension appliquée aux bornes du PM avec un coefficient de proportionnalité de 9,5 proche de celui donné par le constructeur ( $n=10$ ). La tension aux bornes du PM peut donc être ajustée dans la gamme de tension testée (1500-2000 V) afin d'optimiser la mesure du signal de fluorescence.

#### II.2.3.4.2 Paramètres d'analyse de OH par FIL

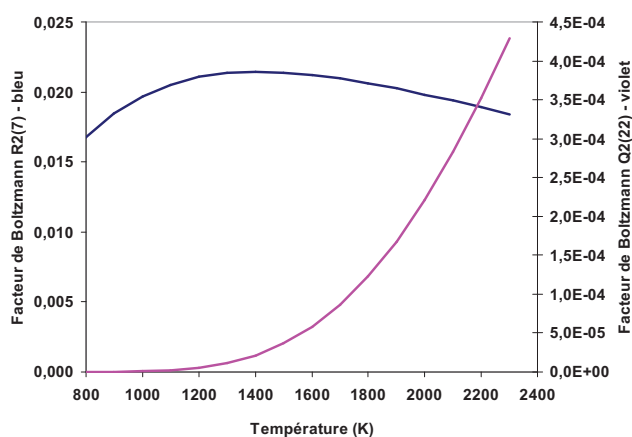
Gasnot [Gasnot, 1995] a montré que la bande A-X(0,0) de OH (Figure II.26) est soumise à des phénomènes de « trapping » (réabsorption du signal de fluorescence par la flamme entre le volume de mesure et le système de détection) et d'absorption laser (absorption du rayonnement d'excitation par la flamme avant le volume de mesure) plus importants que la bande A-X(1,0). Cependant cette dernière est soumise à des phénomènes de transfert d'énergie (vibrationnel VET et rotationnel RET) et à un quenching plus élevés [Köllner et al., 1990 ; Rensberger et al., 1989]. Les méthodes de correction de ces différents phénomènes sont présentées plus en détails dans la section II.3.2.

Les mesures par absorption laser pour le calibrage en absolu des profils du radical OH mesurés par FIL, ont été effectuées pour l'essentiel sur des transitions de la bande A-X(0,0) [Gasnot, 1995 ; Pillier, 2003]. Pour des facilités expérimentales (utilisation du même colorant plus stable dans le temps), nous avons conservé cette bande pour la mesure des profils relatifs de OH par FIL et pour le calibrage en absolu par absorption laser.



**Figure II.26 :** Spectre d'excitation de la bande A-X(0,0) du radical OH calculé à T=1800 K [LIFBASE, Luque et al., 1998].

Les propriétés spectroscopiques du radical OH étant bien connues [Herzberg, 1950 ; Lucht et al., 1978], le calcul du facteur de Boltzmann pour une transition donnée est relativement aisé. A titre d'exemple, la Figure II.27 compare l'évolution du facteur de Boltzmann pour deux niveaux rotationnels inférieurs différents ( $N''=22$  et  $N''=7$ ). Nous pouvons constater qu'entre 800 et 2000 K le facteur de Boltzmann de la raie A-X(0,0) $R_2(7)$  varie au maximum de 20% tandis que celui de la raie A-X(0,0) $Q_2(22)$  varie de  $3,9 \cdot 10^{-8}$  à  $4,3 \cdot 10^{-4}$ .



**Figure II.27 :** Variation du facteur de Boltzmann des raies A-X(0,0) $R_2(7)$  (bleu) et A-X(0,0) $Q_2(22)$  (violet) du radical OH en fonction de la température.

La mesure des profils de OH dans les flammes a été effectuée en excitant la transition A-X(0,0) $R_2(7)$  précédemment préconisée par Pillier [Pillier, 2003].

Les valeurs des paramètres que nous avons utilisés pour la mesure de OH par FIL sont résumées dans le Tableau II.7.

Espèce	Excitation						Détection		
	$\lambda$ (nm)	Transition	Colorant	Doublage	E (mJ)	$\Delta \lambda$ (pm)	Bande Spectrale	BP (nm)	PM
OH	307	A-X. (0,0)R <sub>2</sub> (7)	Rhod640/ DCM	oui	<9	50	A-X. (0,0)	20 (300- 320 nm)	UV

**Tableau II.7 :** Principaux paramètres retenus pour l'analyse du radical OH par FIL.

### II.2.3.4.3 Protocole d'analyse du radical OH par FIL

Pour effectuer la mesure d'une espèce chimique donnée, le laser est accordé sur la longueur d'onde de la raie d'excitation choisie. Le signal de fluorescence est alors mesuré pour différentes positions dans la flamme en s'assurant du régime linéaire en énergie. Les profils sont obtenus en moyennant le signal de fluorescence sur 250 tirs laser. Le nombre de points de mesure est plus important dans les zones du profil présentant un fort gradient.

Le signal de fluorescence ainsi mesuré est ensuite corrigé du quenching qui est déterminé expérimentalement à partir de la décroissance du signal de fluorescence (Eq.II.18). La prise en compte de la variation de température le long du milieu réactionnel est réalisée à l'aide du facteur de Boltzmann qui est calculé pour chaque position une fois le profil de température connu (Eq.II.17). Les autres paramètres spectroscopiques pris en compte dans l'expression du signal de fluorescence sont renseignés dans la littérature [*Lucht et al., 1978*].

Enfin, le signal est corrigé des variations éventuelles d'énergie du laser en considérant l'intensité laser mesurée en sortie de brûleur via par la photodiode PhD (Figure II.19). Une fois ces corrections effectuées, le profil du signal de fluorescence est converti en profil relatif de densité de population de l'espèce considérée.

Pour une flamme donnée, la mesure du profil de concentration relative est répétée au moins deux fois. Si la dispersion des points expérimentaux est jugée trop importante, un nombre plus important de mesures peut être réalisé. Les différents profils d'évolution ainsi obtenus permettent de définir un profil d'évolution moyen. Au cours d'une série de mesures, le contrôle de la stabilité de la longueur d'onde émise par le laser est assuré par la comparaison des signaux de fluorescence dans les gaz brûlés de la flamme en début et en fin d'acquisition.

Les mesures par FIL ne peuvent être effectuées à une distance du brûleur inférieure à 1 mm du fait d'une importante diffusion du faisceau laser d'excitation sur la surface du brûleur.



## II.2.3.5 Méthodes de quantification des profils de OH obtenus par FIL

### II.2.3.5.1 Généralités

Comme cela a été précisé précédemment, les mesures par FIL sont des mesures relatives. En effet la détermination expérimentale ou théorique du rendement quantique de fluorescence ( $A_{21}/(A_{21}+Q_{21})$ ), du facteur  $G.\Omega.V$ , ainsi que la densité spectrale d'énergie  $U_v$ , en tenant compte de l'ensemble des paramètres du dispositif expérimental (conditions géométriques, gain du détecteur...) serait affectée d'une trop grande incertitude (Eq.II.16). Par conséquent la mesure directe de la concentration absolue n'est pas aisée. C'est pourquoi il est préférable en pratique d'avoir recours au calibrage des signaux de fluorescence au moyen d'autres techniques complémentaires pour réduire les marges d'erreur.

Lorsque cela est possible, une comparaison du signal de fluorescence de l'espèce mesurée dans la flamme d'étude avec celui obtenu dans un milieu de référence (mélange étalon ou flamme de référence) dans lequel la quantité de l'espèce est connue peut être faite. Cependant, cette méthode de calibration nécessite des corrections notamment pour prendre en compte les différences de température et de quenching entre le système étudié et le milieu de référence (voir sections II.2.3.2.3 et II.2.3.2.4).

Une autre approche, couramment utilisée dans la littérature, a été retenue pour calibrer les mesures relatives. Elle consiste à effectuer des mesures quantitatives par absorption laser directement dans la flamme d'étude. Les fondements de cette méthode, présentés dans les paragraphes suivants, ont été détaillés dans plusieurs ouvrages de référence [*Penner, 1959 ; Lucht et al., 1978 ; Cattolica, 1979*].

### II.2.3.5.2 L'absorption laser

#### II.2.3.5.2.1 Principe théorique

L'absorption laser est une méthode absolue de détermination de la concentration des espèces en condition de flamme. Cette méthode a été utilisée pour calibrer les profils relatifs de OH obtenus par FIL. La concentration absolue de OH est également nécessaire lorsque l'on souhaite corriger les mesures de température réalisées par FIL sur OH des effets de « trapping » (cf. section II.3.2)

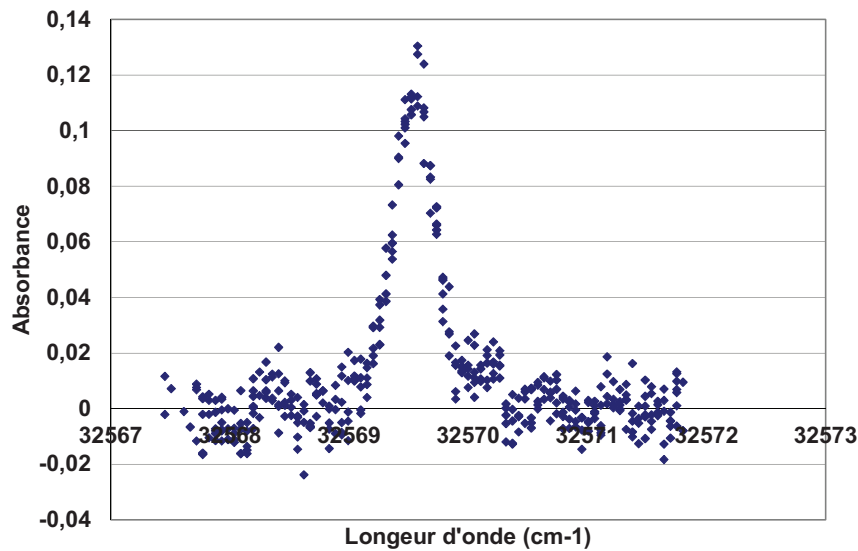
Le principe de l'absorption simple passage consiste à envoyer un faisceau de lumière dans un milieu absorbant, et de mesurer les intensités du rayonnement avant et après le passage dans la flamme. Ces deux intensités sont liées au coefficient d'absorption de l'espèce étudiée suivant la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-k(\omega).L) \quad \text{Eq.II.20}$$

- Avec :
- $I_0$  : intensité incidente (en volt) ;
  - $I$  : intensité transmise après absorption (en volt) ;
  - $L$  : longueur d'absorption de l'échantillon (en cm) ;

-  $k(\omega)$  : coefficient d'absorption à la fréquence  $\omega$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ), supposé constant le long du trajet  $L$  du faisceau.

Considérons une espèce capable d'absorber une radiation monochromatique à une longueur d'onde donnée, correspondant à une transition entre deux niveaux d'énergie  $J''$  et  $J'$  ( $E_{J'} > E_{J''}$ ). Si l'on balaie cette transition au moyen d'un laser accordable en fréquence, on obtient une raie d'absorption d'une certaine largeur spectrale (Figure II.28).



**Figure II.28 :** Spectre d'absorption de la transition rovibronique  $R_2(7)$  du système  $A-X(0,0)$  du radical OH dans la flamme-1 ( $\varphi = 0,5$  ;  $P = 60\text{Torr}$ ).

La largeur spectrale de la raie obtenue est principalement liée à quatre paramètres que sont la largeur naturelle de la raie définie par le principe d'incertitude d'Heisenberg, la largeur Doppler de la raie due aux variations de fréquence en fonction de la vitesse de déplacement des molécules, un élargissement collisionnel dû essentiellement à la pression de travail, et un élargissement dû à la fonction d'appareil (largeur spectrale du laser, dispositif de mesure). En pratique, pour tenir compte des effets d'élargissement spectraux, il est nécessaire d'utiliser la notion d'absorptivité intégrée [Penner, 1959 ; Lucht et al., 1978 ; Cattolica, 1979], c'est-à-dire de prendre en compte la totalité de l'aire de la raie d'absorption. En effet si la population se trouvant sur le niveau inférieur  $J''$  est suffisamment importante pour absorber le rayonnement, l'intégration spectrale de la raie  $W_I(J'', J')$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) peut directement être reliée à la densité de la population  $N_{J''}$  du niveau inférieur  $J''$  pompé. L'absorptivité intégrée est alors définie par la formule suivante :

$$W_I(J'', J') = \Delta\omega \left[ 1 - \frac{I}{I_0} \right]_{\text{pic raie}} = \int_{\omega_1}^{\omega_2} (1 - \exp(-k(\omega).L)) d\omega \quad \text{Eq.II.21}$$

Avec : -  $\Delta\omega$  : la largeur à mi-hauteur de la raie en  $\text{cm}^{-1}$  ;

Cette expression est valable quelle que soit la largeur spectrale du laser même si celle-ci est du même ordre de grandeur que celle de la raie d'absorption. Dans le cas d'un milieu optiquement mince, c'est-à-dire pour une faible absorption ( $k(\omega).L \ll 1$ ), le terme

exponentiel dans l'équation Eq.II.21 peut s'exprimer sous la forme de son développement limité  $(1 - k(\omega) \cdot L)$ . De plus le coefficient d'absorption  $k(\omega)$  de l'espèce considérée à la fréquence  $\omega$  s'exprime sous la forme :

$$k(\omega) = K_{J''J'} V(\omega) \quad \text{Eq.II.22}$$

Avec :

- $K_{J''J'}$  : force de raie ( $\text{m}^{-2}$ ) de la transition considérée indépendant de  $\omega$  ;
- $V(\omega)$  : facteur lié à l'élargissement de la raie d'absorption, normalisé de sorte que son intégrale sur toute la raie (entre  $\omega_1$  et  $\omega_2$ ) soit égale à 1.

Par conséquent dans le cas d'un milieu optiquement mince,  $W_I(J'',J')$  varie linéairement avec  $K_{J''J'} \cdot L$ . D'autre part, dans ces conditions, la force de raie de la transition ( $K_{J''J'}$ ) de l'espèce considérée est proportionnelle à la population de l'espèce sondée suivant la relation [Lucht et al., 1978] :

$$K_{J''J'} = \frac{1}{8 \cdot \pi \cdot c \cdot \omega_0^2} \frac{g_{J'}}{g_{J''}} A_{J''J'} \cdot N_{J''} = \frac{h \cdot \omega_0}{c} B_{J''J'} \cdot N_{J''} \quad \text{Eq.II.23}$$

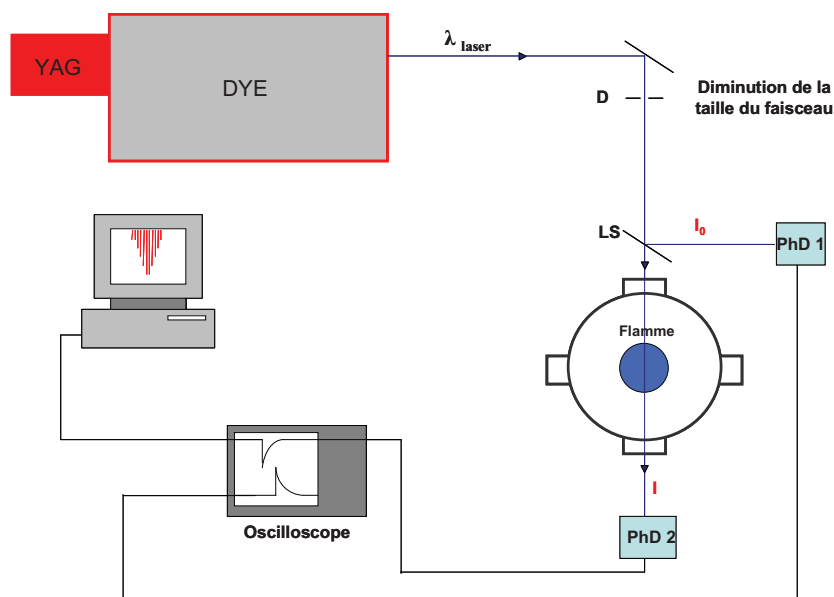
Avec :

- $c$  : la vitesse de la lumière ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;
- $N_{J''}$  : la population sur le niveau  $J''$  de la molécule (en  $\text{molécule} \cdot \text{m}^{-3}$ ) ;
- $B_{J''J'}$  et  $A_{J''J'}$  : respectivement les coefficients d'Einstein d'absorption ( $\text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et d'émission spontanée ( $\text{s}^{-1}$ ) pour la transition considérée ;
- $g_j$  : la multiplicité de spin du niveau ;
- $\omega_0$  : le nombre d'onde au maximum de la raie d'absorption (en  $\text{m}^{-1}$ ) ;
- $h$  : la constant de Planck ( $\text{g} \cdot \text{m}^2$ ).

Ainsi, par la mesure de l'absorptivité intégrée de la raie  $W_I(J'',J')$  (Eq.II.21) (calculée avec le logiciel ORIGIN<sup>®</sup>) qui permet la détermination de  $K_{J''J'}$ , on peut alors, grâce à la formule Eq.II.23, en déduire la valeur de la population rotationnelle  $N_{J''}$  de l'espèce sondée, puis de la population totale  $N_{\text{Tot}}$  à partir de la température (Eq.II.24, section II.3.1) et du facteur de Boltzmann (Eq.II.17).

#### II.2.3.5.2.2 Dispositif expérimental de mesure par absorption laser

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les mesures d'absorption simple passage sur les radicaux OH est présenté sur la Figure II.29.



**Figure II.29 :** Schéma typique du dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'Absorption Laser dans une flamme.

Un télescope, constitué d'un diaphragme D ( $\varnothing=1\text{mm}$ ) et de deux lentilles convergentes L1 ( $f = 250 \text{ mm}$ ) et L2 ( $f = 100 \text{ mm}$ ), est utilisé de manière à réduire la taille du faisceau laser à un diamètre d'environ 1 mm et donc d'optimiser la résolution spatiale de la technique. Une fraction de l'énergie du faisceau laser est prélevée au moyen d'une lame séparatrice (LS, 4%) placée avant le brûleur et son intensité  $I_0$  est mesurée par une photodiode (PhD1). Cette photodiode permet également de déclencher l'acquisition du signal au niveau de l'oscilloscope. La mesure d'absorption est réalisée en comparant cette valeur  $I_0$  à la valeur de l'intensité  $I$  du faisceau mesurée après son passage dans la flamme, au moyen d'une deuxième photodiode (PhD2). L'énergie laser injectée au niveau du brûleur est de l'ordre de  $5 \mu\text{J}$ . Des filtres interférentiels (UG11, transmission dans la gamme 250-400 nm) sont placés devant les photodiodes afin de s'affranchir de toute interférence spectrale.

Les mesures sont effectuées en réalisant un balayage de la longueur d'onde excitatrice sur la raie  $R_2(7)$  du radical OH au moyen de déplacements très fins de la longueur d'onde du laser à colorant ( $\Delta\omega = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ). Les valeurs de  $I_0$  et  $I$  sont obtenues à l'aide de l'oscilloscope numérique relié à un ordinateur muni d'une application Labview permettant le traitement des données. Celui-ci consiste à transférer la valeur maximale (en valeur absolue) de chacun des deux signaux ( $I_0$  et  $I$ ) et de normaliser le signal  $I$  par le signal  $I_0$ . Lors de l'acquisition d'un spectre, une fois entrée la valeur de la longueur d'onde initiale du balayage, le logiciel enregistre en temps réel les différentes valeurs d'intensité des signaux à des intervalles de temps définis par l'utilisateur et dépendant du nombre de tirs moyennés. A la fin de l'acquisition, l'ensemble de ces données (longueur d'onde, intensité des signaux) est alors stocké dans un fichier directement transférable sous Excel. Il est alors possible de tracer le spectre d'absorption à partir de l'évolution relative du rapport  $I/I_0$  en fonction de la longueur d'onde du laser.

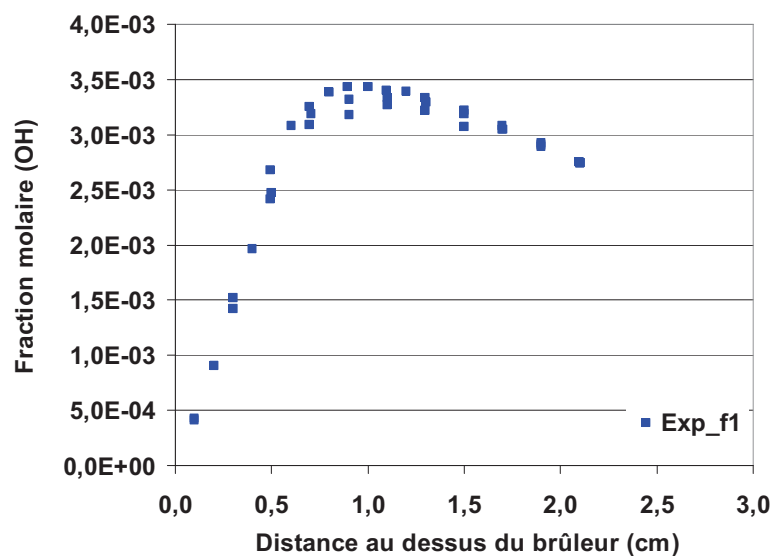
### II.2.3.5.3 Méthode d'obtention des profils de concentration absolue de OH

La procédure d'obtention des profils de concentration absolue de OH dans la flamme nécessite plusieurs étapes.

La première étape consiste à établir dans chaque flamme le profil de concentration relative de l'espèce considérée par FIL (mesure locale). La seconde étape consiste à calibrer ce profil par absorption Laser. Le calibrage est réalisé dans une zone où la concentration de l'espèce est stationnaire (dans les gaz brûlés pour OH).

Le calibrage est effectué, pour chaque espèce, dans une seule flamme, dite « flamme de référence ». Les autres flammes étudiées sont calibrées à partir de la flamme de référence par comparaison des signaux de fluorescence à une position donnée et notamment du rapport  $SF_{\text{Flamme}}/SF_{\text{Référence}}$ . Nous avons choisi cette méthode car la détermination expérimentale des rapports  $SF_{\text{Flamme}}/SF_{\text{Référence}}$  engendre une incertitude moins importante que le calibrage individuel et séparé de chacune des flammes [Pillier, 2003].

La flamme de référence qui a été choisie est la flamme  $H_2/HI/O_2/Ar$  (Flamme-1). La concentration absolue de OH est mesurée par absorption laser, comme décrit précédemment. La mesure étant intégrée sur le diamètre de la flamme, elle peut être corrigée, si besoin est, des inhomogénéités de la répartition radiale de l'espèce. Les rapports  $SF_{\text{Flamme}}/SF_{\text{Référence}}$ , permettant de calibrer les profils d'évolution de OH dans les autres flammes, sont moyennés sur une dizaine de mesures pour chaque flamme. Ils sont ensuite corrigés des variations éventuelles du taux de quenching et de la température entre les différentes flammes. Les profils d'évolution des espèces sont finalement transformés en profils de fraction molaire, grandeur sans dimension indépendante de la température, couramment utilisée en modélisation cinétique. A titre d'exemple, le profil d'évolution du radical OH obtenu dans la flamme-1 par cette procédure est présenté sur la Figure II.30.



**Figure II.30 :** Profil d'évolution de la concentration absolue de OH mesuré par FIL et calibré par absorption laser dans la flamme-1 ( $H_2/O_2/Ar$ ,  $\phi=0,5$  P=60 Torr).

## II.3 Mesure de la température par Fluorescence Induite par Laser

La température est une grandeur indispensable à la compréhension de la structure d'une flamme. Ce paramètre est représentatif des principaux phénomènes intervenant dans les processus d'oxydation qui s'y déroulent. L'influence de la température sur les processus chimiques est d'autant plus complexe que son effet sur les constantes de vitesse est souvent non linéaire (relation d'Arrhenius). En modélisation cinétique, la connaissance du profil de température permet également de s'affranchir de la résolution de l'équation de conservation de l'énergie. Par conséquent ce paramètre est une variable d'entrée très importante.

Comme mentionné précédemment, la spectroscopie d'absorption laser, utilisée pour le calibrage en absolu des profils de concentration obtenus par FIL, nécessite également une mesure précise de la température du milieu afin de relier la population mesurée  $N_J$  à la population totale de l'espèce  $N_{Tot}$  par l'intermédiaire du facteur de Boltzmann (Eq.II.17). Pour ces raisons, la précision et la marge d'erreur sur la mesure expérimentale de la température ainsi que la résolution spatiale doivent donc être optimales afin de se placer dans les meilleures conditions de calcul [Rensberger et al., 1989].

Diverses méthodes expérimentales sont généralement utilisées pour mesurer la température en condition de flamme. La plus courante est la technique du thermocouple recouvert qui est cependant une méthode intrusive pour le milieu réactionnel [Biordi, 1977]. Les réactions catalytiques ainsi que les pertes de chaleur par radiation et par conduction inhérentes à cette technique peuvent cependant être réduites au moyen de traitements et de techniques de correction appropriés [Kent, 1970 ; Wagner et al., 1960]. L'utilisation d'un thermocouple demeure néanmoins délicate en présence de milieux corrosifs [Surdyk, 1994]. En outre, la résolution spatiale de cette technique dépend directement de la taille de la jonction des fils du thermocouple, paramètre qui est souvent difficile à maîtriser. Les méthodes de diagnostics optiques sont quant à elles non intrusives et permettent, pour certaines d'entre elles, des mesures de température in-situ. Très sensibles et bénéficiant d'une excellente résolution spatiale, ces méthodes sont globalement plus précises. Les méthodes les plus couramment utilisées sont la Fluorescence Induite par Laser [Tamura et al., 1998] et les spectroscopies de diffusion Raman et Rayleigh [Bergmann et al., 1995 ; Nguyen et al., 1996].

Compte tenu de l'agressivité de notre milieu réactif, la technique que nous avons retenue pour mesurer la température des flammes est la Fluorescence Induite par Laser. La méthode de mesure est basée sur la loi de Boltzmann. Elle consiste à exciter plusieurs niveaux rovibroniques d'une espèce et à mesurer la population relative sur chacun de ces niveaux. La présence d'un équilibre thermodynamique permet de relier directement ce rapport de population à la température du milieu [Rensberger et al., 1989]. Cette méthode nécessite de travailler de préférence en milieu stationnaire et elle est donc tout à fait adaptée à la mesure de la température dans les flammes laminaires de prémélange, stabilisées à basse pression.

### II.3.1 Principe de la technique

En équilibre thermodynamique, la population d'une espèce chimique se trouvant sur un niveau d'énergie inférieur  $N_{j''}$  est directement lié à la loi de Boltzmann :

$$N_{j''} = \frac{N_{\text{Tot}}}{Z_{\text{Tot}}} \cdot g_{j''} \exp\left[-\frac{E_{j''}}{kT}\right] \quad \text{Eq.II.24}$$

Avec :

- $N_{j''}$  : population du niveau inférieur pompé par le laser (molécule.m<sup>-3</sup>) ;
- $N_{\text{Tot}}$  : population totale de l'espèce (molécule.m<sup>-3</sup>) ;
- $Z_{\text{Tot}}$  : fonction de partition totale ;
- $g_{j''}$  : dégénérescence du niveau rotationnel ( $2J''+1$ ) ;
- $E_{j''}$  : énergie du niveau pompé (J) ;
- $k$  : constante de Boltzmann (J.K<sup>-1</sup>) ;
- $T$  : température du milieu (K).

Ainsi en excitant au moins deux transitions rovibroniques d'une même espèce et en collectant le signal de fluorescence SF correspondant (et donc en mesurant  $N_{j''}$ ), il est théoriquement possible de déterminer la température du milieu.

Généralement les mesures de température sont effectuées sur le radical OH, qui présente l'avantage d'être présent en quantité suffisante tout le long de la flamme, et dont la spectroscopie est parfaitement connue.

Typiquement, l'excitation d'une transition conduit à trois raies de fluorescence ( $\Delta J'' = 0, \pm 1$ ). La bande passante spectrale de la détection doit donc être adaptée pour pouvoir collecter ces trois raies, et ceci quel que soit le niveau rotationnel excité. Le fait de collecter le signal de fluorescence sur tout le spectre (collection en large bande) permet donc de prendre en compte les redistributions rotationnelles.

Typiquement, dans le domaine linéaire en énergie, le flux de photons recueillis s'exprime sous la forme :

$$\text{SF} = \frac{G \cdot \Omega \cdot V}{4 \cdot \pi} N_1^0 \cdot B_{12} \cdot U_v \frac{\sum A_{21}}{\sum (A_{21} + Q_{21})} \quad \text{Eq.II.25}$$

Avec :

- $\sum A_{21}$  : somme des coefficients d'Einstein d'émission spontanée pour les raies de fluorescence.

L'excitation des différentes transitions rovibroniques de l'espèce sélectionnée est effectuée par l'acquisition d'un spectre d'excitation en régime de fluorescence linéaire en énergie. Cette procédure consiste à réaliser un balayage en longueur d'onde du laser sur la région spectrale contenant les transitions retenues. Le signal de fluorescence est collecté et normalisé par l'intensité laser en temps réel afin de prendre en compte les variations éventuelles de cette dernière. Le spectre ainsi obtenu est ensuite stocké dans un fichier, puis analysé afin de relever les intensités correspondant à chacune des transitions excitées. A partir de l'expression du flux de fluorescence (Eq.II.16) et de la relation de Boltzmann (Eq.II.24),

on peut relier la température  $T$  du milieu au signal de fluorescence mesuré pour chacune des transitions rovibroniques :

$$\text{Ln}\left(\frac{SF \sum (A_{21} + Q_{21})}{U_v B_{12} \cdot g_j \sum A_{21}}\right) = K - \frac{E_{j''}}{k.T} \quad \text{Eq.II.26}$$

A partir de la relation Eq.II.26, si on trace pour chacune des transitions excitées le logarithme népérien du signal de fluorescence normalisé par la densité d'énergie laser  $U_v$  et corrigé par le rapport  $(\sum (A_{21} + Q_{21}) / B_{12} \cdot g_j \sum A_{21})$  en fonction de l'énergie  $E_{j''}$  du niveau rovibronique pompé, on obtient une droite dite droite de Boltzmann dont la pente  $(-1/k.T)$  permet de déterminer la température du milieu.

### **II.3.2 Prise en compte des phénomènes de quenching, de trapping et d'absorption laser**

Les difficultés inhérentes à la technique de mesure de température par FIL en régime linéaire dans les flammes basse pression ont notamment été étudiées par [Rensberger *et al.*, 1989] et [Desgroux *et al.* 1995]. Il s'agit notamment de l'influence des paramètres suivants sur la mesure de la température :

- la redistribution collisionnelle, par transfert rotationnel (RET) ou vibrationnel (VET) de population lors de l'excitation laser ;
- la relaxation collisionnelle (quenching) ;
- l'absorption du laser et du signal de fluorescence (« Trapping ») le long du chemin optique dans la flamme.

Pour éviter que ces différents facteurs perturbent les mesures de température, les auteurs préconisent l'enregistrement du signal sur toute la bande passante, la mesure du signal de fluorescence au pic temporel et le choix d'une transition de niveau  $J'$  élevé. Par conséquent, l'excitation de la bande A-X(0,0) du radical OH plutôt que la bande A-X(1,0), peut s'avérer extrêmement délicate du fait des problèmes d'absorption laser et de « Trapping ».

Ces deux phénomènes peuvent être corrigés partiellement en normalisant le signal de fluorescence par la densité d'énergie laser  $U_v$  (signal de référence) enregistré après que le faisceau laser ait traversé la flamme (Eq.II.26)

Une autre méthode plus complète de correction de ces processus, développée par Desgroux [Desgroux *et al.* 1995], peut également être utilisée. Cette méthode suppose que les phénomènes d'absorption et de trapping puissent être considérés comme une atténuation des intensités du laser et des raies de fluorescence via la loi de Beer-Lambert. Un facteur correctif est alors évalué pour chaque transition au moyen d'un programme itératif. Les données d'entrée du programme sont la concentration absolue du radical OH ainsi que ses constantes spectroscopiques à la température estimée de ce milieu.



## II.3.3 Protocole de mesure de la température par FIL sur le radical OH

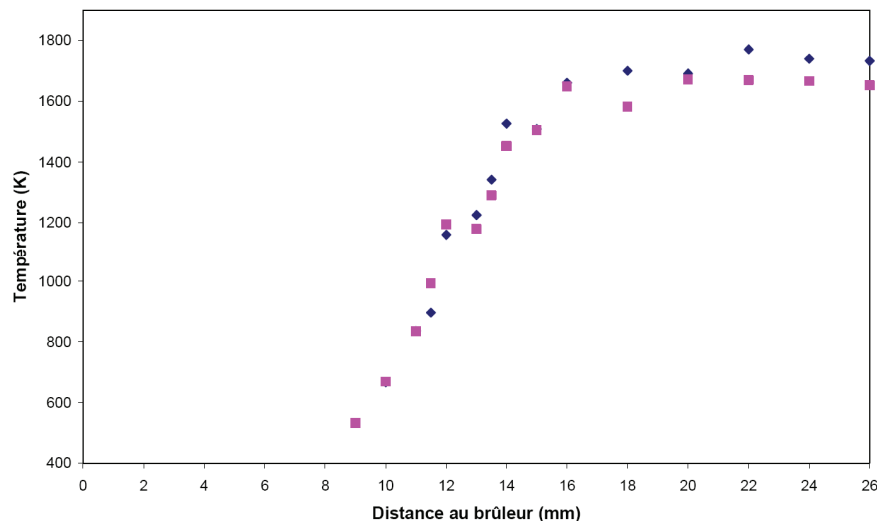
### II.3.3.1 Sélection des transitions

Les profils de température ont été mesurés par FIL à partir des spectres d'excitation du radical OH, dans la bande vibrationnelle A-X (0,0) déjà utilisée pour la mesure des profils de concentration de OH.

Les critères de choix des raies à exciter sont les suivants :

- les raies doivent être résolues ;
- elles doivent couvrir une large gamme d'énergie  $E_J^n$  ;
- elles doivent être regroupées spectralement pour faciliter l'acquisition du spectre ;
- les niveaux pompés doivent être suffisamment peuplés aux températures de la flamme.

Cependant, bien que ce soit l'idéal, la détermination expérimentale des profils de température sur un nombre conséquent de raies représente un travail considérable. Une méthode plus rapide et tout aussi précise, consiste à faire l'acquisition des spectres d'excitation sur une zone spectrale plus étroite en ne travaillant que sur un nombre de transitions restreint. Cette approche a notamment été testée et validée par Pillier [Pillier, 2003]. L'auteur a comparé les profils de température de plusieurs flammes méthane/éthane/air obtenus à partir de l'excitation de douze raies avec ceux obtenus à partir de l'excitation de seulement quatre raies judicieusement sélectionnées. Les résultats montrent qu'il y a un bon accord entre les deux séries de mesures, et ceci pour toutes les conditions de flamme testées (Figure II.31).



**Figure II.31 :** Profils de température mesurés dans une flamme pauvre de méthane/éthane, déterminés à partir de douze ou quatre raies du radical OH, [Pillier, 2003].

Au vu de la qualité des mesures de température par FIL sur OH via l'excitation de seulement 4 raies, nous avons opté pour cette méthode pour la mesure des profils de

température des flammes H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HI/O<sub>2</sub>/Ar étudiées. Outre le gain de temps, le balayage sur une gamme restreinte de longueur d'onde lors de l'acquisition des spectres limite les variations de l'énergie du faisceau, ainsi que les risques de modification de l'axe d'excitation du laser.

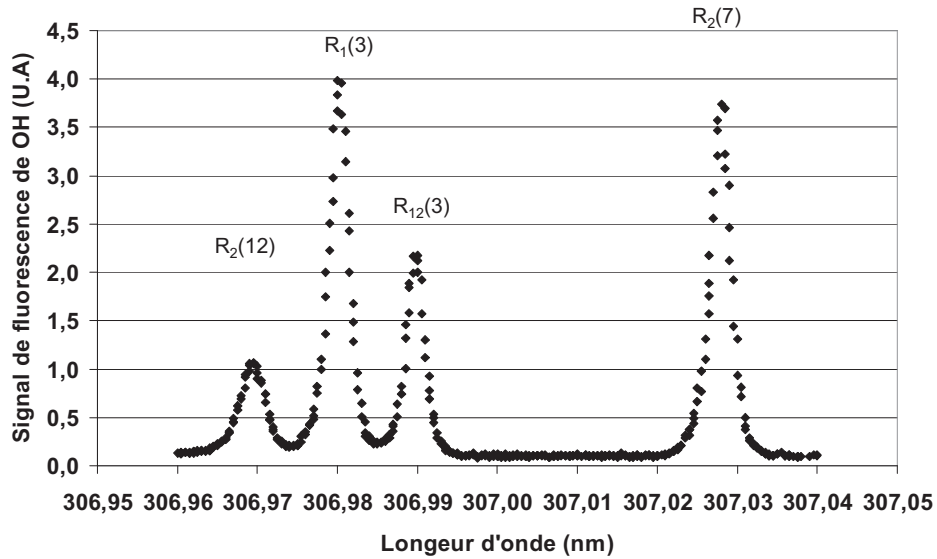
Les quatre transitions que nous avons sélectionnées sont celles préconisées par Pillier [Pillier, 2003] (Tableau II.8). Elles couvrent un domaine énergétique allant de 202,1 à 2879 cm<sup>-1</sup> sur une fenêtre spectrale de 1 Å°. Les données spectroscopiques nécessaires à la mesure de la température par FIL à partir de ces quatre raies, sont tirées de la base de données LIFBASE [Luque et Crosley, 1998], et sont également regroupées dans le Tableau II.8.

Raie	N''	J''	g <sub>J''</sub>	E <sub>J''</sub> (cm <sup>-1</sup> )	λ (nm)	B <sub>J''J''</sub> (m <sup>2</sup> .J <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Σ(A <sub>J''J''</sub> ) (s <sup>-1</sup> )
R2(12)	12	11,5	24	2879	306,951	1,747E+09	1228417
R1(3)	3	3,5	8	202,1	306,960	1,333E+09	1427920
R21(3)	3	3,5	8	202,1	306,969	7.173E+08	1426460
R2(7)	7	6.5	14	1077.1	307,007	1.798E+09	1361220

**Tableau II.8 :** Données spectroscopiques des transitions sélectionnées pour la mesure de température à partir de l'excitation de la bande A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>- X<sup>2</sup>Π (0, 0) du radical OH (LIFBASE, [Luque et al., 1998]).

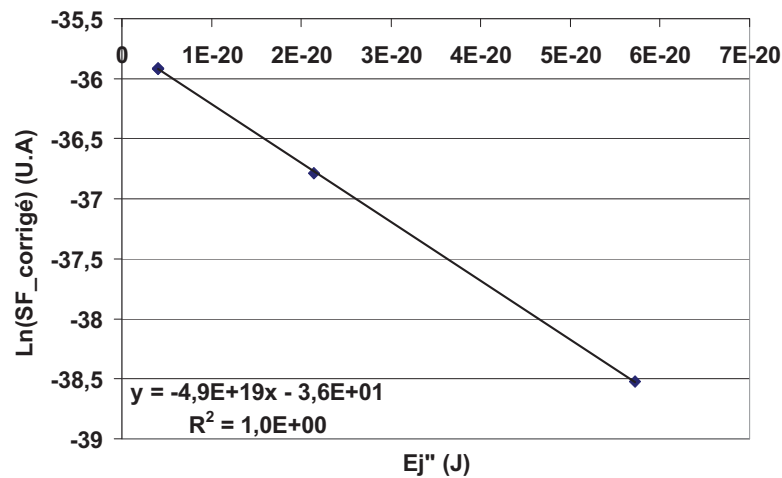
### II.3.3.2 Mesure des profils de température dans les flammes

Le dispositif expérimental utilisé a été présenté dans la section II.2.3.3. La bande passante de collection de la fluorescence est fixée à 24 nm centrée sur 312 nm afin de couvrir la totalité du spectre de OH et de prendre en compte les redistributions rotationnelles. Les profils de température sont obtenus en faisant l'acquisition du spectre d'excitation correspondant aux quatre raies sélectionnées dans la gamme spectrale 306,95 - 307,05 nm (Figure II.32) à différentes positions dans la flamme.



**Figure II.32 :** Raies de la bande A-X(0,0) du radical OH retenues pour la mesure des profils de température.

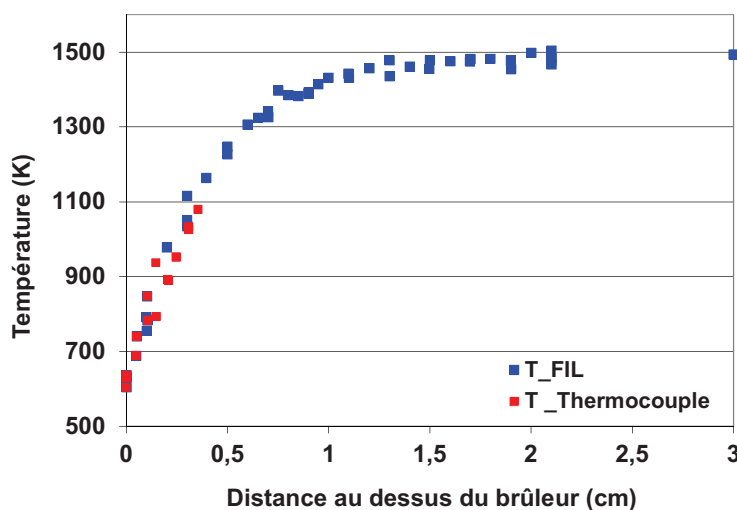
Le calcul de la température est réalisé à partir des signaux de fluorescence mesurés au maximum de chacune des quatre raies du spectre. Ces signaux sont ensuite corrigés de la densité spectrale du laser et du rendement quantique de fluorescence puis utilisés pour tracer la droite de Boltzmann de pente  $(-1/kT)$  permettant d'obtenir la température (Figure II.33).



**Figure II.33 :** Exemple de droite de Boltzmann obtenue dans les gaz brûlés de la flamme-1 ( $H_2/O_2/Ar$ ,  $\phi=0,5$ ,  $P=60Torr$ ) à partir de l'excitation des quatre raies sélectionnées.

Il est possible de déterminer la température par FIL sur le radical OH à partir du moment où la concentration de ce radical est suffisamment importante dans la flamme. Or, le profil d'évolution de OH dans les flammes  $H_2/H_2O/HI/O_2/Ar$  est tel que, près du brûleur, sa concentration devient relativement faible. De ce fait, les mesures de température par FIL deviennent très délicates et entachées d'une importante incertitude. C'est pourquoi, les mesures de température à proximité du brûleur (distances au poreux  $< 3$  mm) sont réalisées à l'aide d'un thermocouple de type Chromel-Alumel (jonction  $< 1$  mm), parfaitement adapté à la gamme de température rencontrée dans cette zone de la flamme

Le profil de température mesuré dans la flamme-1 ( $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60\text{Torr}$ ) est reporté sur la Figure II.34. Globalement nous obtenons un bon accord entre les mesures réalisées par FIL et par thermocouple.



**Figure II.34 :** Profil de température mesuré par FIL et par thermocouple Chromel-Alumel dans la flamme-1 ( $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60\text{Torr}$ ).

## II.4 Résultats expérimentaux et discussion

Des quatre flammes retenues pour étudier la réactivité du système  $\{\text{I},\text{O},\text{H}\}$  présentées dans la section II.1.3 (Tableau II.3), seules les flamme-1 ( $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60\text{Torr}$ ) et -2 ( $\text{H}_2/2,85\%\text{HI}/\text{O}_2/\text{Ar}$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60\text{Torr}$ ) ont pu être caractérisées à l'aide des différentes techniques d'analyse mises en œuvre. Les profils d'évolution de trois espèces chimiques HI,  $\text{H}_2\text{O}$  et OH ainsi que de la température ont été mesurés expérimentalement.

Malheureusement, le délai important lié à l'approvisionnement en iodure d'hydrogène anhydre pur (délai de deux années, insoupçonné en début de projet), associé aux nombreux problèmes techniques rencontrés, ne nous ont permis de caractériser ni les flamme-3 ( $\text{H}_2/2,2\%\text{HI}/\text{O}_2/\text{Ar}$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60\text{Torr}$ ) et -4 ( $\text{H}_2/4,53\%\text{H}_2\text{O}/2,85\%\text{HI}/\text{O}_2/\text{Ar}$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60\text{Torr}$ ), ni de développer la mesure du radical IO par FIL comme initialement prévu.

Les profils d'évolution des espèces chimiques et de la température ont été mesurés au minimum deux fois afin de vérifier la bonne reproductibilité des mesures. Des incertitudes (écart type relatif) de l'ordre de  $\pm 3\%$ ,  $\pm 1,7\%$  et  $\pm 5\%$  ont été obtenues respectivement pour les mesures de  $\text{H}_2\text{O}$ , OH et HI. L'incertitude sur la mesure de la température est quant à elle estimée à  $\pm 25\text{K}$ .

Signalons que, comme pour toute approche expérimentale, une bonne reproductibilité des mesures ne signifie pas forcément une bonne fiabilité des mesures. On peut en effet obtenir une bonne reproductibilité tout en répétant des erreurs systématiques. Ces dernières, souvent difficiles à évaluer, dépendent notamment de la technique utilisée, du mode de calibrage mis en œuvre, et de la nature de l'espèce mesurée.

D'autre part, un changement de poreux ayant été nécessaire entre la mesure de HI et de H<sub>2</sub>O par IRTF et les mesures de OH et de la température par FIL (et thermocouple) dans la flamme-2, nous avons observé un décalage de la position des profils de quelques millimètres. La position des profils de H<sub>2</sub>O et de la température devant être très proche, nous avons choisi de caler la position du gradient du profil de l'eau sur celui de la température selon une procédure (Eq.II.27) préconisée dans la littérature [Ancia et al., 1996 ; Musick et al., 1996]. Le décalage du profil de H<sub>2</sub>O déterminé au moyen de cette relation, a ensuite été appliqué à celui de HI.

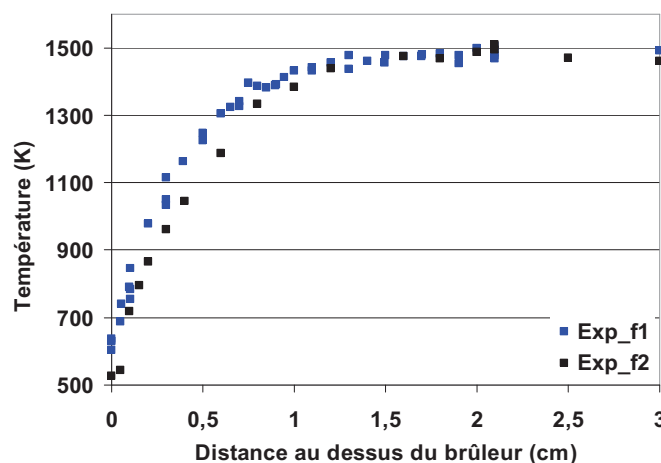
$$(X_{\text{H}_2\text{O}})_z = (X_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{max}} \frac{(T_z - T_0)}{(T_{\text{max}} - T_0)} \quad \text{Eq.II.27}$$

Avec :

- $(X_{\text{H}_2\text{O}})_z$  et  $T_z$  : respectivement la fraction molaire de H<sub>2</sub>O calculée et la température mesurée à la position  $z$  ;
- $(X_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{max}}$  et  $T_{\text{max}}$  : respectivement les mesures maximales de la fraction molaire de H<sub>2</sub>O et de la température ;
- $T_0$  : la température initiale mesurée (au niveau du poreux).

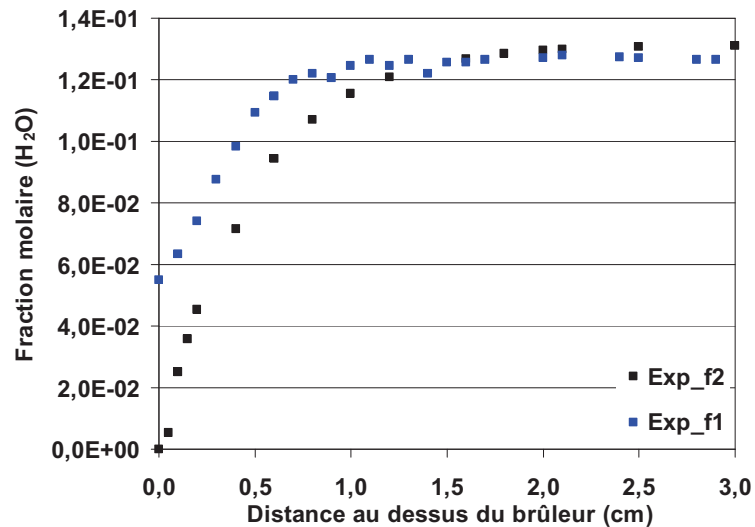
Les résultats expérimentaux obtenus pour la caractérisation des flamme-1 et -2 sont reportés sur les Figure II.35 à Figure II.38.

Les profils de température des deux flammes, présentés sur la Figure II.35, montrent que la température présente un fort gradient entre 0 et 1 cm avant de se stabiliser à environ 1500 K dans les gaz brûlés. L'injection de HI dans la flamme d'hydrogène n'induit pas une variation significative de la température dans le milieu réactionnel. Par contre l'effet sur la température mesurée au poreux est plus notable. En effet des températures de 630 et de 526 K ont été mesurées au poreux respectivement pour les flamme-1 et -2, soit une différence de 104 K. De plus, le profil de température de la flamme-2 est légèrement décalé vers les gaz brûlés par rapport à celui de la flamme-1.



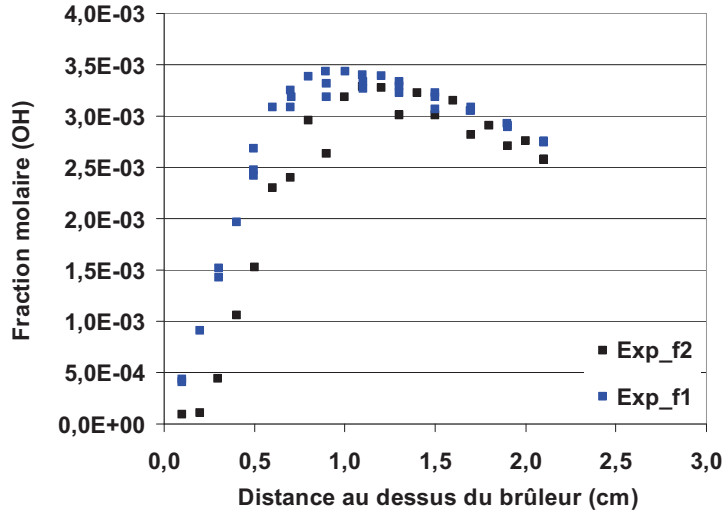
**Figure II.35 :** Profils de température obtenus dans les deux flammes H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HI/O<sub>2</sub>/Ar (■ flamme-1, ■ flamme-2).

Les profils d'évolution de l'eau pour les deux flammes sont présentés sur la Figure II.36. La différence de température précédemment observée au niveau du poreux et induite par l'injection de HI, se traduit ici par une diminution non négligeable de la quantité de H<sub>2</sub>O au niveau du brûleur dans la flamme-2. Cette diminution de H<sub>2</sub>O ainsi que le décalage de la position du gradient vers les gaz brûlés, peut s'expliquer par un effet inhibiteur de HI dans la cinétique d'oxydation, comme c'est le cas en général pour les espèces halogénées [Wilson *et al.*, 1969]. Il est intéressant de noter que comme dans le cas de la température, l'injection de HI dans la flamme d'hydrogène ne modifie pas de manière significative la fraction molaire de H<sub>2</sub>O mesurée dans la zone des gaz brûlés.



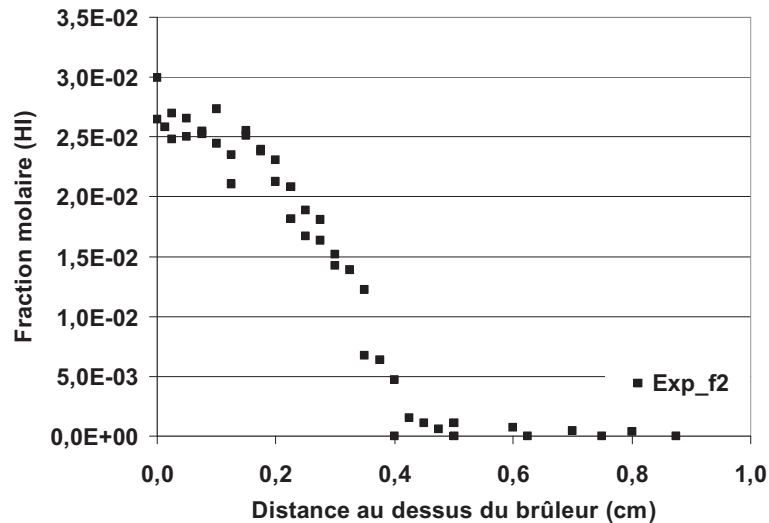
**Figure II.36 :** Profils de H<sub>2</sub>O obtenus dans les deux flammes H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HI/O<sub>2</sub>/Ar (■ flamme-1, ■ flamme-2).

Les profils d'évolution du radical OH dans les deux flammes sont comparés sur la Figure II.37. Notons que les mesures sont relativement dispersées au niveau du pic de fraction molaire situé aux environs de 1 cm au-dessus du brûleur, et ceci pour les deux flammes. Comme pour les résultats précédents, l'injection de HI se traduit à nouveau par un décalage du profil vers les gaz brûlés traduisant l'effet inhibiteur de l'iode. On observe également une diminution de la quantité de OH mesurée près du brûleur dans la flamme-2. Tout comme pour H<sub>2</sub>O, la quantité de HI injectée n'a pas d'effet significatif sur les quantités de OH mesurées dans les gaz brûlés.



**Figure II.37 :** Profils de OH obtenus dans les deux flammes H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/HI/O<sub>2</sub>/Ar (■ flamme-1, ■ flamme-2).

Aucune comparaison entre flammes n'a pu être effectuée pour HI vu qu'une seule flamme d'hydrogène ensemencée en iode (flamme-2) a pu être caractérisée dans le cadre de ce travail. Le profil d'évolution de HI dans la flamme-2 est présenté sur la Figure II.38. Le profil fait apparaître une forte dispersion des points expérimentaux à proximité du poreux. L'espèce est complètement consommée au-delà de 4 mm au dessus du brûleur.



**Figure II.38 :** Profils de HI obtenu dans la flamme -2.

Même si une dispersion assez marquée des mesures de HI est observée, son profil est néanmoins bien défini. Le fait que la moyenne des fractions molaires de HI mesurées à proximité du poreux soit plus proche de 2,6% que de la valeur de 2,85% correspondant à la quantité injectée peut en partie s'expliquer par une réactivité du mélange gazeux dans les lignes d'alimentation et au niveau du poreux. Comme indiqué dans la section II.1.2.4.2, une maintenance très régulière de l'ensemble du dispositif expérimental s'avère nécessaire afin de limiter ces phénomènes.

## II.5 Conclusions

Les différentes parties, fonctions et caractéristiques du dispositif expérimental mis en œuvre pour l'étude de la réactivité de l'iode dans des conditions représentatives d'un accident grave dans un REP ont été présentées. Le réacteur de laboratoire utilisé est un brûleur à flamme plate placé dans une enceinte de combustion basse pression. L'alimentation du brûleur se fait au moyen de régulateurs de débits massiques via des lignes thermostatées en Inox et en PFA. L'avantage du brûleur est qu'il permet de travailler dans une gamme de température représentative de celle rencontrée au dessus du combustible dégradé dans un REP en conditions d'accident grave (de l'ordre de 2000 K). Le brûleur à flamme plate permet également de s'affranchir des contraintes physiques et de dynamique des fluides afin d'étudier la cinétique du milieu réactionnel.

L'étude du système {I, O, H} est réalisée grâce à l'analyse de la structure de flammes monodimensionnelles hydrogène/oxygène/argonensemencées en vapeur d'eau et en iode sous forme d'iodure d'hydrogène. Du fait de l'agressivité du milieu réactionnel, une maintenance lourde du dispositif expérimental a été nécessaire tout au long de l'étude. Quatre conditions de flammes ont été initialement définies de manière à étudier l'effet de deux paramètres importants sur la cinétique du milieu réactionnel, à savoir le taux d'ensemencement en iode et le rapport vapeur d'eau/hydrogène. Les flammes sont caractérisées par un ensemencement en HI compris entre 2,20% et 2,85%, par un facteur de richesse égal à 0,5 et par un rapport  $[H_2O]/[H_2O+H_2]$  compris entre 0% et 25%.

Le choix, les principes et les caractéristiques des différentes approches analytiques mises en œuvre dans le cadre de ce travail ont également été décrits dans ce chapitre. Les techniques d'analyse retenues pour l'étude de la structure des flammes  $H_2/H_2O/HI/O_2/Ar$ , suite aux observations expérimentales et à une étude bibliographique sont, la Spectrométrie d'Absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la Fluorescence Induite par Laser (FIL). Ces deux techniques ont été couplées au dispositif expérimental pour la mesure des profils des espèces stables HI et  $H_2O$  par IRTF, et pour la mesure du radical OH ainsi que de la température par FIL. Le calibrage des profils en concentrations absolues a été réalisé à l'aide de mélanges étalons pour les mesures par IRTF, et par absorption laser pour les mesures par FIL. La mesure de la température dans le milieu réactionnel a également été réalisée par FIL. Du fait de la faible quantité de OH présente au niveau du poreux, et des problèmes de diffusion du faisceau d'excitation laser, des mesures par thermocouple ont été mises en œuvre pour compléter les profils de température. Signalons que les profils de température mesurés par ces deux méthodes présentent un très bon accord.

Les délais d'approvisionnement en HI ne nous ont malheureusement permis de n'étudier que deux des quatre flammes  $H_2/H_2O/HI/O_2/Ar$  que nous avons pu stabiliser dans nos conditions expérimentales.

Les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de ce travail montrent que l'injection de HI dans la flamme d'hydrogène ( $\phi=0,5$ ,  $P=60$ Torr) induit une baisse de la température et



## Conclusions

des quantités de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{OH}$  mesurées à proximité du poreux. L'injection de  $\text{HI}$  induit également un déplacement vers les gaz brûlés plus ou moins significatif des profils de température ainsi que de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{OH}$ . Cette observation peut s'expliquer par un effet inhibiteur de l'iode dans la cinétique de combustion comme c'est le cas pour les espèces halogénées de manière générale. L'iodure d'hydrogène n'ayant été injecté que dans une seule flamme nous n'avons pas pu analyser l'effet de sa concentration dans le milieu réactionnel sur l'évolution des différentes espèces chimiques et de la température.

Les données cinétique obtenues ont servi de base pour le développement d'un mécanisme cinétique détaillé du système  $\{\text{I},\text{O},\text{H}\}$  présenté dans le chapitre 3.

# Bibliographie

**Ancia R., Vandooren J., Van Tiggelen P. J. (1996)**, Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 1996/pp. 1009–1016: “Experimental study of the structure of rich ethane flames”

**Barnes I., Becker K.H., Starcke J. (1992)**, Chemical Physics Letters 196, 578-582: “FTIR spectroscopic observation of gaseous HOI”

**Bergmann V., Stricker W. (1995)**, Applied Physics B, 61, pp. 49-57: “H2 CARS Thermometry in a Fuel-Rich, Premixed, Laminar CH4/air Flame in the Pressure Range Between 5 and 40 Bar”

**Biordi J.C. (1977)**, Progress in Energy and Combustion Science, 3, 151-173: “Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames”

**Bloss W.J., Gravestock T J., Heard D. E., Ingham T., Johnson G. P., Lee J. D. (2002)**, J. Environ. Monit., 2003, 5, 21–28: “Application of a compact all solid-state laser system to the in situ detection of atmospheric OH, HO2, NO and IO by laser-induced fluorescence”

**Boulon G. (2006)**, Techniques de l'ingénieur AF 3 275 : “Sources lasers à l'état solide. Fondements”

**Cattolica R.J. (1979)**, Sandia Laboratories Energy Report SAND79-8717: “Laser Absorption Measurements of OH in an Atmospheric Pressure Methane-Air Flat Flame”

**Cecil E., McDaniel J. C. (2005)**, 38th AIAA Thermophysics Conference 6-9 June, 4695, Toronto, Ontario Canada: “Planar Velocity and Temperature Measurements in Rarefied Hypersonic Flow Using Iodine LIF”

**Crochet M. (2008)**, Thèse de doctorat, Université Lille 1 Sciences et Technologies : “Adéquation moteurs propres-carburants en combustion homogène. Etude Expérimentale en machine à compression rapide et modélisation des carburants modèles types gazoles en milieu ultra pauvre”

**Crunelle B. (1995)**, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille : “Etude de flammes basse pression de méthane et d'éthane par couplage faisceau

moléculaire – spectrométrie de masse avec ionisation par impact électronique ou multiphonique, et par modélisation”

**Dalibart M. et Servanta L. (2000)**, Techniques de l'ingénieur, P 2 845, pp 1-26 : “Spectroscopie dans l’infrarouge”

**Dao D.Q. (2010)**, Thèse de doctorat, Université Lille 1 Sciences et Technologies : “Technologies de recombustion avancée des oxydes d’azote : Etude expérimentale et cinétique sur un pilote semi-industriel”

**Decottignies V., (2000)**, Thèse de doctorat, Université Artois : “Incinération de composés organiques volatils oxygénés. Etude expérimentale et modélisation cinétique de l’oxydation de la méthyl éthyl cétone, de l’acétate d’éthyle et du butane-2-ol dans les flammes de méthane”

**De Ferrieres S. (2008)**, Thèse de doctorat, Université Lille 1 Sciences et Technologies : “Combustion de mélanges gaz naturel/hydrogène dans des flammes laminaires prémélangées. Etude expérimentale et modélisation”

**Desgroux P. Gasnot L., Pauwels J-F., Sochet L-R. (1994)**, Combustion Science, and Technology 100, 379: “A comparison of ESR and LIF Hydroxyl Radical Measurements in flame”

**Desgroux P., Gasnot L., Pauwels J-F., Sochet L.R. (1995)**, Applied Physics B, 61, p. 401: “Correction of LIF Temperature Measurements for Laser Absorption and Fluorescence Trapping in a Flame”

**Devynck P., Desgroux P., Gasnot L., Therssen E., Pauwels J.F. (1998)**, The Combustion Institute 1998, pp. 461–468 : “CCl, CH, and NO LIF measurements in methane-air flames seeded with chlorinated species: influence of CH<sub>3</sub>Cl and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> on CCl and NO formation”

**Doizi D., Dauvois V., Roujou J.L., Lorin V., Fauvet P., Larousse B., Carles P., Hartmann J.M. (2009)**, International Journal of Hydrogen Energy 34 4275 – 4282: “Experimental study of the vapour–liquid equilibria of HI–I<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O ternary mixtures, Part 1: Experimental results around the atmospheric pressure”

**Eckbreth A.C. (1988)**, Abacus Press, (Cambridge): “Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species”

**Fernandez S.J., Murphy L.P., Rankin R.A. (1984)**, Analytical chemistry, vol. 56, No. 8, July 1984, pp 1285-1288: “Determination of elemental iodine by gas chromatography with electron capture detection”

**Gasnot L., (1995)**, Thèse de doctorat, Université Lille 1 Sciences et Technologies : “Application du couplage de la fluorescence induite par laser et de la chromatographie à l’étude de la formation de NO dans des flammes basse pression méthane/air”

**Girault N., Dickinson S., Funke F., Auvinen A., Herranz L., Krausmann E. (2006)**, Nuclear Engineering and Design 236(12), 1293-1308: “Iodine behaviour under LWR accident conditions: Lessons learnt from analyses of the first two Phebus FP tests”

**Gravestock T.J., Blitz M. A., Heard D. E. (2009)**, Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 823–834: “A laser induced fluorescence study relating to physical properties of the iodine monoxide radical”

**Grinberg P. Mester Z., D’Ulivo A., Sturgeon R. E., (2009)**, Institute for National Measurements Standards, National Research Council Canada, Ottawa, Ontario, Canada K1A 0R6 : “Gas chromatography–mass spectrometric identification of iodine species arising from photo-chemical vapor generation”

**Hartlieb A. T., Atakan B., Kohse-Höinghaus K. (2000)**, Combustion and flame 121(4) p 610 – 624: “Effects of a sampling quartz nozzle on the flame structure of a fuel-rich low-pressure propene flame”

**Hartmann J.M., Coudert L.H., Doizi D., Dauvois V., Roujou J.L., Lorin V., Larousse B., Fauvet P., Carles P. (2009)**, International Journal of Hydrogen Energy 34 162–168 : “Speciation of the gaseous phase of the HI section of the iodine sulphur thermochemical cycle by modeling and inversion of FTIR spectra”

**Herzberg G. H. (1950)**, Van Nostrand, (New York), p. 208: “Molecular spectra and molecular structure 1, spectra of diatomic molecules”

**Hirschfelder J.O., Curtiss C. F., Campbell D. E., (1953)**, Symposium (International) on Combustion, Volume 4, Issue 1, Pages 190-211: “The theory of flames and detonations”

**IRSN, CEA. (2006)**, Rapport IRSN-2006/73 Rev 1 - Rapport CEA-2006/474 : “R&D relative aux accidents graves dans les réacteurs à eau pressurisée: Bilan et perspectives”

**Kent J.H., (1970)**, Combust. Flame, 14, 279 : “A noncatalytic coating for platinum-rhodium thermocouples”

**Klaassen J.J., Lindner J., S.R Leone. (1996)**, J. Chem. Phys. 104 (19), 15 May : “Observation of the  $\nu_1$  OH (OD) stretch of HOI and DOI by Fourier transform infrared emission spectroscopy”

**Köllner M., Monkhouse P., Wolfrum J. (1990)**, Chemical Physics letters 168, 355: “Time resolved LIF of OH in atmospheric pressure. Flame Using Picosecond excitation”

**Korobeinichev O. P., Tereshchenko A. G., Emel'yanov I. D., Rudnitskii A. L., Fedorov S. Yu., Kuibida L. V., Lotov V. V. (1985)**, Combustion, Explosion, and Shock Waves Volume 21, Number 5, 524-530 : “Substantiation of the probe mass-spectrometric method for studying the structure of flames with narrow combustion zones”

**Lerner N.R., Cagliostro D.E. (1973)**, Comb and flame 21, 315-320: “Flame inhibition by hydrogen halides: Some spectroscopic measurements”

**Loomis R.A, Klaassen J.J., Lindner J, Christopher P. G., Leone S. R., (1996)**, J. Chem. Phys. 106 (10), 8 March 1997: “Fourier transform infrared emission study of the mechanism and dynamics of HOI formed in the reaction of alkyl iodides with O ( $^3P$ ) ”

**Lucht R.P., Peterson R.C., Laurendeau N.M. (1978)**, National Science Foundation, Report N° PURDU CL 78 06: “Fundamentals of Absorption Spectroscopy for Selected Diatomic Flame Radicals”

**Luque J., Crosley D.R. (1998)**, SRI International Report MP 98-021: “LIFBASE : Database and Spectral Simulation Program, Version 1.2 ”

**Marschallek K. (2006)**, Thèse de doctorat, Université Lille 1 Sciences et Technologies : “Analyse de flammes prémélangées méthane/monoxyde d'azote/ammoniac/air : expérience, modélisation, application à la réduction des oxydes d'azote”

**Musick M., Van Tiggelen P. J., Vandooren J. (1996)**, Combustion and flame 105, p 433-450: “Experimental Study of the Structure of Several Fuel-Rich Premixed Flames of Methane, Oxygen, and Argon”

**Nguyen Q.V., Dibble R.W., Carter C.D., Fiechtner G.J., Barlow R.S. (1996)**, Combustion And Flame, 105, pp. 499-510: “Raman-LIF Measurements of Temperature, Major Species, OH, and NO in a Methane-Air Bunsen Flame”

**Olsson J.M., Andersson I.I. (1987)**, Combustion and Flame, 67, 99: “Sensitivity Analysis Based on an Efficient Brute-Force Method, Applied to an Experimental CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> Premixed Laminar Flame”

**Pauwels J.F., Carlier M., Devolder P., Sochet L.R. (1989)**, *Combust. Sci. Technol.*, 64, 97-117: “Experimental and numerical analysis of a low pressure, stoichiometric methanol air flame”

**Pauwels J-F., Carlier M. et Sochet L.R. (1990)**, *Journal de Chimie-Physique*, 87, 583 : “Modélisation de Flamme de Prémélange Unidimensionnelle. Analyse de Sensibilité et Réduction de Mécanismes”

**Pillier L. (2003)**, Thèse de doctorat, Université Lille 1 Sciences et Technologies : “Formation de monoxyde d’azote dans les flammes prémélangées CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> : Etude expérimentale par diagnostics laser et modélisation”

**Reinhardt S., Saathoff G., Karpuk S., Novotny C., Huber G., Zimmermann M., Holzwarth R., Udem T., Hänsch T.W., Gwinner G. (2006)**, *Optics Communications* 261 p 282–290 : “Iodine hyperfine structure and absolute frequency measurements at 565, 576, and 585 nm”

**Rensberger K.J., Jeffries J.B., Copeland R.A, Kohse-Höinghaus K., Wise M.L., Crosley D.R. (1989)**, *Applied Optics*, 28, pp. 3556-3566: Laser-Induced Fluorescence Determination of Temperatures in Low Pressure Flames”

**Richter H., Vandooren J., Van Tiggelen P.J. (1994)**, 25th Symposium (International) on Combustion/The combustion Institute, p 825-831: “Decay mechanism of CF<sub>3</sub>H or CF<sub>2</sub>HCl in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar flames”

**Ritter E.R., Bozzelli J.W. (1994)**, Revision 4.5: “Therm : Thermo Estimation for Radical and Molecules”

**Rothman L.S, Jacquemart D., Barbe A., Benner D.C., Birk M., Brown L.R (2005)**, *JQSRT* ; 96:139–204: “The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database”

**Seery D.J., Zabielski M.F. (1989)**, *Combustion and Flame* Volume 78, Issue 1, October 1989, Pages 169–177: “Comparisons between flame species measured by probe sampling and optical spectrometry techniques”

**Surdyk D. (1994)**, Thèse de doctorat, Université Lille 1 Sciences et Technologies : “Etude expérimentale et modélisation de la dégradation thermique du dichlorométhane dans une flamme laminaire de prémélange CH<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>”

**Tamura M., Luque J., Harrington J.E., Berg P.A., Smith G.P., Jeffries J.B., Crosley D.R. (1998)**, Applied Physics B, 66, pp. 503-510 “Laser-Induced Fluorescence of Seeded Nitric Oxide as a Flame Thermometer”

**Vandooren J., Fristrom R.M., Van Tiggelen P.J. (1992)**, Bul. Soc. Chim. Belg. Vol. 101 n° 10: “Experimental study of the kinetics of a hydrogen-chlorine-argon flame”

**Wagner H.W. Bonne U., Grewer T., (1960)**, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 26, 93, (Frankfurt/Main)

**Warnatz J., Maas U., Dibble R.W (2006)**, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K; Édition 4th (Revised edition, août 2005): “Combustion (Physical And Chemical Fundamentals, Modeling And Simulation, Experiments, Pollutant Formation)”

**Wilson W.E., O'Donovan J.T., Fristrom R.M. (1969)**, Symposium (International) on combustion, vol 12, issue 1, p 929-942: “Flame inhibition by halogen compounds”





## **Chapitre III**

### **DEVELOPPEMENT DU MODELE THERMOCINETIQUE DU SYSTEME {I,O,H}**



Le second chapitre a permis de présenter, d'une part la démarche expérimentale utilisée pour l'étude de la réactivité de l'iode en conditions de flamme, et d'autre part les résultats expérimentaux obtenus sur l'étude de flammes de prémélange  $H_2/H_2O/HI/O_2/Ar$ .

Dans ce troisième chapitre est présentée l'approche mise en œuvre pour le développement d'un mécanisme cinétique détaillé capable de rendre compte de la réactivité de l'iode dans de telles conditions. Dans un premier temps, nous présentons le principe de la modélisation des flammes à l'aide du code de calcul PREMIX de la bibliothèque de programmes CHEMKIN II. Nous détaillons ensuite les différentes approches réalisées pour développer le mécanisme cinétique détaillé du système {I,O,H}. Ce mécanisme est ensuite évalué et optimisé par comparaison expérience-modélisation à l'aide des données expérimentales que nous avons obtenues. Enfin, les chemins réactionnels prépondérants impliqués dans la chimie de l'iode en condition de flamme sont présentés et analysés.

### **III.1 Modélisation cinétique des flammes plates pré-mélangées**

La modélisation cinétique du système {I,O,H} nécessite le développement d'un mécanisme cinétique détaillé validé à partir des observations expérimentales et des données de la littérature. Il s'agit également de construire les bases de données cinétiques, thermodynamiques et de transport, associées au mécanisme. Ces données sont généralement issues de la littérature, de bases de données spécifiques (par exemple, la base du National Institute of Standards and Technology (NIST) [<http://www.nist.gov/index.html>] pour les paramètres cinétiques) ou estimées (dans le cas le moins favorable) par analogie avec des réactions (cas des paramètres cinétiques) ou des espèces similaires (données thermodynamiques et de transport). Des données peuvent également être calculées en utilisant des méthodes de chimie quantique pour les paramètres cinétiques, ou la théorie des groupes pour les paramètres thermodynamiques. Une fois le mécanisme cinétique établi, et les bases de données associées mises à jour, celui-ci doit être optimisé et/ou validé par comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux issus de la modélisation.

Les calculs de modélisation sont effectués à l'aide du compilateur chimique CHEMKIN II développé par la Sandia, USA, [Kee et al., 1985 ; Kee et al., 1987]. Il comprend une base de données thermodynamiques et de transport de la SANDIA complétées au laboratoire pour les adapter à l'étude réalisée. Ce compilateur est également constitué d'une librairie de sous-programmes de calculs de cinétique chimique en phase gazeuse, écrits en Fortran.

Parmi ces programmes, le code PREMIX [Kee et al., 1985] est utilisé pour la modélisation des flammes prémélangées en écoulement unidimensionnel. Il permet, à partir d'un mécanisme chimique postulé, de simuler les profils de fraction molaire des espèces impliquées en fonction de la distance par rapport au brûleur. Les vitesses des réactions mises en jeux sont également calculées à l'aide du code de calcul CKVIT développé au laboratoire.

### **III.1.1 Equations de conservation**

Pour modéliser la structure des flammes, il est nécessaire de prendre en compte les processus physico-chimiques de convection, de transport moléculaire et de transformation chimique. Pour cela, nous disposons de variables macroscopiques fondamentales qui caractérisent la structure d'une flamme et qui interviennent dans les équations de la théorie des flammes unidimensionnelles [Hirschfelder et al., 1954]. Ces variables sont la température, les fractions molaires des différentes espèces le long de la zone réactionnelle et la vitesse de diffusion de ces espèces.

Dans les conditions de flammes unidimensionnelles, l'écriture des équations fondamentales se fait sous forme conservative. Elle fait intervenir la conservation de la masse totale (Eq.II.4), des espèces chimiques (Eq.II.5), et de l'énergie (enthalpie) (Eq.II.6) ainsi que l'équation d'état (Eq.II.7).

L'équation de conservation de l'énergie (Eq.II.6) fait apparaître les termes de convection, de diffusion, de conduction thermique ainsi que les réactions chimiques. Cette équation devrait également prendre en compte un cinquième terme correspondant aux pertes de chaleur liées à la non-adiabaticité de la flamme. Ce terme étant très difficile à évaluer, on impose généralement le profil de température expérimental de la flamme comme donnée d'entrée afin de ne pas résoudre l'équation de conservation de l'énergie.

### **III.1.2 Structure de CHEMKIN II**

CHEMKIN II est constitué de quatre parties importantes que sont l'interpréteur, les bases de données thermodynamiques et de transport, les fichiers liens et une bibliothèque de sous-programmes de calculs de cinétique en phase gazeuse. La Figure III.1 présente l'architecture simplifiée du fonctionnement des codes CHEMKIN II, PREMIX et CKVIT.

L'interpréteur a pour rôle de lire et d'interpréter en langage fortran le mécanisme chimique postulé contenant les éléments chimiques, les espèces, les réactions et les paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse  $k$  écrites sous la forme suivante :

$$A.T^n \text{Exp}\left(-\frac{E}{R.T}\right) \quad \text{Eq.III.1}$$

- Avec :
- A : le facteur pré-exponentiel ( $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  si réaction bimoléculaire,  $\text{cm}^6.\text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1}$  si réaction trimoléculaire) ;
  - n : l'exposant de la température ;
  - E : l'énergie d'activation de la réaction ( $\text{cal}.\text{mol}^{-1}$ ) ;
  - R : la constante des gaz parfaits ( $\text{cal}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).

L'interpréteur extrait d'une base de données thermodynamiques les propriétés  $C_{pk}^\circ$  (Eq.III.2),  $H_k^\circ$  (Eq.III.3), et  $S_k^\circ$  (Eq.III.4) des espèces mises en jeu dans le mécanisme. Ces propriétés sont alors stockées dans un fichier lien binaire (interp.lien).

Le programme TRANFIT permet quant à lui d'évaluer, à partir d'une base de données de transport, les coefficients de transport en fonction de la température. Ces coefficients sont stockés dans un autre fichier lien binaire (trans.lien).

Ces fichiers lien binaires et les sous-programmes de CHEMKIN II peuvent être utilisés par différents codes de calcul, dont PREMIX pour modéliser les flammes laminaires monodimensionnelles.

Le code de calcul CKVIT, développé au laboratoire, permet ensuite de calculer les vitesses élémentaires et globales (ou nettes) des réactions impliquées dans le mécanisme chimique postulé, et ceci en fonction de la position dans la flamme.

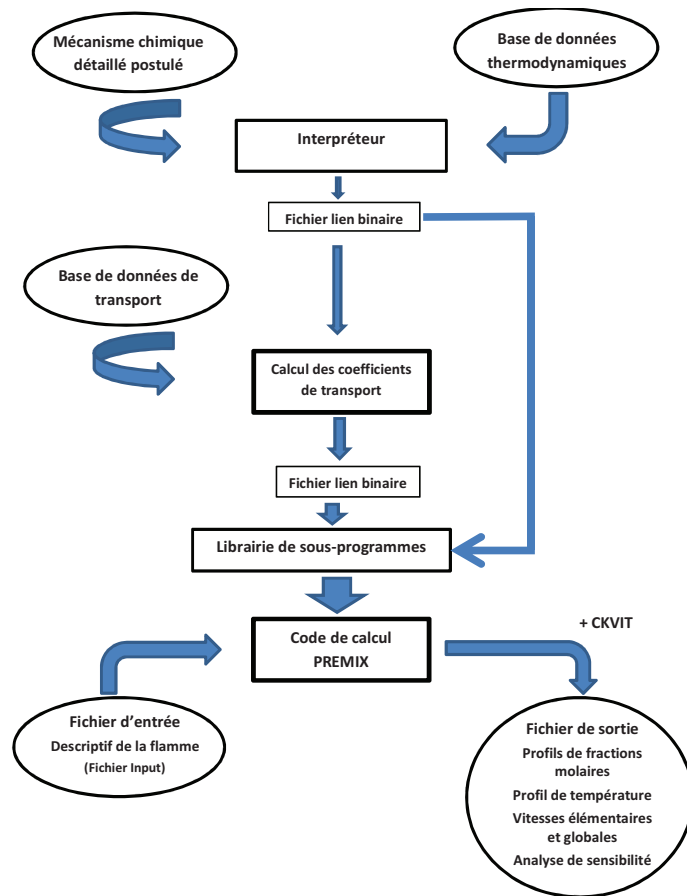


Figure III.1 : Structure générale de CHEMKIN II-PREMIX-CKVIT.

### III.1.3 Les données thermodynamiques

La base de données thermodynamiques renferme, pour chaque espèce, 14 coefficients polynomiaux ( $a_i$ ) permettant le calcul des grandeurs thermodynamiques dans deux domaines de température (généralement 300-1000 K et 1000-5000 K), soit sept coefficients par domaine de température. Ces grandeurs (chaleur spécifique, enthalpie et entropie des espèces) sont exprimées sous forme polynomiale :

Chaleur spécifique :  $C_{pk}^0$  :

$$\frac{C_{pk}^0}{R} = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4 \quad \text{Eq.III.2}$$

Enthalpie  $H_k^0$  :

$$\frac{H_k^0}{R} = a_1 \cdot T + \frac{a_2}{2} T^2 + \frac{a_3}{3} T^3 + \frac{a_4}{4} T^4 + \frac{a_5}{5} T^5 + a_6 \quad \text{Eq.III.3}$$

Entropie  $S_k^0$  :

$$\frac{S_k^0}{R} = a_1 \cdot \ln(T) + a_2 \cdot T + a_3 \frac{T^2}{2} + a_4 \frac{T^3}{3} + a_5 \frac{T^4}{4} + a_7 \quad \text{Eq.III.4}$$

Les données thermodynamiques utilisées dans ce travail sont celles préconisées par l'IRSN [*Cheyne et al., 2007*]. Elles peuvent être également calculées à l'aide du logiciel THERM [*Ritter et Bozzelli, 1994*] pour celles qui ne sont pas connues.

### III.1.4 Les données de transport

La détermination des propriétés de transport nécessite le calcul des viscosités, des conductivités thermiques et des coefficients de diffusion, moléculaire et thermique, spécifiques aux espèces et aux mélanges. Pour chaque espèce  $k$ , la base de données de transport contient six paramètres qui sont suffisants pour définir et calculer ces différentes propriétés de transport : géométrie de la molécule (monoatomique (0), linéaire (1) et non linéaire (2)), potentiel de Lennard-Jones ( $\xi_k/k_B$ ), diamètre moyen de collision ( $\sigma_k$ ), moment dipolaire ( $\mu_k$ ), polarisabilité ( $\alpha_k$ ) et nombre de collision ( $Zrot_k$ ). Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé la base de donnée de la SANDIA [*Kee et al., 1983 et 1989*]. Une analogie iode/chlore est effectuée car cette base ne contient pas de données spécifiques à l'iode.

### III.1.5 Le code de calcul PREMIX

Le code de calcul PREMIX permet de modéliser les profils de fraction molaire (ou massique) des espèces chimiques dans une flamme de prémélange, de géométrie monodimensionnelle (1D) et en régime laminaire. Deux types de flammes peuvent être modélisés avec PREMIX :

- Les flammes adiabatiques qui se propagent librement. La température est calculée à partir de la résolution de l'équation de conservation de l'énergie. Dans ce cas, l'intérêt principal est de calculer la vitesse de propagation de la flamme et sa température adiabatique ;
- Les flammes stabilisées sur brûleur. Dans ce cas, le profil de température utilisé peut être, soit issu de l'expérience ce qui permet de s'affranchir des pertes de chaleur et évite de résoudre l'équation de conservation de l'énergie, soit calculé de façon adiabatique en résolvant l'équation de conservation de l'énergie.

La résolution de l'équation de conservation de l'énergie est « gourmande » en temps de calcul. La connaissance du profil de température expérimental permet donc un gain de temps important tout en offrant la possibilité de modéliser le milieu réactionnel dans des conditions proches des conditions expérimentales. Afin de modéliser une flamme dont les caractéristiques sont contenues dans le fichier d'entrée, le code PREMIX utilise les fichiers lien binaires créés par l'interpréteur et TRANFIT.

### III.1.6 Analyse des chemins réactionnels

Pour une espèce donnée, l'identification des voies réactionnelles principales (formation et consommation) est possible lorsque les fractions molaires simulées reproduisent de façon satisfaisante les profils expérimentaux. Les réactions principales qui influencent l'évolution d'une espèce  $k$  le long de la zone réactionnelle, sont identifiées à partir de la valeur locale de vitesse élémentaire des réactions du mécanisme dans lesquelles l'espèce  $k$  est impliquée.

La vitesse  $V_r$  de la réaction  $A + B \leftrightarrow C + D$  est définie par la relation suivante :

$$V_r = k_1.[A].[B] - k_{-1}.[C].[D] = V_d - V_i \quad \text{Eq.III.5}$$

Avec :

- $V_d$  : vitesse de la réaction élémentaire directe (1) ;
- $V_i$  : vitesse de la réaction élémentaire inverse (-1) ;
- $V_r$  : vitesse globale de la réaction réversible considérée, contribuant à l'évolution (formation et consommation) d'une espèce chimique donnée.

$V_r$  est positive si la vitesse directe ( $V_d$ ) est supérieure à la vitesse indirecte ( $V_i$ ). A ce moment là, les espèces chimiques C et D sont formées, alors que les espèces chimiques A et B sont consommées. A l'opposé,  $V_r$  est négative si la vitesse indirecte ( $V_i$ ) est supérieure à la vitesse directe ( $V_r$ ). Dans ce cas de figure, les espèces chimiques A et B sont formées, alors que les espèces chimiques C et D sont consommées.

Il faut ensuite vérifier que la somme des vitesses des réactions sélectionnées (formation et consommation) reproduit de manière satisfaisante la vitesse globale d'évolution de l'espèce  $k$  en tout point de la flamme.

La méthode d'analyse des chemins réactionnels consiste donc à calculer les vitesses élémentaires des différentes réactions impliquées et à étudier leur influence sur la formation et/ou la disparition d'une espèce chimique donnée. Les réactions élémentaires, pour lesquelles

la contribution à la vitesse globale d'évolution d'une espèce est la plus importante, constituent donc le chemin réactionnel principal de formation et/ou de disparition de l'espèce considérée. Cette méthode permet également d'évaluer l'influence relative des différentes réactions en fonction de la position dans la flamme [Pauwels et al., 1989 ; 1990].

Le calcul des vitesses globales et élémentaires est obtenu à partir du code de calcul CKVIT.

### III.1.7 Analyse de sensibilité

Afin d'optimiser le mécanisme cinétique, l'analyse de sensibilité constitue un outil complémentaire à l'analyse des chemins réactionnels principaux. Elle permet en effet de mettre en évidence les réactions qui ont une influence sur l'évolution de la concentration d'une espèce chimique même si celle-ci n'est pas directement impliquée dans la réaction [Olsson et al., 1987 ; Pauwels et al., 1989].

Le principe de l'analyse repose sur le calcul de la variation des fractions massiques  $Y_k$  des espèces  $k$  avec la variation des constantes de vitesse des réactions. Le coefficient de sensibilité  $\gamma_{k,i}$ , d'une espèce  $k$  pour une réaction  $i$  est défini par la relation Eq.III.6.

$$\gamma_{k,i} = \frac{A_i}{Y_k} \cdot \frac{\delta Y_k}{\delta A_i} \quad \text{Eq.III.6}$$

Avec : -  $A_i$  : le facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse de la réaction  $i$ .

Le signe du coefficient de sensibilité est positif lorsque l'augmentation du facteur pré-exponentiel de la réaction chimique considérée induit une augmentation de la fraction massique de l'espèce  $k$ , sa valeur absolue étant d'autant plus importante que l'espèce est sensible à la réaction. Dans le cas contraire, il est négatif.

## III.2 Elaboration et évaluation du mécanisme cinétique du système {I,O,H}

Dans cette partie nous présentons la procédure qui a été suivie pour développer le mécanisme cinétique détaillé capable de rendre compte de la réactivité du système {I,O,H} en condition de flamme. Seront exposés successivement, le choix du sous-mécanisme relatif au système {O,H} parmi ceux disponibles dans la littérature, l'approche utilisée pour élaborer une première version du sous-mécanisme relatif à l'iode, ainsi que son optimisation à l'aide des données thermocinétiques disponibles dans la littérature. Dans la dernière partie de ce paragraphe, nous évaluons son aptitude à prédire la chimie de l'iode dans les flammes d'hydrogène en comparant les résultats expérimentaux avec les prédictions du mécanisme. Enfin, une analyse des voies réactionnelles est effectuée pour mettre en évidence les principales réactions impliquées dans les processus de formation et de consommation des espèces iodées prises en compte dans le mécanisme.



### **III.2.1 Choix du sous-mécanisme pour le système {O,H}**

Le système {O,H} est l'un des systèmes les plus simples en combustion. De nombreuses études ont notamment été menées sur la combustion du dihydrogène et plusieurs mécanismes cinétiques sont disponibles dans la littérature. Afin de retenir le plus adapté à ce travail, nous avons d'abord sélectionné cinq mécanismes de référence puis testé chacun d'entre eux en comparant leurs prédictions avec nos profils expérimentaux pour les espèces H<sub>2</sub>O et OH mesurés dans la flamme-1 (flamme d'hydrogène nonensemencée en HI).

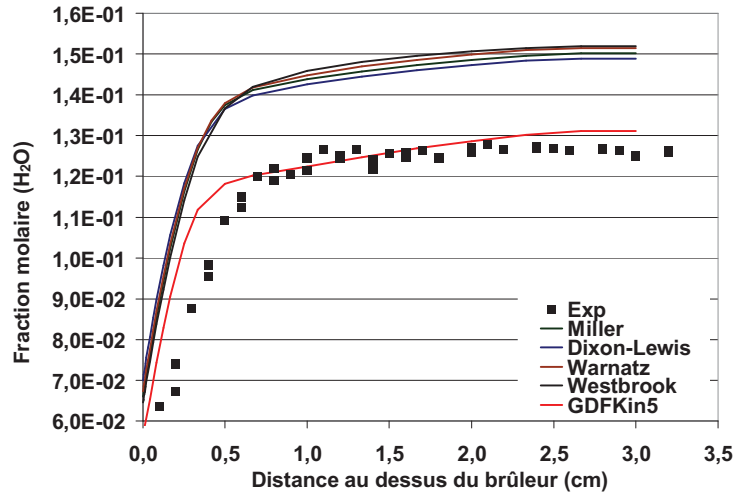
#### **III.2.1.1 Les Sous-Mécanismes testés**

Parmi les différents mécanismes disponibles dans la littérature, nous avons d'abord retenu le système {O,H} du mécanisme GDFKin5 [de Ferrières., 2008]. Ce mécanisme a été développé au laboratoire PC2A en partenariat avec GDF-Suez dans l'optique de rendre compte notamment de l'influence de l'ajout d'hydrogène sur la combustion du gaz naturel selon les conditions de flamme (richesse en combustible, pression). Le sous-mécanisme du système {O,H} comprend 8 espèces chimiques impliquées dans 19 réactions réversibles.

Les quatre autres sous-mécanismes que nous avons également souhaité tester sont des modèles de référence pour le système {O,H} qui ont été validés dans des conditions expérimentales proches des nôtres. Il s'agit des mécanismes développés par Miller [Miller et al., 1983], Westbrook [Westbrook et al., 1983], Dixon-Lewis [Dixon-Lewis et al., 1984] et Warnatz [Warnatz et al., 1984]. Ces quatre mécanismes ont déjà été comparés et validés dans une large gamme de conditions expérimentales notamment sur des flammes d'hydrogène stabilisées à basse pression [Vandooren et Bian., 1990]. Ils comprennent chacun 8 espèces chimiques impliquées respectivement dans 21, 17, 18 et 17 réactions réversibles.

#### **III.2.1.2 Comparaisons expérience-modélisation**

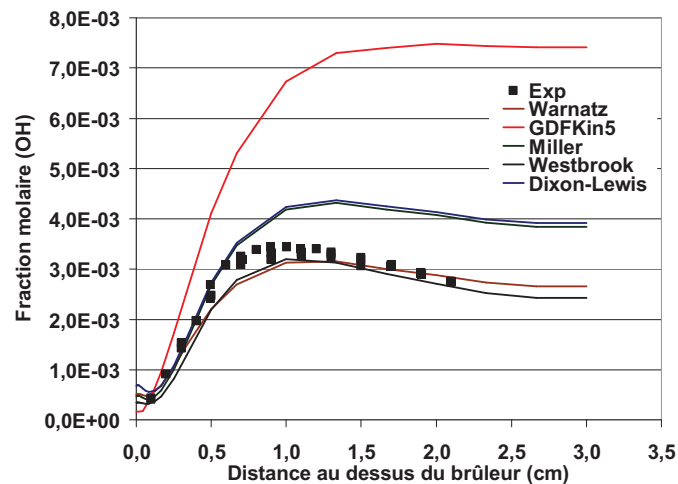
Afin de retenir le système {O,H} le plus approprié à notre étude, nous avons comparé les prédictions des cinq mécanismes aux profils expérimentaux de H<sub>2</sub>O et de OH mesurés dans la flamme-1 (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar,  $\phi=0,5$ , P=60Torr). Les calculs ont été effectués en imposant le profil de température mesuré expérimentalement. La comparaison expérience-modélisation obtenue à l'aide des cinq mécanismes dans le cas de H<sub>2</sub>O est reportée sur la Figure III.2.



**Figure III.2 :** Profils d'évolution de la fraction molaire de H<sub>2</sub>O calculés (traits pleins) et mesuré (symboles) dans la flamme-1 (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar,  $\varphi=0,5$ , P=60Torr).

Globalement, les cinq mécanismes cinétiques reproduisent correctement la forme du profil expérimental de H<sub>2</sub>O ainsi que les quantités mesurées à proximité du poreux. Cependant, la position du gradient des profils modélisés est systématiquement décalée d'environ 2 mm vers les gaz frais, et ceci quel que soit le modèle utilisé. Le meilleur accord au niveau de la fraction molaire de H<sub>2</sub>O dans les gaz brûlés est obtenu avec le mécanisme GDFKin 5. Les quatre autres mécanismes présentent des résultats très proches les uns des autres mais surestiment la teneur en vapeur d'eau dans les gaz brûlés de près de 20%.

Une comparaison similaire a été réalisée avec le radical OH toujours dans la flamme-1. Les résultats de la comparaison expérience-modélisation sont reportés sur la Figure III.3.



**Figure III.3 :** Profils d'évolution de la fraction molaire de OH calculés (traits pleins) et mesuré (symboles) dans la flamme-1 (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar,  $\varphi=0,5$ , P=60Torr).

Comme le montre la Figure III.3, les cinq mécanismes testés reproduisent également correctement la forme du profil du radical hydroxyle. Les quatre mécanismes Dixon-Lewis,

Miller, Warnatz et Westbrook reproduisent également de façon satisfaisante la position du gradient du profil de OH. Dans le cas du mécanisme GDFKin5, la position du gradient est décalée de près de 2 mm vers les gaz frais par rapport au profil expérimental. Les valeurs de la fraction molaire maximale de OH ainsi que de sa fraction molaire dans les gaz brûlés sont bien prédites par les mécanismes Warnatz et Westbrook. Les mécanismes Miller et Dixon-Lewis surestiment quant à eux ces quantités de près de 30%. Cette surestimation est encore plus élevée avec le mécanisme GDFKin5 et atteint près de 60%.

Au vu de l'accord expérience-modélisation obtenu pour les espèces OH et H<sub>2</sub>O, ainsi que des observations et préconisations de Vandooren et Bian [*Vandooren et Bian., 1990*] qui indiquent que les modèles de Miller et Westbrook sont les deux mécanismes les plus performants en terme de modélisation de la combustion du dihydrogène, nous avons décidé de retenir le mécanisme Westbrook comme sous-mécanisme du système {O,H} dans le cadre de ce travail. Les réactions prises en compte dans ce mécanisme réactionnel ainsi que leurs paramètres thermocinétiques sont reportés dans le Tableau III.1.

N°	Réaction	$A$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ) ( $cm^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$ )	$n$	$E$ ( $cal \cdot mol^{-1}$ )
R <sub>1</sub>	H <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + H	2,19E+13	0	5150
R <sub>-1</sub>	H <sub>2</sub> O + H → H <sub>2</sub> + OH	9,55E+13	0	20300
R <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + H → OH + O	1,86E+14	0	16790
R <sub>-2</sub>	OH + O → O <sub>2</sub> + H	1,48E+13	0	680
R <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> + O → H + OH	1,82E+10	1	8900
R <sub>-3</sub>	H + OH → H <sub>2</sub> + O	8,32E+09	1	6950
R <sub>4</sub>	OH + OH → H <sub>2</sub> O + O	3,16E+12	0	1100
R <sub>-4</sub>	H <sub>2</sub> O + O → OH + OH	3,39E+13	0	18350
R <sub>5</sub>	O <sub>2</sub> + H + M → HO <sub>2</sub> + M	1,66E+15	0	-1000
R <sub>-5</sub>	HO <sub>2</sub> + M → O <sub>2</sub> + H + M	2,29E+15	0	45900
R <sub>6</sub>	HO <sub>2</sub> + H → OH + OH	2,51E+14	0	1900
R <sub>-6</sub>	OH + OH → HO <sub>2</sub> + H	1,20E+13	0	40100
R <sub>7</sub>	HO <sub>2</sub> + H → H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2,51E+13	0	700
R <sub>-7</sub>	H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + H	5,50E+13	0	57800
R <sub>8</sub>	HO <sub>2</sub> + O → O <sub>2</sub> + OH	5,01E+13	0	1000
R <sub>-8</sub>	O <sub>2</sub> + OH → HO <sub>2</sub> + O	6,46E+13	0	56610
R <sub>9</sub>	HO <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	5,01E+13	0	1000
R <sub>-9</sub>	H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + OH	6,31E+14	0	73860
R <sub>10</sub>	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1,00E+13	0	1000
R <sub>-10</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	3,98E+13	0	42640
R <sub>11</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M → OH + OH + M	1,20E+17	0	45450
R <sub>-11</sub>	OH + OH + M → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M	9,12E+14	0	-5070
R <sub>12</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H → H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	1,70E+12	0	3750
R <sub>-12</sub>	H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H	7,24E+11	0	18700
R <sub>13</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	1,00E+13	0	1800
R <sub>-13</sub>	H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH	2,82E+13	0	32790
R <sub>14</sub>	H <sub>2</sub> + M → H + H + M	2,19E+14	0	96000
R <sub>-14</sub>	H + H + M → H <sub>2</sub> + M	3,02E+15	0	0
R <sub>15</sub>	O <sub>2</sub> + M → O + O + M	5,13E+15	0	115000
R <sub>-15</sub>	O + O + M → O <sub>2</sub> + M	4,68E+15	-0,3	0
R <sub>16</sub>	H + OH + M → H <sub>2</sub> O + M	1,41E+23	-2	0
R <sub>-16</sub>	H <sub>2</sub> O + M → H + OH + M	2,19E+16	0	105000
R <sub>17</sub>	H + O + M → OH + M	1,00E+16	0	0
R <sub>-17</sub>	OH + M → H + O + M	7,94E+19	-1	103720

**Tableau III.1 :** Sous-mécanisme du système {O,H} retenu pour le mécanisme cinétique du système {I,O,H} [Westbrook et al., 1983].

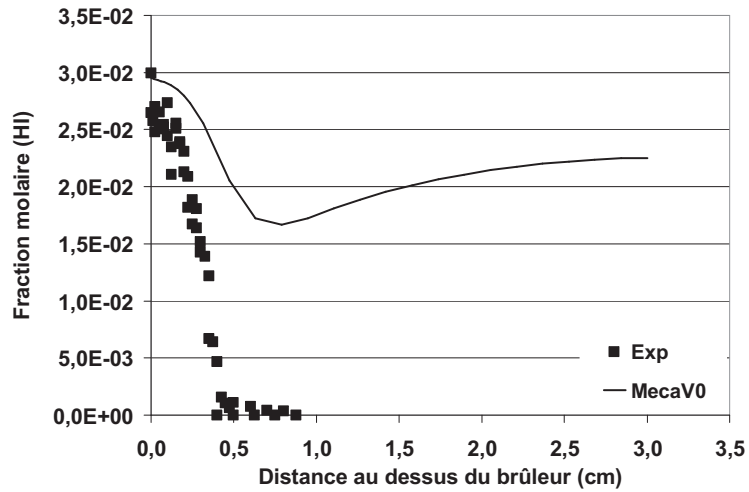
## **III.2.2 Développement du sous-mécanisme pour le système {I,O,H}**

### **III.2.2.1 Choix du Mécanisme cinétique de base**

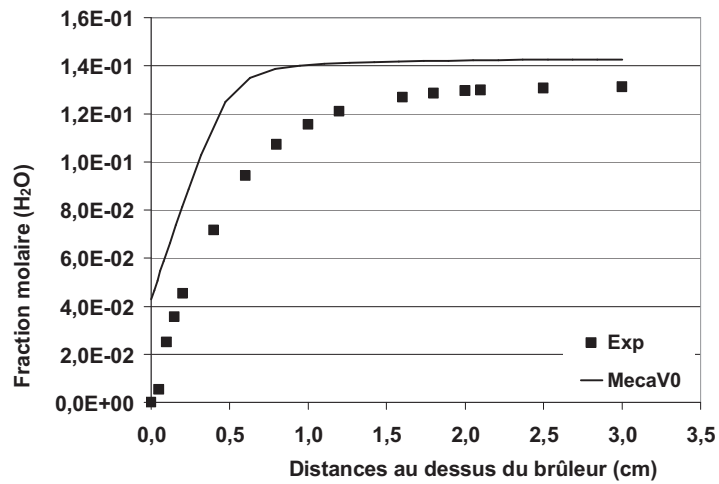
Nous avons d'abord effectué une analyse bibliographique dans l'objectif de développer un sous-mécanisme relatif au système {I,O,H} et de le coupler à celui du système {O,H}. Les résultats de cette étude ont montré qu'aucune donnée expérimentale en lien, direct ou indirect, avec la chimie de l'iode en condition de flamme ou dans des conditions représentatives de celles d'un accident grave (iode transporté dans un mélange H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O à haute température) n'est disponible dans la littérature. Les seules données disponibles concernent principalement l'étude de la réactivité d'autres composés halogénés à haute température et notamment de composés chlorés en condition de flamme. Parmi ces études, un mécanisme cinétique a été développé par Bouhria [Bouhria, 1994] pour rendre compte de l'influence exercée par des dérivés organochlorés simples sur la combustion d'un mélange méthane-oxygène-argon, dans des flammes stabilisées à basse pression. Au vu du peu de données disponibles dans la littérature, nous avons choisi de nous appuyer sur ce mécanisme pour développer par analogie chlore/iode un mécanisme relatif au système {I,O,H}. Ce mécanisme qui a d'abord été testé en l'état sans actualisation ni des constantes de vitesse, ni des bases de données thermodynamique et de transport, comprend 5 espèces halogénées impliquées dans 19 réactions réversibles. Il a été couplé au sous-mécanisme {O,H} de Westbrook et al [Westbrook et al., 1983] présenté dans la section précédente (Tableau III.1) pour former notre mécanisme initial (MecaV0).

Rappelons que la base de données de transport utilisée est celle de la SANDIA [Kee et al., 1983 et 1989]. Une analogie iode/chlore a été faite pour cette base par défaut de données spécifiques à l'iode. La base de données thermodynamique utilisée est extraite de la base de données de l'IRSN nommée MDB (Material DataBank) [Kaye, 2004]. Cette base a été actualisée avec des données spécifiques à l'iode par Cheynet [Cheynet et al., 2007].

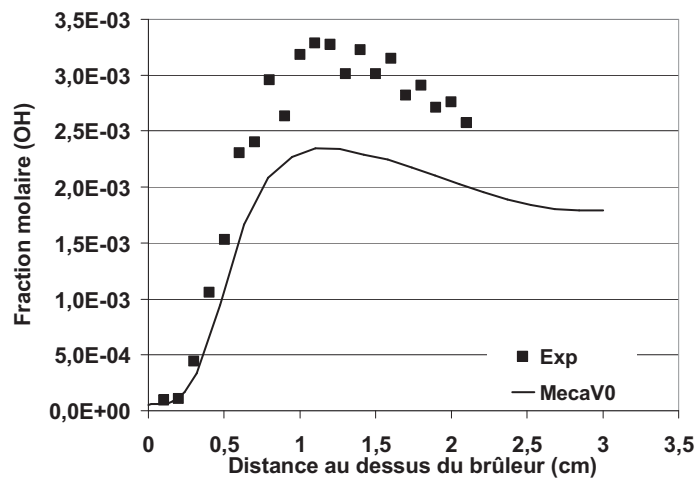
Les comparaisons expérience-modélisation pour les espèces chimiques HI, H<sub>2</sub>O et OH mesurées dans la flamme-2 (2,85%HI/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar,  $\phi = 0,5$ , P = 60 Torr) sont présentées respectivement sur les Figure III.4, Figure III.5 et Figure III.6. Les calculs ont été effectués en imposant le profil de température mesuré expérimentalement.



**Figure III.4 :** Profils d'évolution modélisé (traits pleins) et expérimental (symboles) de la fraction molaire de HI dans la flamme-2 ( $H_2/2,85\%HI/O_2/Ar$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60Torr$ ).



**Figure III.5 :** Profils d'évolution modélisé (traits pleins) et expérimental (symboles) de la fraction molaire de  $H_2O$  dans la flamme-2 ( $H_2/2,85\%HI/O_2/Ar$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60Torr$ ).



**Figure III.6 :** Profils d'évolution modélisé (traits pleins) et expérimental (symboles) de la fraction molaire de OH dans la flamme-2 ( $H_2/2,85\%HI/O_2/Ar$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60Torr$ ).

Globalement, la forme du profil de HI n'est pas bien reproduite par le modèle (Figure III.4), les quantités de H<sub>2</sub>O prédites au niveau du brûleur sont surestimées d'environ 10% (Figure III.5), et le pic de fraction molaire du radical hydroxyle ainsi que sa valeur dans les gaz brûlés sont sous-estimés d'environ 25% par le modèle (Figure III.6).

La comparaison expérience-modélisation met en évidence les lacunes du mécanisme initial du système {I,O,H}. Une phase d'optimisation de ce mécanisme est donc nécessaire et la première étape va consister à mettre à jour les paramètres cinétiques des réactions impliquées dans le mécanisme, et plus particulièrement celles en lien avec la chimie de l'iode.

### III.2.2.2 Actualisation des paramètres cinétiques

Comme mentionné précédemment, le mécanisme initial et plus particulièrement le sous-mécanisme relatif au système {I,O,H} est construit par analogie avec le modèle de Bouhria [Bouhria, 1994] développé pour le système {Cl,O,H}. L'actualisation des constantes de vitesse des réactions impliquant l'iode est donc indispensable.

#### III.2.2.2.1 Calcul de paramètres cinétiques par chimie théorique

Une analyse de la bibliographie montre clairement que les données thermocinétiques des réactions impliquant l'iode dans nos conditions expérimentales, ou dans des conditions proches, sont extrêmement rares dans la littérature.

En parallèle à ce travail de thèse, et dans le cadre des activités du laboratoire de recherche C<sup>3</sup>R (Cinétique chimique, Combustion et Réactivité), commun à l'IRSN, le CNRS et l'Université de Lille 1, et impliquant directement le PC2A, un travail de développement d'outils de chimie théorique a été entrepris en vue notamment de calculer les constantes de vitesse des réactions clés du système {I,O,H}. Les calculs de chimie quantique permettant de déterminer les données moléculaires des différentes espèces chimiques ont été réalisés à l'aide de méthodes Ab Initio et DFT avec la base de programmes GAUSSIAN03 [Frisch *et al.*, 2004]. Les calculs des constantes de vitesse à partir des données moléculaire ont été réalisés quant à eux avec la base de programmes KISTHEP [Henon *et al.*, 2003].

Ces calculs se sont focalisés sur 22 réactions élémentaires (soit 11 réactions réversibles) impliquant l'iode et les espèces chimiques significatives du système {O,H} (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HI et OH) dans le cas d'une situation accidentelle dans le circuit primaire d'un REP [Cantrel *et al.*, 2007]. Les constantes de vitesse de ces réactions ont été estimées dans un domaine de température suffisamment large et compris entre 250 et 2000 K. Cette étude de chimie quantique a ainsi permis de suppléer en partie aux lacunes de la littérature [Canneaux *et al.*, 2010 ; Hammaecher *et al.*, 2011 ; Xerri *et al.*, 2012]. Les réactions concernées ainsi que les paramètres d'Arrhenius de leur constante de vitesse sont reportés dans le Tableau III.2.

Il est important de signaler que parmi les 11 réactions réversibles dont la constante de vitesse a été actualisée par ces outils de chimie théorique, la réaction R<sub>30</sub>

( $I + H_2O = HOI + H$ ) n'était pas prise en compte dans notre mécanisme initial défini par analogie avec le chlore. Cette réaction a donc été ajoutée au mécanisme cinétique. La version ainsi actualisée de notre mécanisme cinétique détaillé est donc constituée de 74 réactions élémentaires (soit 37 réactions réversibles) dont 40 impliquent l'iode. Sur ces 40 réactions impliquant l'iode, 22 bénéficient d'une mise à jour de leur constante de vitesse via des calculs de chimie théorique. Ce mécanisme est par la suite dénommé « MecaV1 ».

N°	Réaction	$A (cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$n$	$E (cal \cdot mol^{-1})$	Référence
R <sub>18</sub>	$HI + H \rightarrow H_2 + I$	$2,17 \times 10^{08}$	1,7	-549	Canneaux <i>et al.</i> , 2010
R <sub>-18</sub>	$H_2 + I \rightarrow HI + H$	$2,41 \times 10^{08}$	1,9	32794	Canneaux <i>et al.</i> , 2010
R <sub>20</sub>	$HI + O \rightarrow OH + I$	$5,78 \times 10^{08}$	1,5	1170	Canneaux <i>et al.</i> , 2010
R <sub>-20</sub>	$OH + I \rightarrow HI + O$	$2,83 \times 10^{08}$	1,7	29712	Canneaux <i>et al.</i> , 2010
R <sub>21</sub>	$HI + OH \rightarrow I + H_2O$	$7,23 \times 10^{06}$	2,1	-1887	Canneaux <i>et al.</i> , 2010
R <sub>-21</sub>	$I + H_2O \rightarrow HI + OH$	$3,13 \times 10^{07}$	2,3	43279	Canneaux <i>et al.</i> , 2010
R <sub>22</sub>	$H + I_2 \rightarrow HI + I$	$7,23 \times 10^{10}$	1,1	-1027	Canneaux <i>et al.</i> , 2010
R <sub>-22</sub>	$HI + I \rightarrow H + I_2$	$5,84 \times 10^{08}$	1,7	35588	Canneaux <i>et al.</i> , 2010
R <sub>26</sub>	$I + HIO \rightarrow HI + IO$	$2,29 \times 10^{06}$	2,3	26416	Hammaecher <i>et al.</i> , 2011
R <sub>-26</sub>	$HI + IO \rightarrow I + HOI$	$1,81 \times 10^{05}$	2,4	1338	Hammaecher <i>et al.</i> , 2011
R <sub>29</sub>	$H_2 + IO \rightarrow HOI + H$	$6,62 \times 10^{-01}$	4	10462	Hammaecher <i>et al.</i> , 2011
R <sub>-29</sub>	$HOI + H \rightarrow H_2 + IO$	$8,43 \times 10^{00}$	3,7	4371	Hammaecher <i>et al.</i> , 2011
R <sub>30</sub>	$HOI + H \rightarrow I + H_2O$	$6,02 \times 10^{08}$	1,6	2508	Xerri <i>et al.</i> , 2012
R <sub>-30</sub>	$I + H_2O \rightarrow HOI + H$	$2,53 \times 10^{06}$	2,5	72299	Xerri <i>et al.</i> , 2012
R <sub>31</sub>	$O + HOI \rightarrow OH + IO$	$1,69 \times 10^{-03}$	4,7	597	Hammaecher <i>et al.</i> , 2011
R <sub>-31</sub>	$OH + IO \rightarrow O + HOI$	$5,72 \times 10^{-05}$	4,9	4060	Hammaecher <i>et al.</i> , 2011
R <sub>32</sub>	$H + HOI \rightarrow HI + OH$	$1,14 \times 10^{09}$	1,5	-2293	Xerri <i>et al.</i> , 2012
R <sub>-32</sub>	$HI + OH \rightarrow H + HOI$	$8,43 \times 10^{05}$	2,3	22284	Xerri <i>et al.</i> , 2012
R <sub>33</sub>	$OH + HOI \rightarrow H_2O + IO$	$4,34 \times 10^{-03}$	4,3	-4538	Hammaecher <i>et al.</i> , 2011
R <sub>-33</sub>	$H_2O + IO \rightarrow OH + HOI$	$1,93 \times 10^{-03}$	4,5	15621	Hammaecher <i>et al.</i> , 2011
R <sub>37</sub>	$I + HOI \rightarrow I_2 + OH$	$1,57 \times 10^{08}$	1,7	10485	Xerri <i>et al.</i> , 2012
R <sub>-37</sub>	$I_2 + OH \rightarrow I + HOI$	$1,20 \times 10^{07}$	1,9	-2866	Xerri <i>et al.</i> , 2012

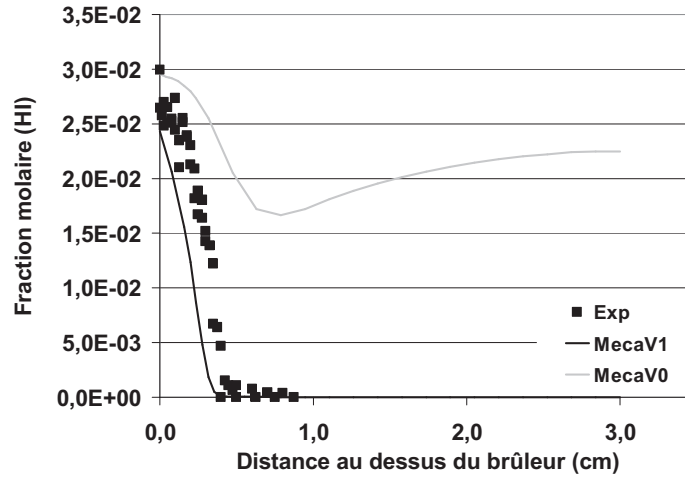
**Tableau III.2 :** Réactions du système {I,O,H} dont les constantes de vitesse ont été actualisées par chimie théorique.

Suite aux modifications apportées au mécanisme, une nouvelle comparaison expérience-modélisation a été effectuée pour la flamme-2. La confrontation entre les résultats du modèle, initial (MecaV0) et optimisé (MecaV1), et les mesures pour l'iodure d'hydrogène est présentée sur la Figure III.7.

On observe que l'actualisation des constantes de vitesse (MecaV1) permet d'obtenir un meilleur accord aussi bien au niveau de la forme du profil modélisé que d'un point de vue

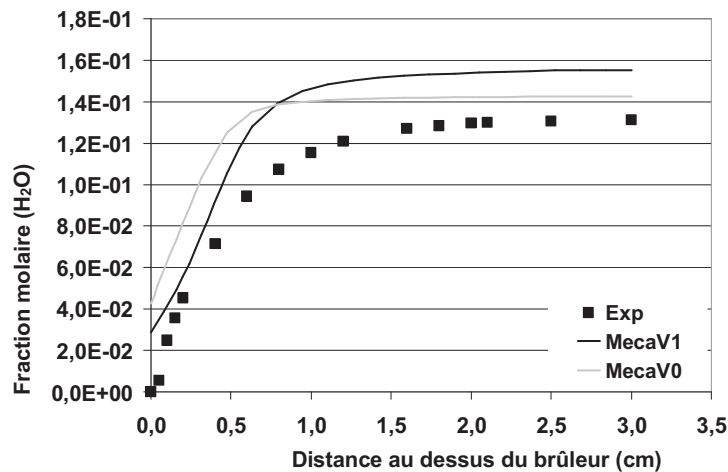


quantitatif. Cependant, les quantités mesurées à proximité du brûleur restent sous estimées par le modèle d'environ 10%. De même, la position du gradient du profil modélisé est décalé de près de 2 mm vers les gaz frais par rapport au profil expérimental.



**Figure III.7 :** Profils d'évolution modélisés (traits pleins) et expérimental (symboles) de la fraction molaire de HI dans la flamme-2 ( $H_2/2,85\%HI/O_2/Ar$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60Torr$ ) suite à la première actualisation des constantes de vitesse du système {I,O,H}.

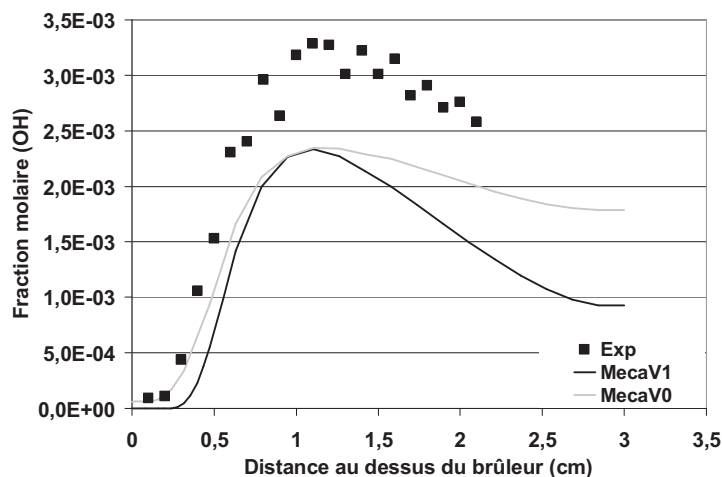
Une comparaison similaire pour la vapeur d'eau est reportée sur la Figure III.8. Les modifications apportées au mécanisme permettent d'améliorer l'accord avec l'expérience aussi bien au niveau de la position du profil que de la quantité de  $H_2O$  prédite à proximité du brûleur. Cependant la fraction molaire en  $H_2O$  dans les gaz brûlés reste surestimée par le modèle de près de 14%.



**Figure III.8 :** Profils d'évolution modélisés (traits pleins) et expérimental (symboles) de la fraction molaire de  $H_2O$  dans la flamme-2 ( $H_2/2,85\%HI/O_2/Ar$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60Torr$ ) suite à la première actualisation des constantes de vitesse du système {I,O,H}.

La comparaison expérience-modélisation pour le radical OH est reportée sur la Figure III.9. La version actualisée du mécanisme (MecaV1) ne permet pas d'obtenir un accord plus

satisfaisant qu'avec la version initiale (MecaV0), les deux profils modélisés restant très similaires. La forme du profil d'évolution de OH dans les gaz brûlés est cependant mieux reproduite par MecaV1 même si la quantité de OH dans cette zone de la flamme reste fortement sous estimée par le modèle (près de 50%).



**Figure III.9 :** Profils d'évolution modélisés (traits pleins) et expérimental (symboles) de la fraction molaire de OH dans la flamme-2 ( $H_2/2, 85\%HI/O_2/Ar$ ,  $\phi=0,5$ ,  $P=60Torr$ ) suite à la première actualisation des constantes de vitesse du système {I,O,H}.

### III.2.2.2.2 Prise en compte de données cinétiques disponibles dans la littérature

L'actualisation des constantes de vitesse de 22 des 40 réactions élémentaires prises en compte dans le système {I,O,H} a constitué une première étape dans l'optimisation du mécanisme cinétique. Les 18 réactions restantes sont, à l'issue de cette première étape, associées à des constantes de vitesse préconisées pour le système {Cl,O,H} [Bouhria, 1994]. Afin de disposer d'un mécanisme plus représentatif du système {I,O,H}, nous avons souhaité actualiser une partie de ces constantes en considérant les données disponibles dans la littérature même si celles déterminées dans des conditions expérimentales proches des nôtres sont très peu nombreuses.

Dans cet objectif, une étude bibliographique a été réalisée pour inventorier les données disponibles dans la littérature. Ce travail a notamment consisté à utiliser la base de données du National Institute of Standards and Technology (NIST) [<http://www.nist.gov/index.html>]. Le choix des constantes de vitesse s'est fait en donnant la priorité aux données déterminées expérimentalement et dans un domaine de température compatible avec nos conditions expérimentales. Lorsque ce critère n'était pas vérifié, nous avons retenu des constantes de vitesse déterminées soit à basse température, soit à partir de compilations. Pour les réactions dont nous n'avons trouvé aucune donnée spécifique à l'iode, des données actualisées sur le chlore ont été utilisées lorsqu'elles étaient disponibles. Pour toutes les autres réactions, c'est à

dire pour celles où il n'a malheureusement pas été possible d'actualiser la constante de vitesse, nous avons conservé celle du mécanisme initial [Bouhria, 1994].

Le Tableau III.3 regroupe les paramètres thermocinétiques des sept réactions élémentaires pour lesquelles il nous a été possible d'actualiser la constante de vitesse à partir de données spécifiques à l'iode. Toutes les constantes de vitesse retenues ont été déterminées expérimentalement. Sur ces sept constantes de vitesse, seulement deux d'entre elles (R<sub>19</sub> et R<sub>23</sub>) ont été déterminées dans une gamme de température (298-1200 K) compatible avec nos conditions expérimentales. Les constantes de vitesse des cinq autres réactions (R<sub>24</sub>, R<sub>24</sub>, R<sub>27</sub>, R<sub>28</sub> et R<sub>36</sub>) ont été déterminées à plus basse température (200-500 K).

N°	Réaction	A ( $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ) ( $cm^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$ )	n	E (cal.mol <sup>-1</sup> )	Température	Référence
R <sub>19</sub>	H + I + M → HI + M	2,00 × 10 <sup>21</sup>	-1,9	0	950-1200 K	Lifshitz <i>et al.</i> , 2008
R <sub>23</sub>	I + I + M → I <sub>2</sub> + M	7,93 × 10 <sup>15</sup>	-0,5	-1401	298-1170 K	Ip <i>et al.</i> , 1972
R <sub>24</sub>	I + HO <sub>2</sub> → HI + O <sub>2</sub>	8,85 × 10 <sup>12</sup>	0	2166	283-353 K	Jenkin <i>et al.</i> , 1990
R <sub>24</sub>	HI + O <sub>2</sub> → I + HO <sub>2</sub>	1,00 × 10 <sup>13</sup>	0	23600	414-499 K	Shum <i>et al.</i> , 1983
R <sub>27</sub>	O + IO → I + O <sub>2</sub>	8,13 × 10 <sup>13</sup>	0	0	296 K	Kanosa-Mas <i>et al.</i> , 1999
R <sub>28</sub>	HO <sub>2</sub> + IO → HOI + O <sub>2</sub>	1,32 × 10 <sup>13</sup>	0	-795	273-353 K	Knight <i>et al.</i> , 2001
R <sub>36</sub>	I + IO → I <sub>2</sub> + O	1,05 × 10 <sup>12</sup>	0	9114	295 K	Laszlo <i>et al.</i> , 1995

**Tableau III.3 :** Réactions du système {I,O,H} dont les constantes de vitesse ont été actualisées à partir de l'étude bibliographique.

Dans le Tableau III.4 sont reportées les constantes de vitesse des réactions pour lesquelles aucune donnée cinétique spécifique à l'iode n'a été trouvée dans la base de données de la NIST. L'analogie iode/chlore ainsi que les paramètres thermocinétiques préconisés par Bouhria [Bouhria, 1994] ont donc été conservés.

N°	Réaction	A ( $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ ) ( $cm^6.mol^{-2}.s^{-1}$ )	n	E (cal.mol <sup>-1</sup> )	Température
R <sub>-19</sub>	HI + M → H + I + M	$2,37 \times 10^{17}$	0	103419	500-2000 K
R <sub>-23</sub>	I <sub>2</sub> + M → I + I + M	$1,28 \times 10^{15}$	0	55276	500-2000 K
R <sub>-27</sub>	I + O <sub>2</sub> → O + IO	$8,77 \times 10^{14}$	0	55000	200-500 K
R <sub>-28</sub>	HOI + O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + IO	$2,30 \times 10^{12}$	0	46157	500-2000 K
R <sub>-36</sub>	I <sub>2</sub> + O → I + IO	$8,43 \times 10^{13}$	0	0	500-2000 K
R <sub>-34</sub>	HOI + M → OH + I + M	$1,76 \times 10^{20}$	-3	56628	500-2000 K
R <sub>-34</sub>	OH + I + M → HOI + M	$2,00 \times 10^{19}$	-3	1833	500-2000 K
R <sub>-35</sub>	HOI → IO + H	$8,12 \times 10^{14}$	-2,1	93537	500-2000 K
R <sub>-35</sub>	IO + H → HOI	$1,13 \times 10^{14}$	-2,1	-313	500-2000 K

**Tableau III.4 :** Réactions du système {I,O,H} dont les constantes de vitesse n'ont pas pu être actualisées à partir de l'étude bibliographique. La constante de vitesse retenue est celle préconisée par Bouhria [Bouhria, 1994] en conservant l'analogie iode/chlore.

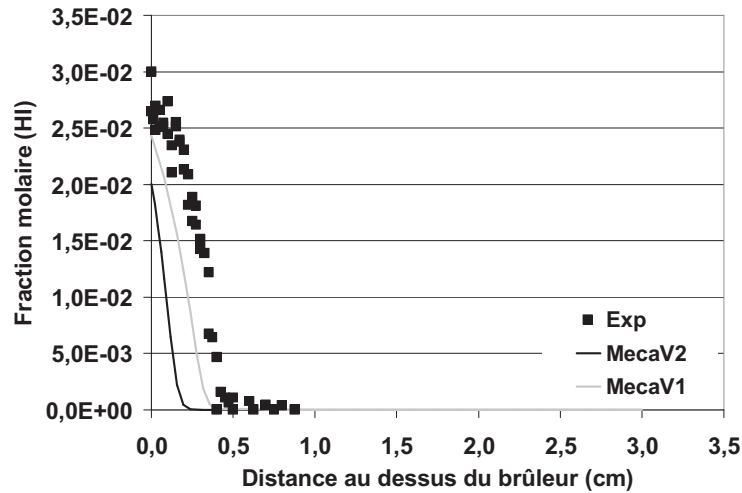
Enfin, deux constantes de vitesse ont été actualisées en se basant sur l'analogie iode/chlore. Il s'agit des réactions (R<sub>25</sub>) et (R<sub>-25</sub>) (Tableau III.5).

N°	Réaction	A ( $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ )	n	E (cal.mol <sup>-1</sup> )	Température	Référence
R <sub>25</sub>	I + HO <sub>2</sub> → OH + IO	$3,79 \times 10^{13}$	0	1133	230-420 K	Atkinson <i>et al.</i> , 2007 <sup>e</sup>
R <sub>-25</sub>	OH + IO → I + HO <sub>2</sub>	$2,05 \times 10^{11}$	0,3	-1441	500-2500 K	Zhu <i>et al.</i> , 2002 <sup>e</sup>

**Tableau III.5 :** Réactions du système {I,O,H} dont les constantes de vitesse ont pu être actualisées mais en conservant l'analogie iode/chlore. (e) : détermination expérimentale ; (c) : valeur issue d'une compilation de données.

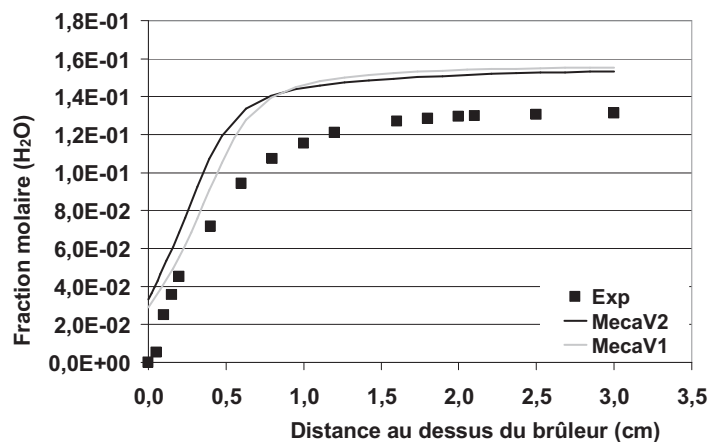
A l'issue de cette seconde étape d'actualisation, nous avons à nouveau testé le mécanisme cinétique sur les résultats obtenus dans la flamme-2. Les Figures III.10 à III.12 présentent la comparaison expérience-modélisation respectivement pour les espèces chimiques HI, H<sub>2</sub>O et OH.

La Figure III.10 montre que la mise à jour du mécanisme cinétique n'a pas permis d'améliorer l'accord entre l'expérience et la modélisation pour l'iodure d'hydrogène. Même si le mécanisme actualisé reproduit toujours correctement la forme du profil de HI, celui-ci est fortement décalé vers le brûleur et la valeur calculée au poreux est sous-estimée de près de 20%.



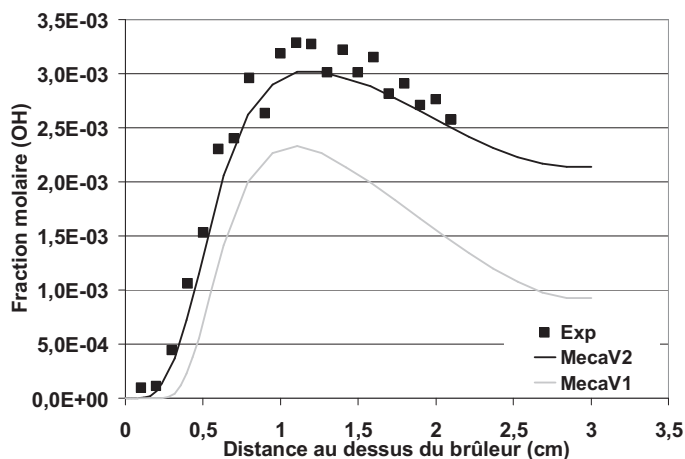
**Figure III.10 :** Profils d'évolution modélisés (traits pleins) et expérimental (symboles) de la fraction molaire de HI dans la flamme-2 ( $H_2/2,85\%HI/O_2/Ar$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60Torr$ ) après mise à jour des constantes de vitesse du système {I,O,H}.

Dans le cas de la vapeur d'eau, la Figure III.11 montre que les modifications apportées par la mise à jour des constantes de vitesse du système {I,O,H} n'influent que très légèrement les résultats du modèle. La fraction molaire de  $H_2O$  calculée au poreux est toujours surestimée, la position du gradient reste légèrement décalée vers les gaz frais, et la teneur en vapeur d'eau dans les gaz brûlés est toujours surestimée de près de 14%.



**Figure III.11 :** Profils d'évolution modélisés (traits pleins) et expérimental (symboles) de la fraction molaire de  $H_2O$  dans la flamme-2 ( $H_2/2,85\%HI/O_2/Ar$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60Torr$ ) après mise à jour des constantes de vitesse du système {I,O,H}.

L'effet le plus significatif de l'actualisation des constantes de vitesse est observée pour le radical OH (Figure III.12). On peut en effet constater que les modifications apportées au mécanisme permettent d'obtenir un accord beaucoup plus satisfaisant entre le profil modélisé et celui déterminé expérimentalement, aussi bien en ce qui concerne la position du gradient que la fraction molaire dans les gaz brûlés.



**Figure III.12 :** Profils d'évolution modélisés (traits pleins) et expérimental (symboles) de la fraction molaire de OH dans la flamme-2 ( $\text{H}_2/2,85\%\text{HI}/\text{O}_2/\text{Ar}$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60\text{Torr}$ ) après mise à jour des constantes de vitesse du système {I,O,H}.

Globalement, il ressort de cette comparaison expérience-modélisation que l'actualisation des constantes de vitesse du système {I,O,H} a permis de nettement améliorer la qualité de prédiction du radical OH, n'a quasiment pas modifié le profil calculé de  $\text{H}_2\text{O}$ , mais a dégradé l'accord observé pour l'iodure d'hydrogène.

Afin de mieux comprendre en quoi la mise à jour des constantes de vitesse du système {I,O,H} a permis d'optimiser la prédiction de OH tout en dégradant celle de l'iodure d'hydrogène, nous avons évalué individuellement les modifications apportées au mécanisme. Pour cela, la flamme-2 a été modélisée en mettant à jour une par une et individuellement les constantes de vitesse des neuf réactions modifiées (Tableau III.3 et Tableau III.5). Les résultats obtenus montrent que c'est la mise à jour de la constante de vitesse de la réaction  $\text{R}_{19}$  ( $\text{H} + \text{I} + \text{M} \rightarrow \text{HI} + \text{M}$ ) qui d'une part permet d'obtenir un très bon accord entre l'expérience et la modélisation sur le radical OH, et d'autre part diminue la qualité de prédiction de l'iodure d'hydrogène.

Malgré ce désaccord sur HI, nous avons décidé de conserver pour la suite de ce travail la constante de vitesse préconisée par Lifshitz et al. [Lifshitz et al., 2008] pour la réaction  $\text{R}_{19}$ . Ce choix se justifie par le fait que cette constante de vitesse est spécifique à l'iode, très récente, et a été déterminée dans un domaine de température proche de nos conditions expérimentales. Des analyses complémentaires permettant de compléter notre base de données expérimentales pourraient permettre de mieux aborder ce problème notamment en s'intéressant aux autres espèces radicalaires iodées ou non telles que H, O et IO.

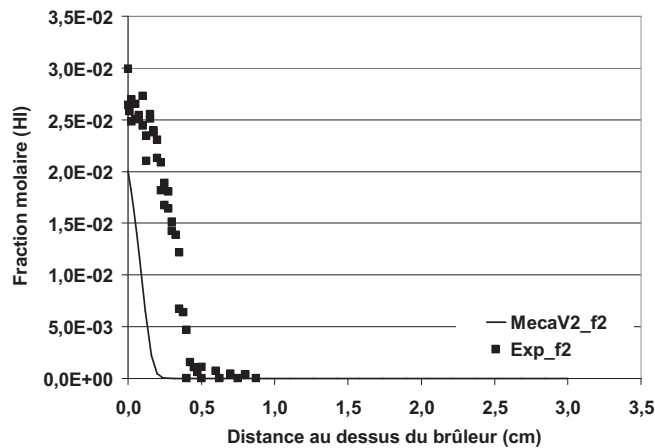
### III.2.3 Validation du mécanisme cinétique détaillé

Dans les sections précédentes de ce chapitre, nous avons présenté la procédure suivie pour développer un mécanisme cinétique détaillé capable de rendre compte de la chimie de l'iode en condition de flamme. Ce mécanisme associe un schéma relatif à l'oxydation du dihydrogène (système {O,H}) à un schéma prenant en compte la chimie de l'iode (système

{I,O,H}). Comme aucun schéma cinétique n'est disponible dans la littérature pour rendre compte de la réactivité de l'iode en condition de flamme, le schéma du système {I,O,H} a été développé par analogie avec le chlore, halogène pour lequel des études ont été réalisées en condition de flamme. Les constantes de vitesse des réactions prises en compte dans ce mécanisme ont ensuite été actualisées afin notamment de considérer les dernières valeurs disponibles dans la littérature et plus particulièrement celles issues d'études sur l'iode. Rappelons que le sous-mécanisme du système {O,H} comporte 8 espèces chimiques impliquées dans 34 réactions élémentaires, et celui du système {I,O,H} comporte 5 espèces chimiques iodées impliquées dans 40 réactions élémentaires.

Dans cette section, nous présentons la comparaison expérience-modélisation obtenue avec la version actualisée du mécanisme cinétique et ceci pour les deux flammes  $H_2/H_2O/HI/O_2/Ar$  étudiées. Une comparaison des résultats obtenus dans les deux flammes est également proposée pour les espèces chimiques OH et  $H_2O$ .

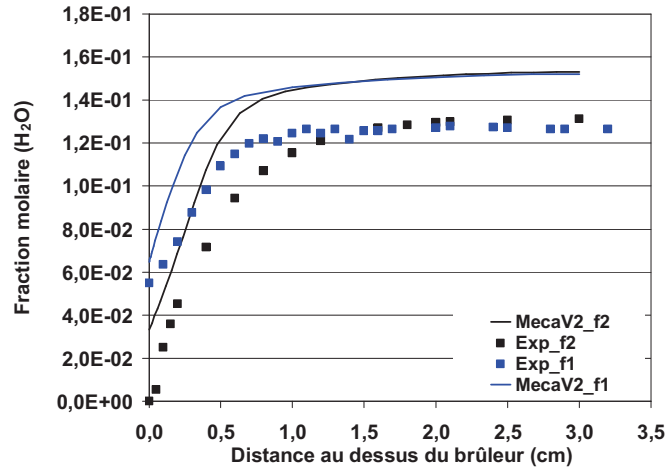
L'iodure d'hydrogène n'ayant été mesuré que dans une seule des deux flammes, nous ne présentons ici que la comparaison expérience-modélisation obtenue pour la flamme-2 (Figure III.13). Nous pouvons rappeler que dans l'état actuel du développement du mécanisme, même si le modèle reproduit correctement la forme du profil de HI, le gradient du profil modélisé reste fortement décalé vers le brûleur par rapport aux observations expérimentales. On note également que la fraction molaire de HI prédite à proximité du brûleur est sous estimée d'environ 20%.



**Figure III.13 :** Profils d'évolution modélisé (trait plein) et expérimental (symboles) de la fraction molaire de HI dans la flamme-2 ( $H_2/2,85\%HI/O_2/Ar$ ,  $\phi=0,5$ ,  $P=60Torr$ ) après optimisation du mécanisme cinétique.

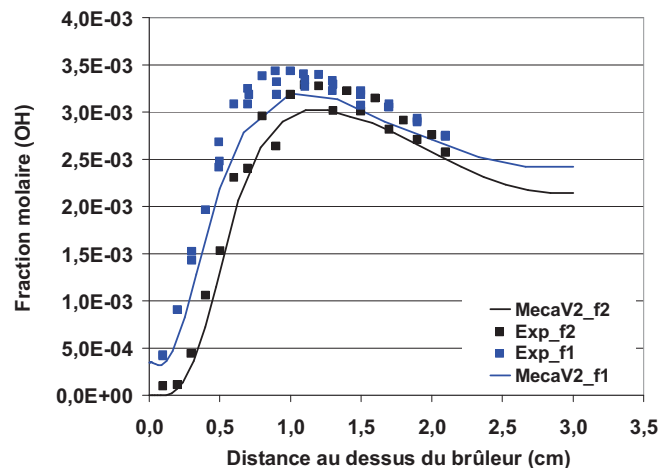
La Figure III.14 présente la comparaison expérience-modélisation obtenue pour l'eau dans le cas des deux flammes étudiées. Les résultats montrent que le mécanisme reproduit correctement l'évolution de la fraction molaire de  $H_2O$  dans les deux conditions expérimentales. Cependant, le modèle tend à systématiquement sous-estimer la teneur en  $H_2O$  à proximité du poreux ainsi que dans les gaz brûlés. Notons cependant que l'analyse expérimentale des deux flammes avait mis en évidence le fait que l'ensemencement de la flamme d'hydrogène en HI ne modifiait en rien la fraction molaire de  $H_2O$  dans les gaz

brûlés. Le mécanisme reproduit parfaitement ce phénomène. On observe également un décalage du gradient des profils modélisés vers la zone des gaz brûlés. Ce décalage peut en partie s'expliquer par la sous-estimation par le modèle de la fraction molaire de  $H_2O$  dans les gaz brûlés. Il est intéressant de noter que le modèle arrive à reproduire de façon satisfaisante l'effet inhibiteur de l'iode sur la cinétique de combustion, comme observé expérimentalement. Cet effet se traduit par un décalage du profil de  $H_2O$  vers les gaz brûlés lorsque la flamme d'hydrogène estensemencée en HI.



**Figure III.14 :** Profils d'évolution modélisés (traits pleins) et expérimentaux (symboles) de la fraction molaire de  $H_2O$  dans les flamme-1 ( $H_2/O_2/Ar$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60Torr$ ) et -2 ( $H_2/2,85\%HI/O_2/Ar$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60Torr$ ) après optimisation du mécanisme cinétique.

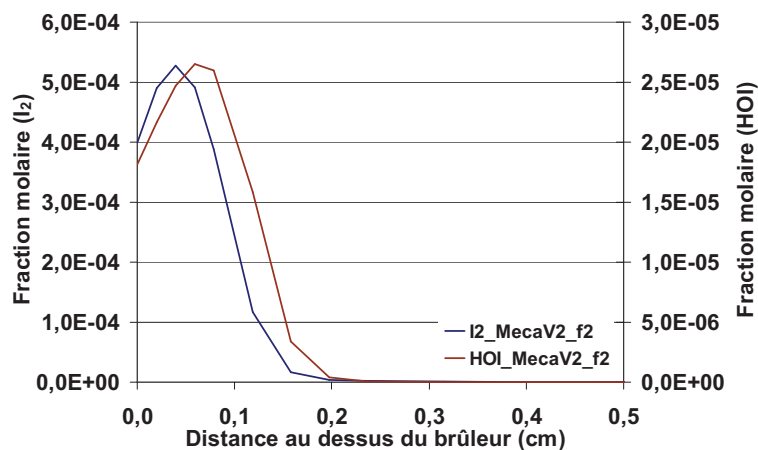
Dans le cas du radical hydroxyle, la comparaison expérience-modélisation obtenue dans les deux flammes  $H_2/H_2O/HI/O_2/Ar$  est présentée sur la Figure III.15. Cette comparaison montre que le modèle reproduit de façon très satisfaisante les profils mesurés expérimentalement et ceci dans les deux flammes étudiées. Notons également que l'effet inhibiteur lié à l'ensemencement en iodure d'hydrogène de la flamme  $H_2/O_2/Ar$  est tout aussi bien reproduit que dans le cas de  $H_2O$ .



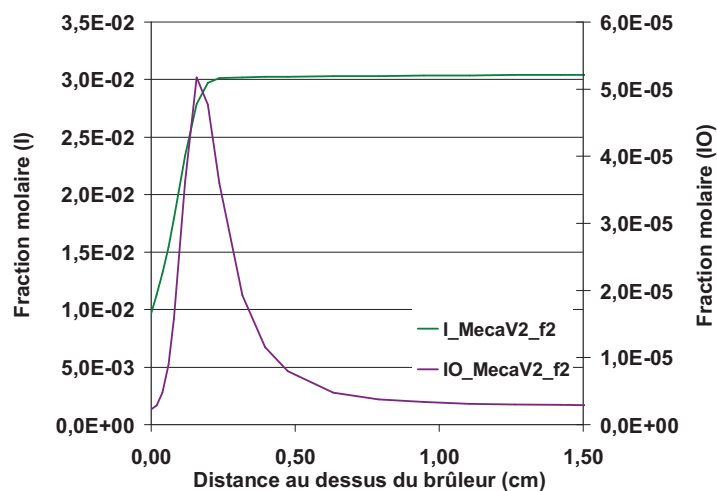
**Figure III.15 :** Profils d'évolution modélisés (traits pleins) et expérimentaux (symboles) de la fraction molaire de OH dans les flamme-1 ( $H_2/O_2/Ar$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60Torr$ ) et -2 ( $H_2/2,85\%HI/O_2/Ar$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60Torr$ ) après optimisation du mécanisme cinétique.



Le modèle cinétique étant correctement validé sur les espèces chimiques HI, OH et H<sub>2</sub>O dans nos conditions expérimentales, nous avons souhaité également présenter à titre indicatif les profils de fraction molaire modélisés pour les espèces iodées stables (I<sub>2</sub>, HOI) et radicalaires (I et IO), même si celles-ci n'ont pas pu être mesurées dans le cadre de ce travail. Les résultats sont reportés respectivement sur la Figure III.16 pour I<sub>2</sub> et HOI, et sur la Figure III.17 pour I et IO.



**Figure III.16 :** Profils d'évolution modélisés de la fraction molaire de I<sub>2</sub> et HOI dans la flamme-2 (H<sub>2</sub>/2,85%HI/O<sub>2</sub>/Ar, φ=0,5, P=60Torr) après optimisation du mécanisme cinétique.



**Figure III.17 :** Profils d'évolution modélisés de la fraction molaire de I et IO dans la flamme-2 (H<sub>2</sub>/2,85%HI/O<sub>2</sub>/Ar, φ=0,5, P=60Torr) après optimisation du mécanisme cinétique.

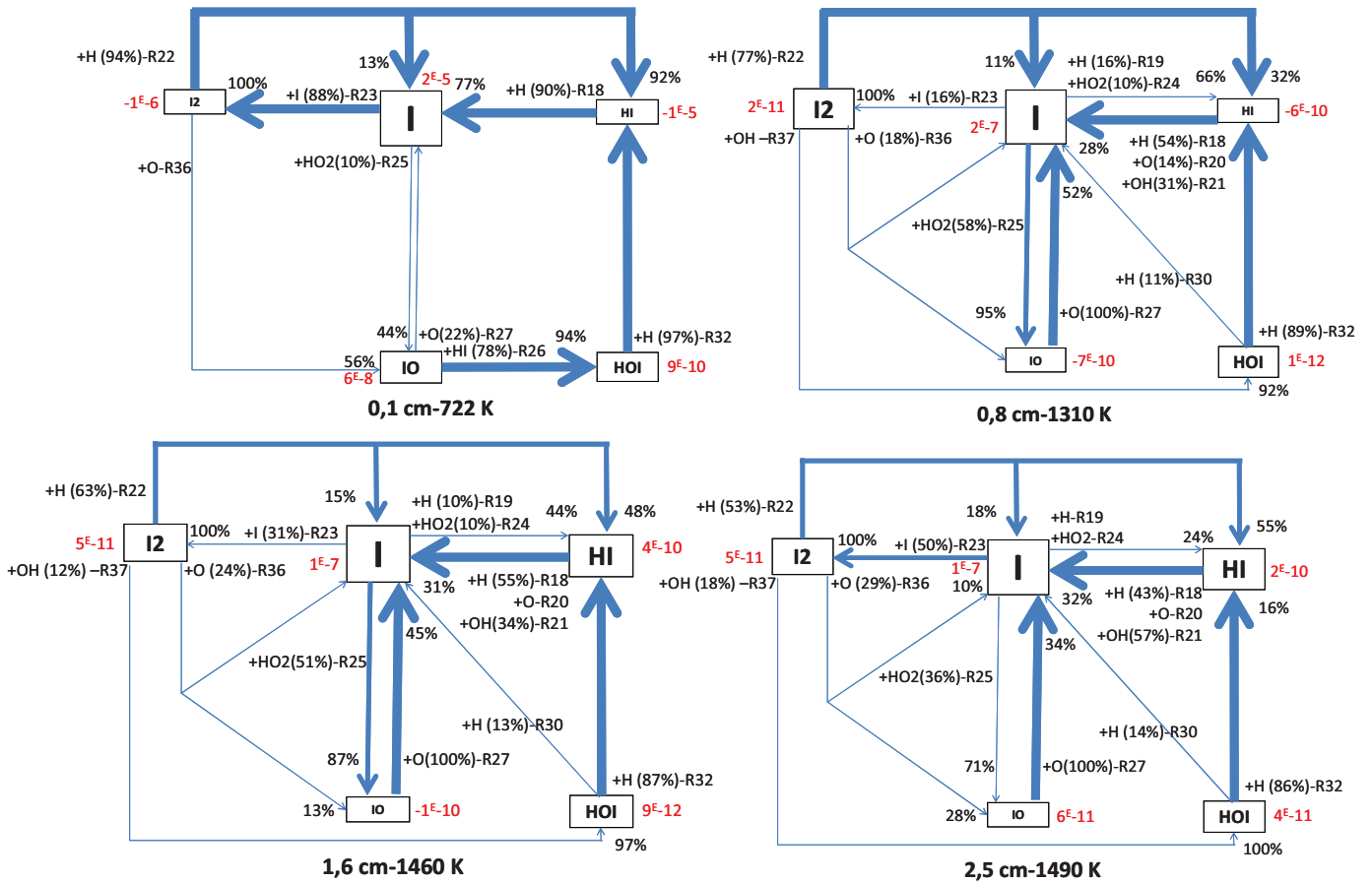
Les résultats présentés sur les Figures III.16 et III.17 montrent que, d'après le modèle, la principale espèce iodée formée dans le milieu réactionnel est l'iode atomique dont le pic de fraction molaire atteint 3%. Les espèces HOI, IO et I<sub>2</sub> sont produites dans des quantités nettement moindres et présentent un pic de fraction molaire respectif de 25, 50 et 500 ppm. Notons également que dans nos conditions expérimentales, les espèces I<sub>2</sub>, IO et HOI correspondent à des intermédiaires réactionnels alors que I est un produit de combustion.

### III.2.4 Analyse des chemins réactionnels

A l'issue de la validation du modèle, nous avons réalisé une analyse des chemins réactionnels pour la flamme-2 afin de déterminer les réactions prépondérantes impliquées dans la cinétique de formation et de consommation de chacune des 5 espèces iodées prises en compte dans le mécanisme. La procédure que nous avons utilisée a été décrite dans la section III.1.6 de ce chapitre. La température constituant un paramètre clé en cinétique, nous avons effectué cette analyse à quatre positions clés de la flamme, chacune se caractérisant par une température spécifique. Ainsi, la première, à proximité du brûleur, a été effectuée à 1 mm (722 K) et est représentative de la zone des gaz frais. La seconde effectuée à 8 mm (1310 K) est représentative de la zone du front de flamme. La troisième a été effectuée à 16 mm (1460 K) et est représentative de la fin de la zone du front de flamme. Enfin, la quatrième effectuée à 25 cm (1490 K) est représentative de la zone des gaz brûlés. Rappelons ici que les distances mentionnées correspondent à une distance par rapport à la position zéro représentée par le brûleur.

Les chemins réactionnels obtenus dans ces quatre zones de la flamme-2 sont reportés sur la Figure III.18. Les vitesses globales de formation (valeurs positives) et de consommation (valeurs négatives) des différentes espèces sont indiquées en rouge. La contribution de chacune des réactions à la formation et à la consommation des espèces iodées est exprimée en pourcentage. La valeur est indiquée au niveau de la base de la flèche pour la consommation, et à la pointe pour la formation.

La Figure III.18 montre que quelle que soit la position considérée, et donc la température, l'iode atomique est l'espèce iodée majoritairement formée dans le milieu réactionnel. Cette espèce chimique est principalement produite soit à partir de HI via les réactions  $R_{18}$  ( $HI + H = H_2 + I$ ),  $R_{20}$  ( $HI + O = OH + I$ ) et  $R_{21}$  ( $HI + OH = H_2O + I$ ), soit à partir de IO via la réaction  $R_{27}$  ( $O + IO = I + O_2$ ). A basse température (722 K), la voie réactionnelle impliquant HI est largement majoritaire et contribue à près de 80% de la quantité totale de I formé. La formation de I à partir du diiode par la réaction  $R_{22}$  ( $H + I_2 = HI + I$ ) reste limitée à environ 15% pour toutes les températures analysées. A basse température (722 K), près de 90% de l'iode atomique est consommé par la réaction  $R_{23}$  ( $I + I + M = I_2 + M$ ) qui aboutit à la formation de  $I_2$ . Pour les températures plus élevées, le processus de consommation de I se répartit de façon plus uniforme sur les réactions  $R_{25}$  ( $I + HO_2 = OH + IO$ ),  $R_{19}$  ( $H + I + M \rightarrow HI + M$ ) et  $R_{24}$  ( $I + HO_2 \rightarrow HI + O_2$ ) qui permettent respectivement de contribuer à la formation de IO et HI pour les deux dernières.



**Figure III.18 :** Chemins réactionnels principaux mis en évidence à différentes positions dans la flamme-2 (H<sub>2</sub>/2,85%HI/O<sub>2</sub>/Ar, φ=0,5, P=60Torr).

Au vu de cette analyse des voies réactionnelles, il semble envisageable d'accélérer la vitesse des réactions R<sub>19</sub> (H + I + M = HI + M) et R<sub>24</sub> (I + HO<sub>2</sub> = HI + O<sub>2</sub>) pour augmenter la formation de HI dans les quatre premiers millimètres de la flamme-2 afin de mieux reproduire le profil expérimental de HI. Cependant les constantes de vitesse disponibles dans la littérature pour la réaction R<sub>24</sub> (I + HO<sub>2</sub> = HI + O<sub>2</sub>) sont très proches de celle que nous avons sélectionnée lors de la mise à jour de notre mécanisme [Jenkin *et al.*, 1990] et donnent des résultats pour HI similaires à ceux présentés en section III.2.3. En ce qui concerne la réaction R<sub>19</sub> (H + I + M = HI + M), les deux valeurs de constante de vitesse disponibles dans la littérature [Campbell *et al.*, 1958, Lifshitz *et al.*, 2008] donnent également des résultats identiques pour le profil de HI.

Afin d'une part de vérifier la fiabilité des constantes de vitesse disponibles dans la littérature pour ces deux réactions, et d'autre part d'améliorer le mécanisme, il pourrait être intéressant d'étudier ces réactions par chimie théorique. De la même façon, la réaction R<sub>25</sub> (I + HO<sub>2</sub> = OH + IO) qui joue un rôle prépondérant dans la consommation de I et dont aucune valeur de constante de vitesse n'a été trouvée dans la littérature, pourrait également être étudiée par chimie théorique.

### III.2.5 Influence des données thermodynamiques

La base de données thermodynamiques utilisée par CHEMKIN permet notamment au code de calculer la constante de vitesse inverse d'une réaction à partir de sa constante directe et via sa constante d'équilibre. La base de données thermodynamiques joue donc un rôle prépondérant lorsqu'on introduit dans le fichier présentant le mécanisme cinétique uniquement la constante de vitesse directe d'une ou de plusieurs réactions réversibles. Ce choix peut être lié soit à un manque de fiabilité dans la (ou les) constante(s) de vitesse indirecte(s) disponible(s) dans la littérature, ou soit tout simplement à l'absence totale de cette donnée dans la littérature.

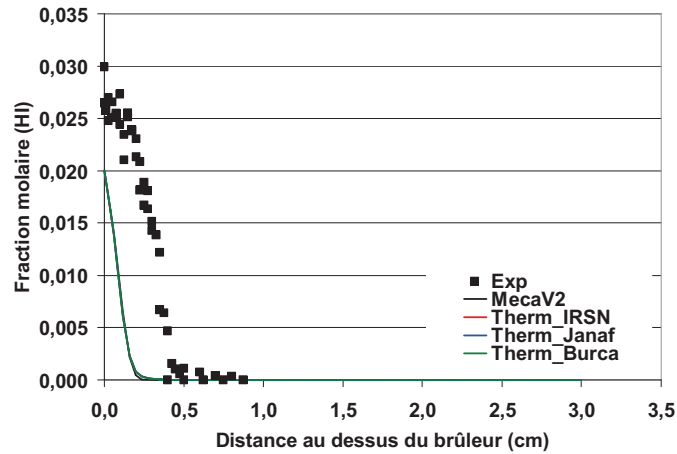
Les résultats de modélisation qui ont été présentés jusqu'à présent dans ce chapitre, ont été obtenus en utilisant comme base de données de transport celle de la SANDIA [Kee *et al.*, 1983 et 1989], et comme base de données thermodynamiques celle de l'IRSN [Cheynet *et al.*, 2007 ; <http://thermodata.online.fr/>]. Afin de tester l'effet de la base de données thermodynamiques sur les résultats de modélisation, nous avons comparé trois bases de données disponibles dans la littérature. Signalons ici que, comme pour les constantes de vitesse, les données thermodynamiques relatives aux espèces iodées sont relativement rares. L'IRSN a cependant compilé des données cinétiques spécifiques à l'iode dans une base nommée MDB [Kaye, 2004]. Nous avons donc décidé de comparer les prédictions obtenues avec cette base de données aux prédictions obtenues avec deux autres bases de données thermodynamiques de la littérature que sont les bases Janaf [<http://kinetics.nist.gov/janaf/>] et Burcat [<http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>]. Signalons que dans ces deux dernières bases de données, une analogie iode/chlore est effectuée car elles ne contiennent pas de données spécifiques à l'iode.

Le mécanisme cinétique que nous avons développé est composé de 37 réactions réversibles et donc de 74 réactions élémentaires. Pour comparer les trois bases de données thermodynamiques citées précédemment, nous avons utilisé le mécanisme écrit sous la forme de 37 réactions réversibles en spécifiant uniquement la constante de vitesse de la réaction directe. Les constantes de vitesse utilisées pour les réactions font partie du mécanisme complet écrit sous la forme de 74 réactions élémentaires développé dans le cadre de ce travail et présenté dans la section III.2 de ce chapitre. Elles sont regroupées dans le Tableau III.6.

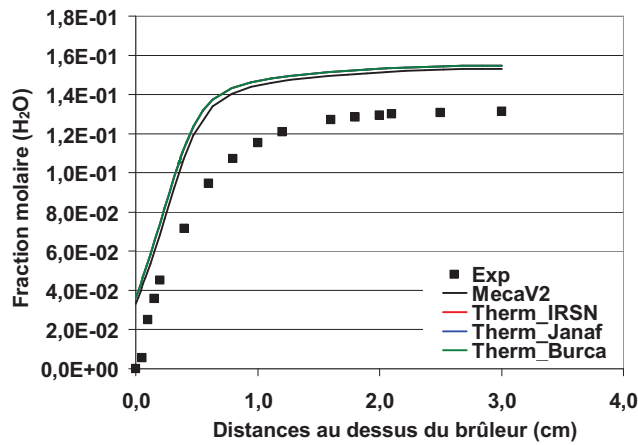
N°	Réaction	$A$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ( $\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$n$	$E$ (cal.mol <sup>-1</sup> )
R <sub>1</sub>	H <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + H	2,19 × 10 <sup>13</sup>	0	5150
R <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + H = OH + O	1,86 × 10 <sup>14</sup>	0	16790
R <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> + O = H + OH	1,82 × 10 <sup>10</sup>	1	8900
R <sub>4</sub>	OH + OH = H <sub>2</sub> O + O	3,16 × 10 <sup>12</sup>	0	1100
R <sub>5</sub>	O <sub>2</sub> + H + M = HO <sub>2</sub> + M	1,66 × 10 <sup>15</sup>	0	-1000
R <sub>6</sub>	HO <sub>2</sub> + H = OH + OH	2,51 × 10 <sup>14</sup>	0	1900
R <sub>7</sub>	HO <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2,51 × 10 <sup>13</sup>	0	700
R <sub>8</sub>	HO <sub>2</sub> + O = O <sub>2</sub> + OH	5,01 × 10 <sup>13</sup>	0	1000
R <sub>9</sub>	HO <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	5,01 × 10 <sup>13</sup>	0	1000
R <sub>10</sub>	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1,00 × 10 <sup>13</sup>	0	1000
R <sub>11</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M = OH + OH + M	1,20 × 10 <sup>17</sup>	0	45450
R <sub>12</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	1,70 × 10 <sup>12</sup>	0	3750
R <sub>13</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	1,00 × 10 <sup>13</sup>	0	1800
R <sub>14</sub>	H <sub>2</sub> + M = H + H + M	2,19 × 10 <sup>14</sup>	0	96000
R <sub>15</sub>	O <sub>2</sub> + M = O + O + M	5,13 × 10 <sup>15</sup>	0	115000
R <sub>16</sub>	H + OH + M = H <sub>2</sub> O + M	1,41 × 10 <sup>23</sup>	-2	0
R <sub>17</sub>	H + O + M = OH + M	1,00 × 10 <sup>16</sup>	0	0
R <sub>18</sub>	HI + H = H <sub>2</sub> + I	2,17 × 10 <sup>08</sup>	1,7	-549
R <sub>19</sub>	H + I + M = HI + M	5,56 × 10 <sup>16</sup>	-1,9	0
R <sub>20</sub>	HI + O = OH + I	5,78 × 10 <sup>08</sup>	1,5	1170
R <sub>21</sub>	HI + OH = I + H <sub>2</sub> O	7,23 × 10 <sup>06</sup>	2,1	-1887
R <sub>22</sub>	H + I <sub>2</sub> = HI + I	7,23 × 10 <sup>10</sup>	1,1	-1027
R <sub>23</sub>	I + I + M = I <sub>2</sub> + M	5,15 × 10 <sup>14</sup>	-0,5	-1401
R <sub>24</sub>	I + HO <sub>2</sub> = HI + O <sub>2</sub>	8,85 × 10 <sup>12</sup>	0	2166
R <sub>25</sub>	I + HO <sub>2</sub> = OH + IO	3,79 × 10 <sup>13</sup>	0	1133
R <sub>26</sub>	I + HOI = HI + IO	2,29 × 10 <sup>06</sup>	2,3	26416
R <sub>27</sub>	O + IO = I + O <sub>2</sub>	8,13 × 10 <sup>13</sup>	0	0
R <sub>28</sub>	HO <sub>2</sub> + IO = HOI + O <sub>2</sub>	1,32 × 10 <sup>13</sup>	0	-795
R <sub>29</sub>	HOI + H = H <sub>2</sub> + IO	8,43 × 10 <sup>00</sup>	3,7	4371
R <sub>30</sub>	HOI + H = I + H <sub>2</sub> O	6,02 × 10 <sup>08</sup>	1,6	2508
R <sub>31</sub>	O + HOI = OH + IO	1,69 × 10 <sup>-03</sup>	4,7	597
R <sub>32</sub>	H + HOI = HI + OH	1,14 × 10 <sup>09</sup>	1,5	-2293
R <sub>33</sub>	OH + HOI = H <sub>2</sub> O + IO	4,34 × 10 <sup>-03</sup>	4,3	-4538
R <sub>34</sub>	HOI + M = OH + I + M	1,76 × 10 <sup>20</sup>	-3	56628
R <sub>35</sub>	HOI = IO + H	8,12 × 10 <sup>14</sup>	-2,1	93537
R <sub>36</sub>	I <sub>2</sub> + O = I + IO	8,43 × 10 <sup>13</sup>	0	0
R <sub>37</sub>	I + HOI = I <sub>2</sub> + OH	1,57 × 10 <sup>08</sup>	1,7	10485

**Tableau III.6 :** Mécanisme cinétique (présenté sous forme de 37 réactions réversibles) et constantes de vitesse utilisés pour comparer les bases de données thermodynamiques disponibles dans la littérature.

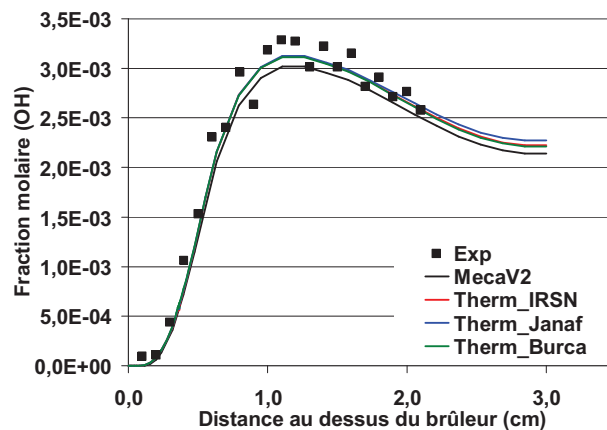
La comparaison des profils d'évolution de la fraction molaire des espèces chimiques HI, H<sub>2</sub>O et OH obtenus à l'aide des trois bases de données thermodynamiques sont présentés respectivement sur les Figure III.19, Figure III.20 et Figure III.21.



**Figure III.19 :** Profils d'évolution modélisés (traits pleins) et expérimental (symboles) de la fraction molaire de HI dans la flamme-2 ( $H_2/2,85\%HI/O_2/Ar$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60\text{Torr}$ ) à l'aide des trois bases de données thermodynamiques.



**Figure III.20 :** Profils d'évolution modélisés (traits pleins) et expérimental (symboles) de la fraction molaire de  $H_2O$  dans la flamme-2 ( $H_2/2,85\%HI/O_2/Ar$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60\text{Torr}$ ) à l'aide des trois bases de données thermodynamiques.



**Figure III.21 :** Profils d'évolution modélisés (traits pleins) et expérimental (symboles) de la fraction molaire de OH dans la flamme-2 ( $H_2/2,85\%HI/O_2/Ar$ ,  $\varphi=0,5$ ,  $P=60\text{Torr}$ ) à l'aide des trois bases de données thermodynamiques.

Globalement, les profils modélisés à partir des bases de données thermodynamiques de l'IRSN (Therm\_IRSN), de Janaf (Therm\_Janaf) et de Burcat (Therm\_Burcat) donnent des

résultats équivalents pour les 3 espèces mesurées dans la cadre de ce travail. Les résultats sont également en accord avec les profils modélisés à l'aide du mécanisme développé et présenté en section III.2.3 de ce chapitre. Cependant, on peut noter que pour le radical OH, les profils modélisés à l'aide des bases de données thermodynamiques présentent des maxima légèrement supérieurs à celui prédit par MecaV2. Du fait de ces résultats, nous avons conservé la base de données de l'IRSN comme base de données de référence.

### III.3 Conclusions

L'analyse expérimentale de la structure de flammes  $H_2/H_2O/HI/O_2/Ar$  a été complétée par un travail de modélisation cinétique qui nous a permis de développer et valider un modèle thermocinétique capable de rendre compte de la chimie de l'iode en condition de flamme. Ce modèle comprend un mécanisme chimique détaillé constitué d'un sous-mécanisme relatif au système  $\{O,H\}$  [Westbrook *et al.*, 1983] et d'un sous-mécanisme représentatif du système  $\{I,O,H\}$ , ainsi qu'une base de données thermocinétiques et de transport. Le mécanisme cinétique se compose de 74 réactions élémentaires impliquant 5 espèces iodées. Les données cinétiques sur l'iode dans des conditions proches de nos conditions expérimentales étant rares dans la littérature, le sous-mécanisme  $\{I,O,H\}$  a été développé par analogie avec un modèle disponible dans la littérature mais relatif au chlore [Bouhria, 1994]. Les constantes de vitesse des réactions impliquant les espèces iodées ont été actualisées soit à l'aide de constantes déterminées par chimie théorique au laboratoire et en parallèle à ce travail de thèse [Canneaux *et al.*, 2010, Hammaeher *et al.*, 2011, Xerri *et al.*, 2012], soit par une revue bibliographique et notamment des données disponibles sur la NIST [<http://www.nist.gov/index.html>].

La comparaison expérience-modélisation effectuée à l'aide du code de calcul PREMIX conduit à des prédictions en accord avec les profils expérimentaux de  $H_2O$  et OH mesurés dans les deux flammes étudiées dans le cadre de ce travail. Cependant, bien que la forme du profil expérimental de HI soit bien reproduite par le modèle, le gradient du profil modélisé est décalé vers le brûleur.

Une analyse des chemins réactionnels a été effectuée sur la flamme-2 ( $2,85\%H_2/O_2/Ar$ ,  $\phi=0,5$ ,  $P=60Torr$ ) et a permis de mettre en évidence les réactions prépondérantes impliquées dans la formation et la consommation des cinq espèces iodées prises en compte dans le mécanisme (HI, I, IO, HOI et  $I_2$ ). Ainsi, l'espèce I joue un rôle très important dans la chimie de l'iode en condition de flamme. Certaines des réactions impliquant cette espèce chimique sont entachées de grosses incertitudes au niveau de leur constante de vitesse. C'est notamment le cas des réactions  $R_{24}$  ( $I + HO_2 = HI + O_2$ ),  $R_{19}$  ( $H + I + M = HI + M$ ), et  $R_{25}$  ( $I + HO_2 = OH + IO$ ). L'étude de ces réactions par chimie théorique serait intéressante pour comparer les valeurs des constantes de vitesse calculées avec les données de la littérature.

Enfin, le choix de la base de données thermodynamiques retenue dans le cadre de ce travail a été justifié en la comparant à deux autres bases de données disponibles dans la littérature.

## Bibliographie

**Bouhria M. (1994)**, Thèse de doctorat, Université d'Orléans : "Cinétique chimique appliquée, influence de la présence des dérivés chlorés sur la cinétique de combustion du méthane, 09 mai 1994, 102-109"

**Baulch D.L., Duxbury J., Grant S.J., Montague D.C. (1981)**, J. Phys. Chem. Ref. Data. 10: "Evaluated kinetic data for high temperature reactions. Volume 4 Homogeneous gas phase reactions of halogen- and cyanide- containing species"

**BURCAT**, base de données thermodynamique, Therm.dat, 1984, accessible sur : <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>

**Canneaux S., Xerri B., Louis F., Cantrel L. (2010)**, J. Phys. Chem. A 2010, 114, 9270–9288 : "Theoretical Study of the Gas-Phase Reactions of Iodine Atoms ( $^2P_{3/2}$ ) with H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HI, and OH"

**Canosa-Mas C.E., Flugge M.L., Shah D., Vipond A., Wayne R.P. (1999)**, J. Atmos. Chem. 34, p 153 – 162: "Kinetics of the Reactions of IO with HO<sub>2</sub> and O( $^3P$ )"

**Cantrel L., Cousin F. (2007)**, Note technique DPAM/SEMIC-2007-076: "First Test Matrix of the CHIP Program"

**Cheyne B., Chevalier P.-Y., Fischer E.**, Calphad, 26 (2002) 167.

**Dixon-Lewis G. (1984)**, Archivum Combustionis. 4, 279

**Ferrieres De S. (2008)**, Thèse de doctorat, Université Lille 1 Sciences et Technologies : "Combustion de mélanges gaz naturel/hydrogène dans des flammes laminaires prémélangées. Etude expérimentale et modélisation"

**Frisch et al. (2004)**, Gaussian 03, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT.

**Hammaecher C., Canneaux S., Louis F., Cantrel L. (2011)**, J. Phys. Chem. A 2011, 115, 6664–6674 : "A Theoretical Study of the H-Abstraction Reactions from HOI by Moist Air Radiolytic Products (H, OH, and O ( $^3P$ )) and Iodine Atoms ( $^2P_{3/2}$ )"

**Henon E., Bohr F., Canneaux S., Postat B., Auge F., Bouillard, E., Domureau V. (2003)**, University of Reims Champagne-Ardenne France : "KISTHEP 1.0"



**Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B. (1954)**, John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 157: “Molecular Theory of Gases and Liquids”

**Ip J.K.K., Burns G. (1972)**, J. Chem. Phys: “Recombination of iodine atoms by flash photolysis over a wide temperature range. II. I<sub>2</sub> in He, Ar, Xe, N<sub>2</sub>, CO”

**JANAF**, base de données thermodynamique, accessible sur : <http://kinetics.nist.gov/janaf/>

**Jenkin M.E., Cox R.A., Mellouki A., Le Bras G., Poulet G. (1990)**, J. Phys. Chem 94, p 2927 – 2934 : “Kinetics of the reaction of iodine atoms with HO<sub>2</sub> radicals”

**Kaye M H., (2004)**, IRSN Internal Report : “ASTEC/SOPHAEROS database validation, Part 2 : Iodine Species”

**Kee R.J., Warnatz J., Miller J.A. (1983)**, SANDIA National Laboratories Report N°SAND89-8209

**Kee R.J., Grcar J.F., Smooke M.D., Miller J.A. (1985)**, SANDIA National Laboratories Report N°SAND85-8240: “A FORTRAN program for modeling Steady State Laminar One-dimensional Premixed Flames”

**Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. (1987)**, SANDIA National Laboratories Report N°SAND87-8248

**Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. (1989)**, SANDIA National Laboratories Report, SAND89-8009B, UC-706, Reprinted January 1993 : “Chemkin II : A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics”

**Knight G.P., Crowley J.N. (2001)**, Phys. Chem. Chem. Phys. 3, p 393 - 401: “The Reactions of IO with HO<sub>2</sub>, NO and CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>: Flow Tube Studies of Kinetics and Product Formation”

**Laszlo B., Kurylo M.J., Huie R.E. (1995)**, J. Phys. Chem. 99, p 11701 – 11707 : “Absorption cross sections, kinetics of formation, and self-reaction of the IO radical produced via the laser photolysis of N<sub>2</sub>O/I<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures”

**Lifshitz A., Tamburu C., Dubnikova F. (2008)**, J. Phys. Chem. A 112, p 925 – 933 : “Reactions of 1-naphthyl radicals with ethylene. Single pulse shock tube experiments, quantum chemical, transition state theory, and multiwell calculations”

**Miller J.A., Smooke M.D., Green R.M., Kee, R.J. (1983)**, Comb. Sci Technol. 34, 34, 149

**NIST** (National Institute of Standard and Technology), base de données cinétique, référence standard 17, version web 7.0, 2011, accessible sur : [http : //kinetics.nist.gov/kinetics/](http://kinetics.nist.gov/kinetics/).

**Olsson J.M., Andersson I.I. (1987)**, Combustion and Flame, 67, 99: “Sensitivity Analysis Based on an Efficient Brute-Force Method, Applied to an Experimental CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> Premixed Laminar Flame”

**Pauwels J.F., Carlier M., Devolder P., Sochet L.R. (1989)**, Combust. Sci. Technol. 64, 97-117: “Experimental and numerical analysis of a low pressure, stoichiometric methanol air flame”

**Pauwels J-F., Carlier M. et Sochet L.R. (1990)**, Journal de Chimie-Physique, 87, 583 : “Modélisation de Flamme de Prémélange Unidimensionnelle. Analyse de Sensibilité et Réduction de Mécanismes”

**Ritter E.R., Bozzelli J.W. (1994)**, Revision 4.5: “Therm : Thermo Estimation for Radical and Molecules”

**Shum L.G.S., Benson S.W. (1983)**, Int. J. Chem. Kinet. 15, p 323 – 339 : “The oxidation of HI at low temperatures and the heat of formation of HO<sub>2</sub>”

**Vandooren J, Bian J. (1990)**, 23th Symposium on combustion/The combustion institute, 1990, p 341-346: “Validation of H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O reaction mechanisms by comparison with the experimental structure of a rich hydrogen –oxygen flame”

**Warnatz J. (1984)**, Combustion chemistry (Gardiner, W.C Jr. Ed.) p. 197, Springer Verlag New York

**Westbrook C K. ( 1983)**, Comb. Sci. Technol. 34, 201

**Xerri B., Canneaux S., Louis F., Trincal J., Cousin F, Badawi M., Cantrel L. (2012)**, Comput. Theoret. Chem. (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2012.02.024> : “Ab initio calculations and iodine transport modelling in the reactor coolant system in case of severe accident”

## **Chapitre IV**

**APPLICATION A L'ANALYSE DU  
COMPORTEMENT DU SYSTEME {I,O,H}  
EN SITUATION D'ACCIDENT GRAVE :  
ETUDE EXPERIMENTALE ET  
MODELISATION CINETIQUE**



L'analyse des flammes de pré-mélanges  $H_2/H_2O/HI/O_2/Ar$  stabilisées à basse pression a permis de développer un mécanisme cinétique détaillé capable de rendre compte de la réactivité de l'iode dans des conditions représentatives de celles rencontrées dans une situation d'accident grave. Cette étude a été complétée par une campagne de mesures sur un banc phénoménologique couplée à la modélisation des phénomènes cinétiques et de transport associés. Le banc GAEC (Génération d'Aérosols dans le Circuit primaire) utilisé lors de la campagne de mesure, est un réacteur ouvert à écoulement développé par Lacoue-Negre [Lacoue-Negre, 2010] au Laboratoire Expérimentation, Environnement et Chimie (L2EC) de l'IRSN à Cadarache.

La ligne GAEC, est un banc à échelle réduite en comparaison de la ligne phénoménologique CHIP présentée dans le chapitre 1. Ces deux bancs permettent à des échelles différentes, le suivi et l'analyse d'éléments en phase gazeuse et sous forme d'aérosols issus de la réactivité d'un mélange de composés d'intérêt nucléaire, auxquels on fait subir un gradient de température proche de celui rencontré dans le circuit primaire lors d'un accident grave. La ligne GAEC est dédiée à l'étude de systèmes impliquant un nombre limité d'éléments.

Les conditions thermohydrauliques et de fonctionnement du banc GAEC sont relativement proches de celles appliquées sur la ligne phénoménologique CHIP (trempe thermique, temps de séjour, présence de vapeur d'eau ou d'hydrogène, faible concentration initiale d'iode gazeux). Seule la pression est différente, les valeurs utilisées sur le banc GAEC étant plus proches de la pression atmosphérique. Le banc GAEC a été utilisé dans le cadre de ce travail du fait de la relative simplicité du système étudié {I,O,H} et parce que ce banc se caractérise par une mise en œuvre plus aisée que celle du banc CHIP.

Trois essais ont été réalisés sur le banc GAEC dans les mêmes conditions de température et de pression. Ils ont consisté à étudier la spéciation de l'iode après décomposition de  $I_2$  à haute température (près de  $1540^\circ C$ ) suivie d'une trempe de  $1540$  à  $150^\circ C$ , pour des concentrations en iode variables et des compositions de gaz porteur différentes (mélange argon/vapeur d'eau ou argon/hydrogène).

Le code SOPHAEROS [Kissane et al., 2006; Cousin et al., 2008] est un module du code ASTEC qui permet de modéliser le transport et la physicochimie des produits de fission dans le circuit primaire d'un REP. Il permet notamment de prédire les proportions et spéciations chimiques des espèces formées en phase gazeuse. Le banc GAEC est modélisé à

l'aide de ce code en simulant un tube de 0,5 m de longueur à l'aide d'un maillage adapté, notamment pour résoudre correctement le gradient de température.

Le mécanisme cinétique du système {I,O,H} développé dans le cadre de ce travail et présenté dans le chapitre précédent a été implémenté dans le code SOPHAEROS pour simuler les essais réalisés sur le banc GAEC. L'objectif était de tester sa capacité à reproduire correctement la physicochimie des espèces iodées formées, notamment en terme de spéciation.

## IV.1 Campagne de mesures réalisée sur le réacteur ouvert à écoulement GAEC

Nous présentons dans cette partie les caractéristiques ainsi que les principaux éléments de l'installation GAEC. Les paramètres de fonctionnement permettant notamment de fixer les conditions aux limites pour la modélisation réalisée avec le code SOPHAEROS sont également décrits. Après avoir décrit le mode opératoire mis en œuvre pour cette campagne de mesures, nous terminons par la présentation des principaux résultats obtenus.

### IV.1.1 Description générale du montage GAEC

#### IV.1.1.1 Présentation générale

Le banc GAEC est un réacteur ouvert dont le principe général de fonctionnement est schématisé sur la Figure IV.1. Les réactifs chimiques sont vaporisés et injectés en phase gazeuse dans une zone dite de « haute température » (1500-1600°C) où ils se mélangent. Dans la zone dite de « transport », en aval de la zone haute température, des prélèvements de la phase gazeuse et de la phase condensée sont réalisés et analysés après chaque essai afin de déterminer et quantifier les formes spécifiques des éléments étudiés.

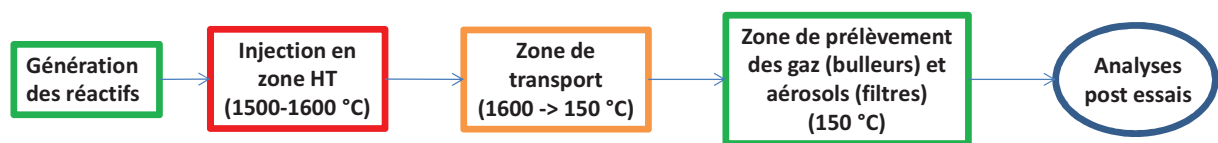


Figure IV.1 : Schéma de principe du réacteur à écoulement GAEC.

Un schéma plus détaillé du banc GAEC est présenté sur la Figure IV.2. La « ligne principale » du réacteur se compose d'un tube en alumine ( $Al_2O_3$ ) d'un mètre de longueur et de 3 cm de diamètre interne, centré dans un four haute température (longueur de 50 cm, chauffé à 1500-1600°C maximum). Les sections du tube en amont et en aval du four sont maintenues à 150°C au moyen de jaquettes chauffantes. La température maximale atteinte au centre du four est de 1600°C sur une distance de 5 cm : c'est la zone de haute température (zone HT). Un flux de gaz porteur ( $Ar/H_2O$  ou  $Ar/H_2$ ) est injecté à 150°C et à pression atmosphérique en entrée de cette ligne principale. Un Générateur d'Iode (GI) permet d'alimenter le réacteur en iode moléculaire gazeux. Une canule constituée d'un tube en

alumine de 6 mm de diamètre est insérée dans la ligne principale sur 25 cm et permet l'injection d'iode directement en zone HT. Les flux de gaz porteur et d'iode gazeux sont chauffés progressivement et séparément avant d'atteindre la zone HT où ils sont mélangés. Ce niveau de température est représentatif de la température du fluide caloporteur primaire d'un réacteur nucléaire à l'entrée du circuit primaire en cas de fusion du cœur [Schwartz *et al.*, 1999; Girault *et al.*, 2006]. La température décroît ensuite dans la zone de transport pour finalement atteindre 150°C en sortie de banc. Ce niveau de température est caractéristique de celle du fluide primaire au niveau d'une brèche en branche froide. La Figure IV.3 présente le profil de température expérimental mesuré dans la ligne principale du banc GAEC dans nos conditions opératoires.

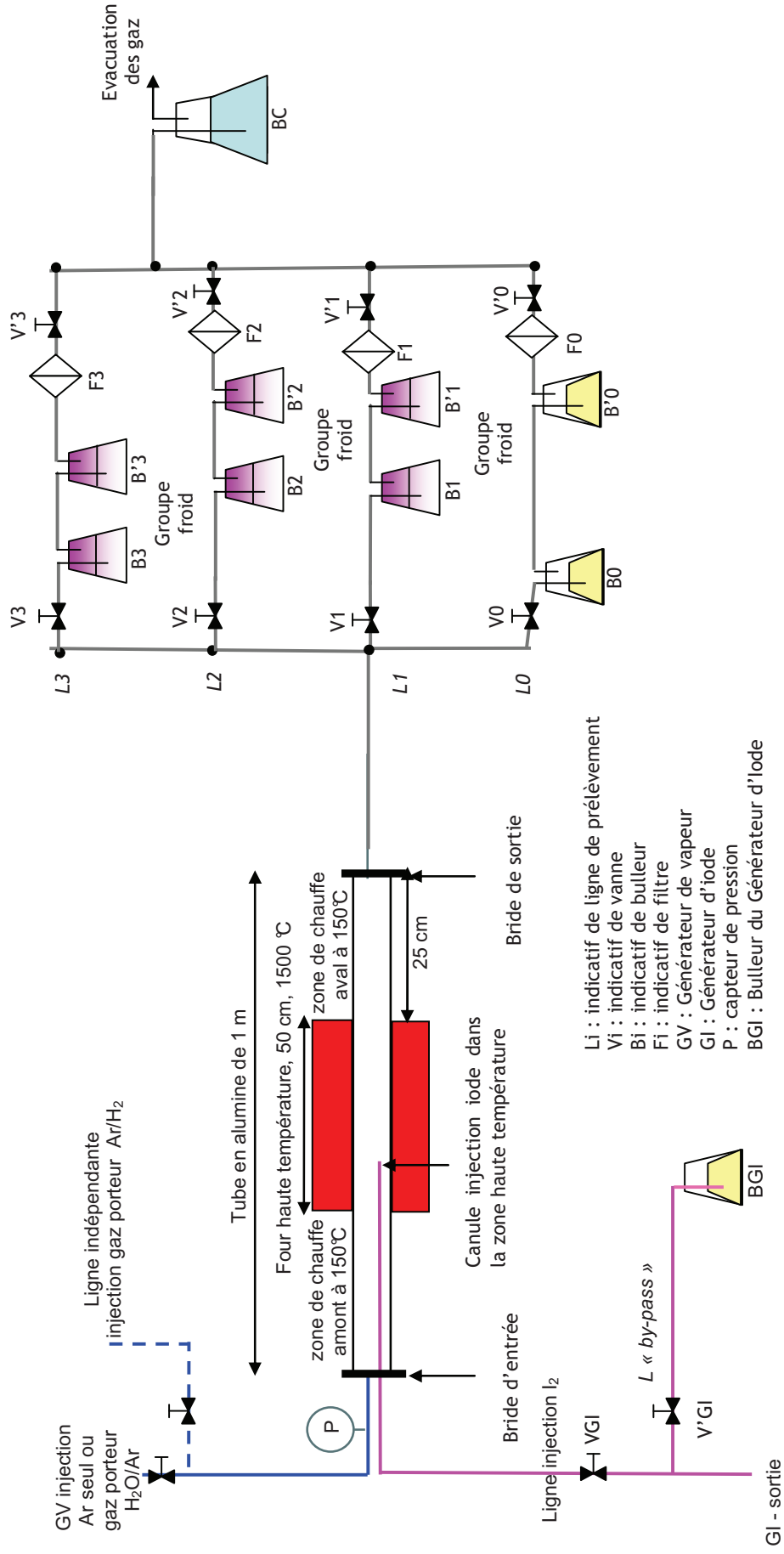
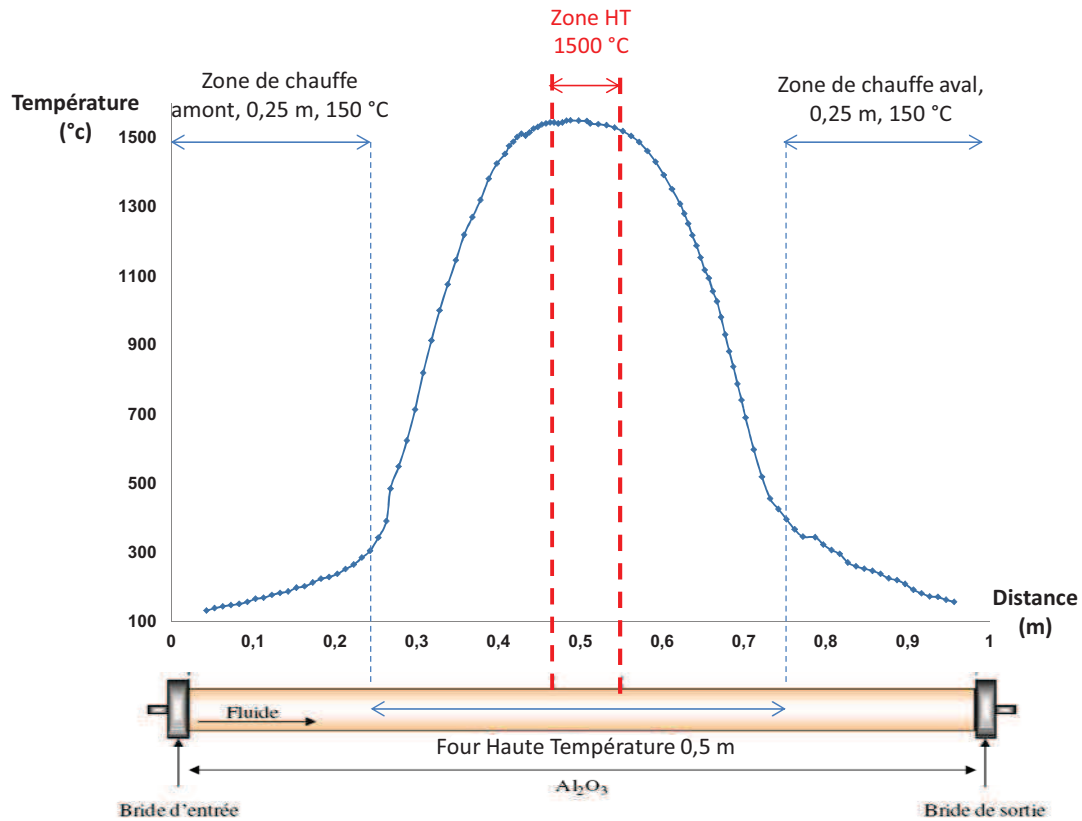


Figure IV.2 : Configuration du banc GAEC pour un essai avec injection de diiode dans un flux Ar/H<sub>2</sub>O ou Ar/H<sub>2</sub>.





**Figure IV.3 :** Profil de température du fluide mesuré dans le banc GAEC.

En aval de la zone de transport, le fluide est maintenu à 150°C grâce à des chauffants souples jusqu'à l'entrée du dispositif de prélèvements constitué de plusieurs lignes distinctes. Celles-ci sont équipées de deux bulleurs identiques en série qui sont soit remplis d'une solution de soude afin de piéger sans distinction toutes les espèces iodées, soit d'une solution biphasique (solutions aqueuse et organique) permettant la séparation sélective de deux formes d'iode gazeux,  $I_2$  et HI. Les bulleurs permettent également de piéger la vapeur d'eau injectée dans le banc. Les différents éléments du dispositif de prélèvement sont constitués de verre, de polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou de perfluoroalkoxy (PFA). Ces matériaux ont été retenus afin de limiter les interactions entre les composés iodés et les matériaux de structure, et donc les pertes en ligne. Des filtres en fibres de quartz sont placés en sortie de chaque ligne de prélèvement pour retenir d'éventuelles projections de condensats issus des bulleurs. Les seules espèces iodées attendues en sortie de la ligne principale sont des espèces gazeuses dont principalement l'iode moléculaire et l'iodure d'hydrogène. La formation d'oxydes d'iode de type  $IO_x$  pouvant générer des aérosols n'est pas envisagée pour les conditions opératoires de cette boucle d'essai. En effet la formation de ces espèces est essentiellement observée en présence de forte quantité d'ozone (milieu très oxydant) et pour des temps de séjour assez longs (plusieurs heures) [Bosland et al., 2011].

## IV.1.1.2 Descriptif des principaux composants du banc GAEC

### IV.1.1.2.1 Le système de génération du mélange de gaz porteurs

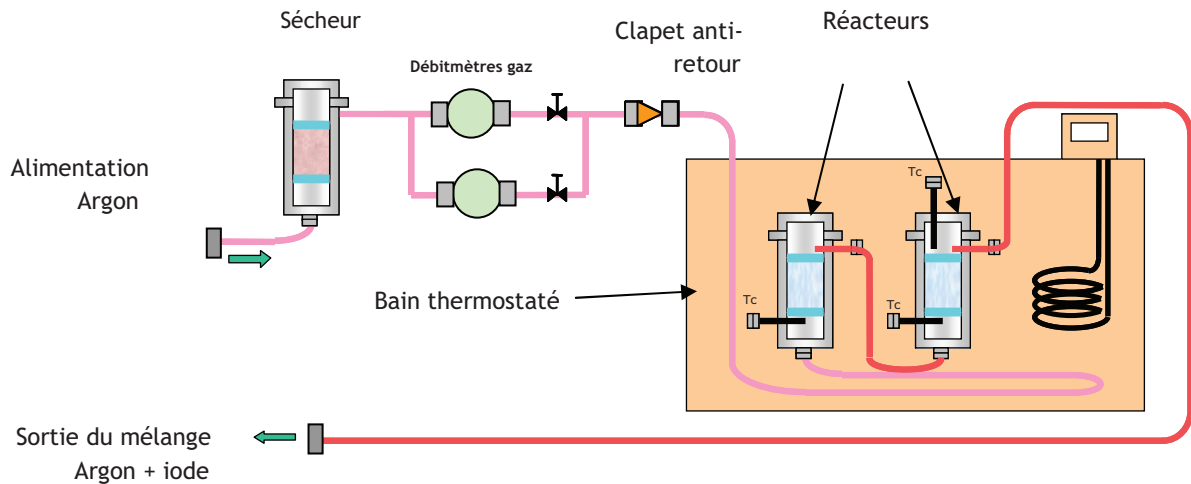
Le mélange vapeur d'eau/argon est délivré à pression atmosphérique par un générateur de vapeur (GV) placé en amont de la ligne principale. Dans cet appareil, l'eau et l'argon en quantités contrôlées par des régulateurs de débits massiques sont amenés séparément au niveau d'une vanne de mélange où un nébulisât est généré. Ce brouillard est ensuite vaporisé dans une chambre chauffée et thermostatée. Le flux d'hydrogène est quant à lui délivré par une ligne indépendante munie d'un régulateur de débit massique dédié. Le mélange de gaz porteur (Ar/H<sub>2</sub>O ou Ar/H<sub>2</sub>) est ensuite transféré vers la ligne principale via un flexible chauffant dont la température est maintenue à 150°C afin d'éviter la condensation lors de l'injection de vapeur d'eau. Les principales caractéristiques du système de génération des mélanges de gaz porteurs sont répertoriées dans le Tableau IV.1.

Caractéristique	Marque - Type	Gamme	Précision
Générateur de vapeur d'eau			
Débitmètre Ar	Bronkhorst - El Flow F201C	0,2 à 10 NL/min	±0,4% de la pleine échelle + 1% de l'affichage
Débitmètre H <sub>2</sub> O	Bronkhorst - Liquiflow L1 FAC-33-0	2 à 100 g/h	±1 g/h sur toute la gamme
Evaporateur	Bronkhorst - CEM W-202A-333W	Jusqu'à 200°C	0,1°C
Injection de H <sub>2</sub>			
Débitmètre H <sub>2</sub>	Bronkhorst - EL Flow	0,2 à 10 NL/min	±0,4% de la pleine échelle + 1% de l'affichage

**Tableau IV.1 :** Caractéristiques techniques du système de génération des gaz porteurs.

### IV.1.1.2.2 Le générateur d'iode moléculaire gazeux

Le Générateur d'Iode (GI) permet de générer par sublimation de paillettes d'iode moléculaire un débit d'iode gazeux dans un gaz porteur avec un débit et une concentration maîtrisés (Figure IV.4). Le dispositif comprend deux réacteurs cylindriques remplis de paillettes d'iode immergés dans un bain thermostaté, dont la température est réglable. De l'argon sec transite à travers les deux réacteurs placés en série. Au contact des paillettes d'iode contenues dans les cartouches, le gaz se charge en iode gazeux. Le débit d'iode gazeux peut être réglé en ajustant la température du four, la pression et le débit de gaz porteur.



**Figure IV.4 :** Schéma de principe du générateur d'iode (GI).

Un échangeur thermique (tubulure immergée dans le bain) est placé en amont du premier réacteur afin de porter l'argon à la température de consigne du bain thermostaté. Le GI est équipé d'un capteur de pression situé à l'entrée du premier réacteur pour contrôler la pression d'alimentation. Les principales caractéristiques du générateur d'iode sont regroupées dans le Tableau IV.2.

Composant	Caractéristiques	
Réacteur	Géométrie :	2 cartouches cylindriques de 75 mm de diamètre interne et de 50 mm de long
	Masse d'iode dans les deux réacteurs :	Environ 640 g au total
	Vitesse maximale de passage de l'argon dans le réacteur au contact des paillettes d'iode :	0,5 cm.s <sup>-1</sup>
Débitmètre d'argon	Bronkhorst - F201C-AAA-33-V	1 NL.min <sup>-1</sup>
Gamme de débit d'iode gazeux : de 1,8.10 <sup>-10</sup> mol.s <sup>-1</sup> à 2,2.10 <sup>-5</sup> mol.s <sup>-1</sup>		

**Tableau IV.2 :** Caractéristiques techniques du générateur d'iode (GI).

La gamme de concentration en iode élémentaire [I] injecté dans le banc GAEC lors des essais a été fixée en fonction des concentrations en iode attendues dans le circuit primaire en situation accidentelle, à savoir  $3.10^{-5} < [I] < 5.10^{-3} \text{ mol.m}^{-3}$  [Cantrel, 2007 ; Cantrel 2008]. Afin de travailler dans des conditions favorisant la détection des espèces iodées formées, on visera des concentrations en I de l'ordre de  $3,2.10^{-3} \text{ mol.m}^{-3}$  à l'entrée de la ligne principale.

Lorsque le générateur d'iode est à l'équilibre, la pression partielle en diiode gazeux est déterminée par la loi de vapeur saturante de l'iode et ne dépend que de la température. L'équation retenue pour exprimer cette quantité est une relation empirique (Eq.IV.1) qui exprime la pression partielle d'iode en fonction de la température pour des valeurs inférieures à la température de fusion du diiode c'est à dire 387 K [Sanemasa et al., 1983].

$$\text{LOG}(P.T^{3/2}) = 16,945 - \frac{3464}{T} \quad \text{Eq.IV.1}$$

Avec :           - P : la pression partielle I<sub>2</sub> exprimée en Pascal ;  
                  - T : la température de thermostatisation du GI exprimée en Kelvin.

La pression partielle du diiode permet de déterminer sa concentration ( $[I_2]$  en mol.m<sup>-3</sup>) dans la phase gaz à partir de la loi des gaz parfaits. Connaissant le débit de gaz porteur ( $Q_v$  en m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) et la concentration en diiode dans la phase gaz, il est alors possible de déterminer le débit molaire de diiode ( $n_{I_2}$  en mol.s<sup>-1</sup>) en sortie du générateur GI selon l'équation :

$$n_{I_2} = [I_2].Q_v \quad \text{Eq.IV.2}$$

Afin d'obtenir le débit d'iode souhaité, les paramètres ajustables sont le débit d'argon et la température de thermostatisation des réacteurs contenant l'iode ; la pression mesurée en amont est alors imposée à la fois par le débit d'argon et par le montage aval connecté en sortie du Générateur d'Iode.

#### IV.1.1.2.3 Ligne principale et chauffage

L'utilisation d'un four permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 1600°C nécessite de travailler avec un réacteur tube en céramique. L'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) possède également l'avantage de présenter une relative inertie avec les espèces chimiques mises en œuvre dans le cadre de cette étude. Le tube (Andersen Ceramics) installé sur le banc GAEC mesure 1 m de long pour 30 mm de diamètre interne et 3 mm d'épaisseur. Il est équipé d'une bride amont en acier inoxydable sur laquelle sont connectées les lignes d'injection de l'iode et des gaz porteurs. Un capteur de pression est également connecté sur la ligne de gaz porteur avant cette première bride. La seconde bride localisée à la sortie du tube est recouverte de polyfluoroalkoxy (PFA) afin de limiter la réactivité des gaz sortant de la ligne principale sur sa surface métallique. La bride d'entrée ne pose pas de problème de réactivité car l'iode et le gaz porteur ne sont mélangés qu'à partir de la zone de haute température.

Le système de chauffe de la ligne principale du réacteur comprend :

- un four tubulaire résistif « Four HT » (VECSTAR VTF7) de 0,5 m de longueur et de puissance 3,5 kW, pouvant atteindre 1600°C. Lors de la mise en régime, il est utilisé avec une rampe de chauffe de 10°C par minute ;
- des manchettes chauffantes (Tyco Thermal Control), réglées à 180°C, disposées en amont et en aval du four HT autour du tube en alumine et de ses brides. Le reste du système (lignes d'alimentation, de prélèvement, ...) est chauffé à 150°C grâce à des chauffants souples (Watlow) pour éviter toute condensation de la vapeur d'eau. De plus, trois thermocouples de type K, sont placés à différents endroits de la ligne principale, en aval du four HT pour contrôler la température durant tout l'essai. Aucun thermocouple n'est placé à l'intérieur du four pour éviter les interactions des matériaux du thermocouple (platine) avec le mélange gazeux. Le profil de température caractéristique du banc est systématiquement mesuré avant d'effectuer chaque essai (voir section IV.1.2.1).

#### IV.1.1.2.4 Ligne de prélèvement et principe de piégeage des espèces gazeuses

Au sortir de la ligne principale et du tube en alumine, les gaz sont transportés vers un dispositif de prélèvement constitué de 4 lignes indépendantes et parallèles notées respectivement L0, L1, L2 et L3 (Figure IV.2). Ces lignes sont raccordées à la bride de sortie de la ligne principale par une rampe de distribution en PFA équipée de 4 vannes permettant d'ouvrir séquentiellement chaque ligne en fonction des phases de l'essai. En sortie, les quatre lignes se rejoignent dans un seul et même bulleur de contrôle (BC) avant un rejet externe. Une dernière ligne de prélèvement, la ligne « by-pass », est connectée au générateur d'iode en amont de la ligne principale. Ces lignes sont dédiées à piéger les différentes espèces gazeuses iodées susceptibles de se former dans la zone de transport. Elles sont toutes équipées de pièges liquides (bulleurs) adaptés aux différentes espèces à analyser (I<sub>2</sub>, HI et HOI).

Le piégeage du diiode gazeux par la soude est très rapide et est géré par les réactions suivantes :



La seconde réaction est beaucoup plus lente que la première. Globalement le piégeage de I<sub>2</sub> conduit à la présence des trois composés ioniques iodés très peu volatils en milieu basique que sont I<sup>-</sup>, IO<sup>-</sup> et IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La soude permet également de piéger HI. En effet, HI étant un acide fort, il est neutralisé par la soude lors de son passage dans le bulleur :



La ligne « by-pass » est équipée d'un bulleur (BGI) rempli de 500 ml d'une solution de soude molaire permettant, avant chaque essai, de contrôler le débit d'iode généré par le GI. Ainsi, lorsque l'iode gazeux débite, des prélèvements de soude sont effectués à intervalles de temps réguliers au niveau du BGI. Les prélèvements sont ensuite analysés par une torche à plasma couplée à la spectrométrie de masse (ICP-MS) afin de déterminer leur concentration en iode atomique [I]. La droite [I]=f(t) ainsi obtenue permet de caractériser les débits d'iode délivrés par le GI dans les conditions opératoires choisies.

La ligne L0 est utilisée durant les phases de montée et de descente en température du banc respectivement en début et en fin d'essai, ainsi qu'au début de la phase d'injection d'iode dans le banc GAEC. Cette ligne est pourvue de deux bulleurs (B0 et B0') montés en série, chargés de 100 ml d'une solution de soude 0,1 M et d'un filtre aval nommé F0. La concentration en soude de la solution utilisée dans les bulleurs B0 et B'0 est plus faible que dans le BGI car les quantités d'iode susceptibles d'être piégées sont moindres du fait notamment d'un temps d'utilisation plus court (50 min pour B0 et B'0 contre 24h pour le BGI). Lorsque le débit gazeux transite dans la ligne L0, des prélèvements sont faits à intervalles de temps réguliers afin de vérifier que le régime stationnaire est bien atteint.

L'analyse par ICP-MS des prélèvements permet de caractériser la cinétique d'accumulation des espèces iodées prélevées en sortie de la ligne principale.

Dans le cadre des différents essais réalisés lors de cette campagne de mesures, nous considérons que les espèces iodées présentes dans le milieu réactionnel sont principalement  $I_2$  et HI. En effet, les travaux de Loomis [Loomis *et al*, 1996] ont montré que dans nos conditions opératoires, la quantité d'acide hypo-iodé formé par réaction entre  $I_2$  et  $H_2O$  est très faible.

La séparation des espèces iodées est basée sur la différence de solubilité de l'iode moléculaire gazeux et des autres espèces iodées entre deux solvants, l'un aqueux et l'autre organique. La molécule  $I_2$  non polaire est fortement soluble dans les solvants organiques apolaires (chloroforme, hexane, toluène...) qui sont donc parfaitement adaptés pour son extraction. Le toluène a été retenu comme phase organique du fait de son point d'ébullition relativement élevé (110°C) et donc de sa volatilisation modérée sous le flux de gaz porteur transitant dans les lignes de prélèvements. Les autres espèces iodées formées par notre système (HI, et dans une faible mesure HOI) sont solubles dans des phases polaires telle que l'eau. Ainsi, les bulleurs des lignes L1, L2 et L3 sont remplis d'une solution biphasique composée de 70 mL de toluène (permettant de piéger  $I_2$ ) et de 30 mL d'eau (dédiée au piégeage de HI). Pour éviter une possible extraction du diiode piégé dans le toluène par la phase aqueuse, cette dernière est légèrement acidifiée avec de l'acide nitrique 0,015 M (pH compris entre 1 et 3). En effet l'utilisation d'une solution basique (soude par exemple) peut faciliter l'extraction de  $I_2$  de la phase organique par dismutation de  $I_2$  en  $I^-$  et  $IO^-$ .

Les lignes L1, L2 et L3 sont utilisées lorsque le régime stationnaire est atteint et donc pendant la durée de l'essai proprement dit. Elles sont constituées chacune de deux bulleurs (B, B') montés en série et contenant chacun une solution biphasique de toluène et d'eau acidifiée. Les bulleurs de tête de chaque ligne seront par la suite appelés B1, B2, et B3, et ceux en seconde position B'1, B'3, et B'2. L'objectif de ces trois lignes est de séparer sélectivement les différentes formes gazeuses de l'iode au cours de l'essai. Chaque ligne est dimensionnée pour pouvoir fonctionner de 30 min à 1 heure. Les bulleurs possèdent une double paroi permettant une circulation d'eau venant d'un bain-réfrigéré. Ce mode de thermostatation permet de refroidir les bulleurs et de stabiliser leur température à 2-3°C.

Notons que l'eau qui sort de la ligne principale est également piégée dans les phases alcalines et aqueuses des bulleurs des différentes lignes de prélèvement. Chaque ligne se termine par un filtre à aérosols (nommé F1, F2 et F3) pour piéger d'éventuels composés (gouttelettes, particules, ...) non retenus dans les bulleurs. La tubulure commune de sortie des lignes L0, L1, L2 et L3 est également équipée d'un bulleur (BC) chargé en eau ultra pure permettant de s'assurer qu'aucune espèce iodée ne sera rejetée du banc. Aucun prélèvement pour analyse n'est réalisé sur ce bulleur.

Les solutions de piégeage des lignes L1, L2 et L3 sont analysées en post essai par ICP-MS pour la phase aqueuse, et par spectroscopie UV-Visible pour la phase organique. La durée de piégeage des gaz dans les bulleurs (de trente à soixante minutes) permet d'obtenir une concentration en iode suffisamment importante pour pouvoir être analysée dans les meilleures

conditions. Un protocole analytique spécifique est défini pour chacune de ces analyses (voir annexe 3).

Une synthèse des caractéristiques des différentes lignes de prélèvement est présentée dans le Tableau IV.3.

Ligne	Objectif/Fonction	Equipements
« by-pass » GI	Calibration du débit de HI	1 bulleur 500 mL d'une solution NaOH 0,1 M tête plongeante avec embout en verre fritté porosité < 10 µm
L0	Calibration des débits d'iode total sortant de la ligne principale	2 bulleurs 100 ml d'une solution NaOH 0,1 M Tête plongeante sans embout fritté Filtre terminal en quartz
L1	Spéciation de l'iode sous forme I <sub>2</sub> et sous forme HI	2 bulleurs biphasiques
L2		Solution : 30 mL de HNO <sub>3</sub> à 0,015 M + 70 mL de toluène
L3		Tête plongeante sans embout fritté Filtre terminal en quartz

**Tableau IV.3 :** Caractéristiques des lignes de prélèvement du banc GAEC pour les essais {I,O,H}.

#### IV.1.1.2.5 Démontage du dispositif expérimental

Après chaque essai, les bulleurs de chacune des lignes de prélèvement sont tout d'abord vidangés. Les phases aqueuses et organiques sont séparées puis analysées par ICP-MS ou UV-Visible. En outre, un rinçage de l'ensemble des éléments du banc (tubes, brides, bulleurs et filtres) par une solution de soude 0,1 M est réalisé. Les solutions de rinçage de ces composants sont également analysées par ICP-MS en post essai (voir section IV.1.3.4). L'ensemble de ces mesures permet de faire un bilan de matière complet au niveau du réacteur pour chaque essai (voir section IV.1.5.3).

### IV.1.2 Caractéristiques Thermohydrauliques du banc GAEC

Les principales caractéristiques thermohydrauliques de la zone de transport (de la zone haute température à la bride de sortie – voir Figure IV.1 et Figure IV.2) sont les suivantes :

- le débit total de gaz porteur et sa composition (vapeur d'eau/ argon/ hydrogène) ;
- le profil de température le long du tube qui est imposé par la température de consigne du four et le débit de gaz porteur ;
- la pression totale dans le banc.

Ces caractéristiques vont conditionner :

- la concentration et le temps de séjour moyen des réactifs dans cette zone de transport ;
- la pression partielle en vapeur d'eau et en hydrogène.

Une bonne connaissance de ces caractéristiques est essentielle pour permettre une modélisation satisfaisante du réacteur (voir section IV-3). Les trois essais réalisés dans le

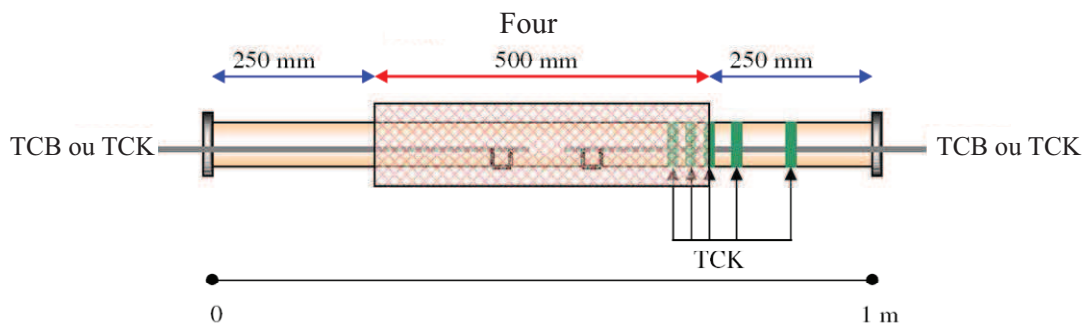
cadre de ce travail ont été menés avec une même configuration thermohydraulique (pression de 1 bar, débit total de gaz porteur de  $1 \text{ Nl.min}^{-1}$  et trempe thermique de  $1540^\circ\text{C}$  à  $150^\circ\text{C}$ ).

#### IV.1.2.1 Profil thermique du banc GAEC

La cartographie thermique de la ligne principale est réalisée à l'aide de l'instrumentation schématisée sur la Figure IV.5 :

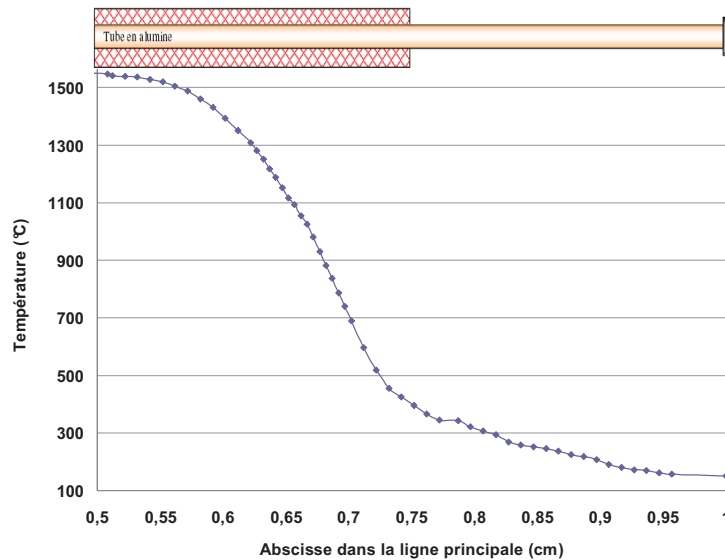
- un thermocouple de type B (TCB) est inséré dans le tube en alumine depuis la bride amont. Il est déplacé par pas de 0,5 à 1 cm, avec une période de stabilisation de 5 min à chaque pas pour connaître la température du fluide circulant dans le tube. Une procédure similaire est suivie depuis la bride aval ;
- un thermocouple de type K (TCK) est utilisé en plus du type B pour compléter le profil de température notamment dans les zones où les températures sont inférieures à  $400^\circ\text{C}$  (en dessous de ce niveau de température, les incertitudes liées à l'utilisation du TCB sont importantes) ;
- plusieurs thermocouples de type K sont également placés sur la surface extérieure du tube en alumine afin de déterminer la température de la paroi en quelques points

Pour centrer autant que possible les thermocouples TCB et TCK dans le tube en alumine et mesurer ainsi la température du fluide, ces derniers ont été fixés à un support mobile en alumine.



**Figure IV.5 :** Instrumentation mise en œuvre pour la qualification thermohydraulique du système.





**Figure IV.6 :** Evolution de la température du fluide au sein du réacteur pour un mélange constitué de 80% de vapeur d'eau et de 20%, argon à 1 L.min<sup>-1</sup>.

Le profil de température du banc est établi avec un gaz porteur constitué d'argon et de vapeur d'eau correspondant à une atmosphère humide (80% en volume de vapeur d'eau). On notera que lors d'un accident de centrale nucléaire, la vapeur d'eau est présente dans le circuit primaire en proportion importante (>70%). A titre d'exemple, la Figure IV.6 présente un profil de température caractéristique obtenu en suivant la procédure décrite précédemment.

Pour les essais, on considérera que seule la température du fluide circulant dans le réacteur a une influence significative sur la réactivité du système {I,O,H}. En effet, la température de la paroi interne du tube n'a que très peu d'influence sur ce paramètre car aucune phase aérosol ou condensée pouvant interagir avec les parois du tube, n'est susceptible de se former dans nos conditions opératoires. Les mesures de température sur les parois externes du tube permettent ainsi d'avoir un suivi du fonctionnement du dispositif de chauffe.

#### IV.1.2.2 Calcul du Temps de séjour moyen

Le « temps de séjour moyen » noté  $t_s$  est le temps mis par le fluide pour circuler dans la zone de transport (zone de trempage thermique comprise entre 1540°C et 150°C). Il est calculé à partir de l'équation suivante :

$$t_s = \frac{P.S}{R.n_f} \int \frac{dx}{T} \quad \text{Eq.IV.3}$$

- Avec :
- P : la pression totale (Pa) ;
  - S : la section du tube (m<sup>2</sup>) ;
  - R : la constante des gaz parfaits ;
  - $n_f$  : le débit molaire du fluide porteur (mol.s<sup>-1</sup>) ;
  - T : la température (K) ;
  - dx : le pas entre deux mesures de température.

En condition de fonctionnement, le temps de séjour moyen caractéristique du banc est d'environ 8 secondes. Le régime d'écoulement dans le banc GAEC est considéré comme laminaire avec un nombre de Reynold variant entre 100 et 400 dans les différentes zones du dispositif.

### ***IV.1.3 Mode opératoire général d'un essai sur le banc GAEC***

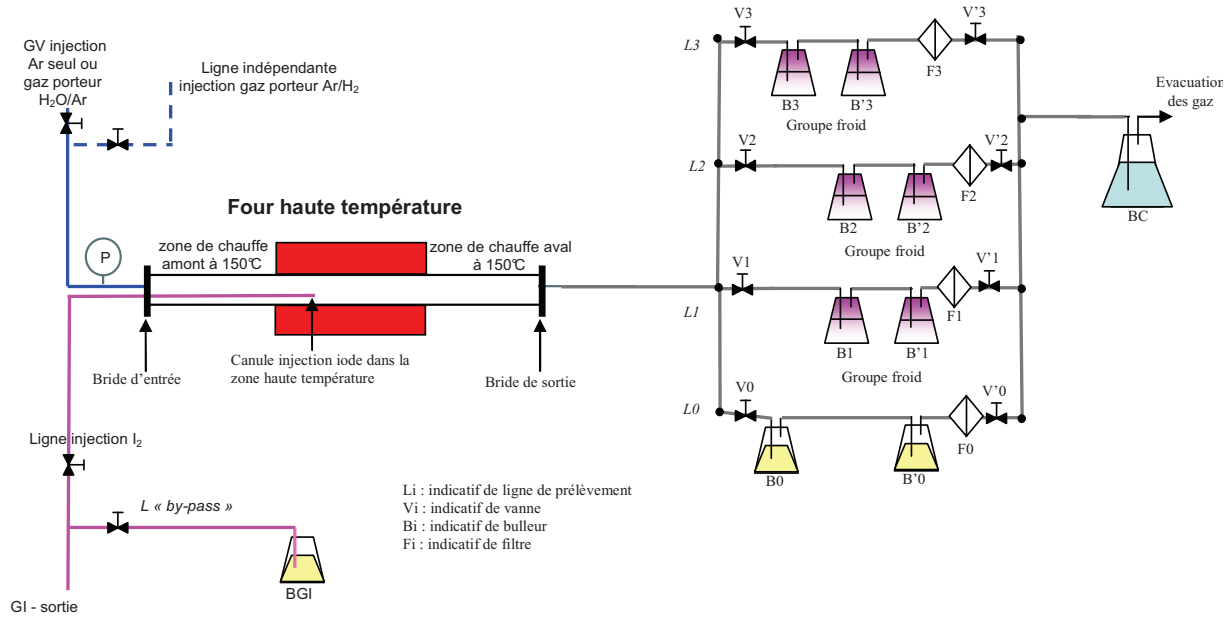
Dans les paragraphes suivant sont présentées les différentes étapes chronologiques caractéristiques d'un essai réalisé dans le banc GAEC (Figure IV.7). Il est important que chaque opération soit chronométrée et ceci pour différentes raisons :

- connaître à chaque instant la quantité d'iode générée et injectée dans le banc ;
- évaluer les quantités molaires et massiques des espèces iodées piégées au niveau des bulleurs ;
- faire un bilan sur la vapeur d'eau en comparant la quantité condensée dans les bulleurs avec celle injectée dans le réacteur via le générateur de vapeur.

#### **IV.1.3.1 Etape 1 : conditionnement thermohydraulique du banc**

Avant l'essai, un prélèvement de la solution des bulleurs de toutes les lignes (de L0 à L3) est d'abord effectué. L'analyse de ces solutions donne une information sur le « blanc » de chaque bulleur. Dans le cas d'une pollution résiduelle dans un bulleur, ce dernier peut être changé.

Pour la mise en fonctionnement du banc, la sortie de la ligne principale est d'abord connectée à la ligne L0 (vanne V0 et V'0 ouvertes, les vannes d'accès aux lignes L1, L2 et L3 sont fermées). Les températures de consigne des manchettes positionnées en amont et en aval du tube en alumine sont fixées à 180°C. La température de la ligne de sortie du GV (permettant l'injection du mélange Ar/H<sub>2</sub>O) et des chauffants des lignes situées en aval de la ligne principale est réglée à 150°C. Le banc est ensuite balayé par de l'argon dont le débit est fixé à 5.10<sup>-2</sup> NL.min<sup>-1</sup>. La température de consigne du four HT est fixée à 1560°C, avec une rampe de montée en température de 7°C.min<sup>-1</sup>. Celle-ci ne doit pas être trop rapide pour éviter d'endommager le tube en alumine. La durée de cette étape devant aboutir à la mise en régime du banc est d'environ 4h.



**Figure IV.7 :** Configuration du banc GAEC pour un essai avec injection de diiode dans un flux Ar/H<sub>2</sub>O ou Ar/H<sub>2</sub>.

Au terme de ces quatre heures, la température des manchettes et des chauffants est stabilisée respectivement à 180 et 150°C. La température au sein du four (déterminée lors de la qualification thermique) est alors de l'ordre de 1540°C. Le mélange de gaz porteur (Ar/H<sub>2</sub>O ou Ar/H<sub>2</sub>) est alors injecté dans la ligne principale avec un débit de 0,9 NL.min<sup>-1</sup>.

Une fois le débit stabilisé, un prélèvement est à nouveau effectué dans les bulleurs B0 et B'0 remplis d'une solution de soude 0,1 M. L'analyse élémentaire de ces prélèvements permet de détecter le relargage éventuel par le banc d'éléments issus d'un essai antérieur.

Durant cette phase, le générateur d'iode est également mis en marche. Ses paramètres de fonctionnement (température du bain thermostaté et débit d'argon) sont ajustés aux valeurs de consigne souhaitées (voir la grille des essais en section IV.1.5.1). La température du flexible chauffant en sortie du GI est supérieure d'au moins 10°C à celle du bain thermostaté pour éviter toute déposition de I<sub>2</sub> dans ce dernier. La sortie du GI est connectée à la ligne « by-pass » (vanne V'GI ouverte et vanne VGI fermée). Des prélèvements dans le bulleur BGI sont alors effectués à intervalles de temps réguliers (1/2 heure ou 3/4 d'heure). L'analyse de ces prélèvements permet de suivre l'évolution de la concentration en iode élémentaire dans le bulleur en fonction du temps, et donc de contrôler si le régime permanent est atteint.

### IV.1.3.2 Etape 2: Injection de l'iode dans le banc et début de l'essai

Une fois le conditionnement thermohydraulique effectué, le régime permanent atteint, et le débit d'iode moléculaire généré par le GI calibré, un basculement de l'injection d'iode de la ligne « by-pass » vers la ligne principale est réalisé (VGI ouverte et V'GI fermée). Lors de cette seconde étape, les espèces gazeuses formées dans la ligne principale vont être prélevées en sortie de banc de manière séquentielle dans les bulleurs des différentes lignes (L0 à L3) par une ouverture et une fermeture synchronisées de leurs vannes d'entrée (Vi) et de sortie (V'i).

La stabilité de la pression dans la ligne principale et dans le générateur d'iode est contrôlée à chaque séquence de cette étape. L'ordre d'ouverture des lignes de prélèvements durant cette phase est donné dans le Tableau IV.4.

N° de phase	1	2	3	4	5
Ligne concernée	L0	L1	L2	L3	L0
Durée d'utilisation	30 min	60 min	30 à 60 min	15 à 30 min	20 min
Opération	Prélèvements / 5 min ICP-MS	Analyse finale uniquement (ICP-MS, Uv-Vis)	Analyse finale uniquement (ICP-MS, Uv-Vis)	Analyse finale uniquement (ICP-MS, Uv-Vis)	Prélèvements / 5 min ICP MS

**Tableau IV.4 :** Chronologie d'utilisation des lignes de prélèvements et descriptif du type d'analyse effectué (ICP-MS ou UV-Vis).

La ligne L0 (déjà ouverte pendant la phase de conditionnement thermique) est maintenue ouverte pendant les 30 premières minutes de la phase d'injection d'iode. Des prélèvements (2-3 mL) sont effectués à des intervalles de temps de 5 min dans les bulleurs B0 et B'0. L'analyse de ces prélèvements permet d'établir la cinétique d'accumulation d'iode dans les bulleurs B0 et B'0 et donc de vérifier si le régime permanent est bien atteint.

Ensuite, les 3 autres lignes sont ouvertes successivement pour des durées allant de 15 à 60 minutes. Ces lignes étant équipées de bulleurs biphasiques, aucun prélèvement n'est effectué durant le piégeage, seule une analyse de la totalité des solutions aqueuses et organiques sera réalisée en fin d'essai. Avant l'arrêt du banc, une dernière bascule est effectuée de la ligne L3 vers la ligne L0 pour une durée d'environ 20 minutes avec à nouveau des prélèvements toutes les cinq minutes.

### IV.1.3.3 Etape 3 : arrêt de l'injection d'iode et refroidissement du banc

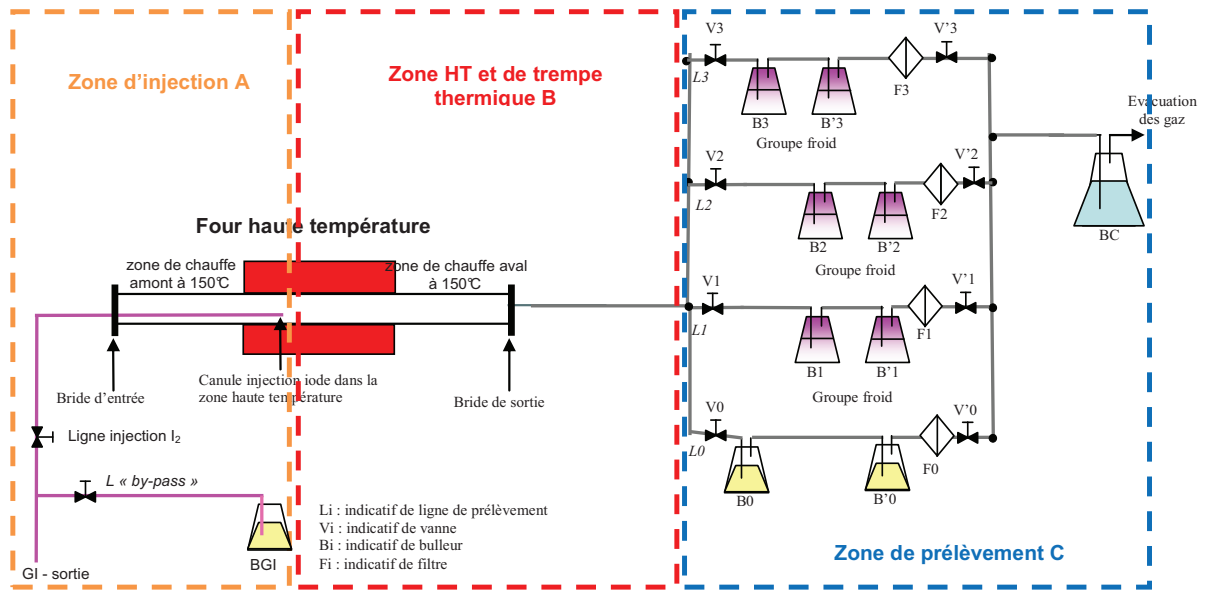
Pour cette dernière étape de fonctionnement du banc, toutes les lignes de prélèvements sont fermées, exceptée la ligne L0 dans laquelle le flux gazeux continue à circuler. L'injection d'iode dans la ligne principale est arrêtée par un basculement sur la ligne « by-pass » (fermeture de VGI et ouverture synchronisée de V'GI) puis par la mise à l'arrêt du GI.

L'injection de la vapeur d'eau (ou de l'hydrogène) dans la ligne principale est stoppée et le débit d'argon est porté à  $1 \text{ NL.min}^{-1}$ . Après la purge de la vapeur d'eau résiduelle du système, le débit d'argon est réduit à  $5.10^{-2} \text{ NL.min}^{-1}$ .

La température de consigne du four est ensuite fixée à  $20^{\circ}\text{C}$  avec une rampe de descente en température de  $7^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ . La température des chauffants et des manchettes est réglée à  $20^{\circ}\text{C}$ . La ligne L0 est maintenue sous flux d'argon jusqu'à ce que la température du four atteigne  $400^{\circ}\text{C}$ . A cet instant le flux d'argon est stoppé.

### IV.1.3.4 Etape 4 : Etablissement du bilan massique de l'élément I

Cette étape a pour objectif d'exploiter les analyses réalisées au cours de l'essai et de déterminer la répartition de l'iode élémentaire ainsi que sa spéciation (lorsque c'est possible) sur tous les tronçons du banc GAEC. Comme exposé précédemment, la procédure consiste à démonter la boucle d'essai afin d'une part de récupérer les solutions des bulleurs, et d'autre part de rincer l'ensemble des éléments constitutifs avec une solution de soude. Lors du rinçage de chaque élément du banc, la masse précise de la solution utilisée est relevée.



**Figure IV.8 :** Découpage de la boucle d'essai pour les opérations de rinçage.

Une découpe précise du banc en 3 zones est réalisée (Figure IV.8) :

- **la zone (A)** correspond à l'ensemble du dispositif d'injection des réactifs avant mélange dans la zone HT. Les dépôts dans cette zone non réactive étant négligeables, ils ne sont pas pris en compte dans le bilan de masse ;
- **la zone (B)** s'étend de la zone HT jusqu'à la bride de sortie du réacteur (zone réactive proprement dite, puis de trempage thermique) ;
- **la zone (C)** située en aval de la zone (B) comprend les quatre lignes de prélèvements décrites précédemment.

Les solvants des bulleurs et les solutions de rinçages sont analysés par ICP-MS pour les solvants aqueux et alcalins, et par spectroscopie UV-Visible pour les solvants organiques. Cette étape a pour objectifs :

- de quantifier les dépôts éventuels en amont des lignes de prélèvements (ligne  $Al_2O_3$ , bride de sortie, section PFA) ;
- de spécifier l'iode transitant dans les lignes de prélèvements ;
- d'établir un bilan massique de l'iode sur l'ensemble de la boucle d'essai et de comparer les quantités d'iode collectées à celles générées par le GI.

#### **IV.1.4 Les techniques d'analyse mises en oeuvre**

Les analyses élémentaires et moléculaires des espèces chimiques générées lors des essais sur le banc GAEC sont effectuées en utilisant deux techniques complémentaires :

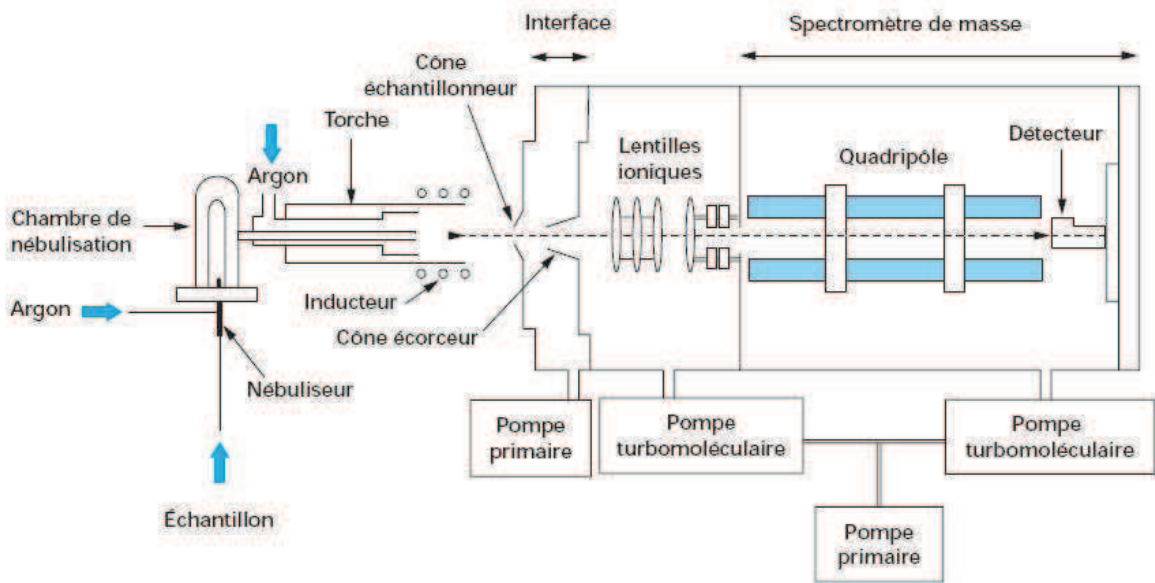
- la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) pour l'analyse quantitative de l'iode élémentaire piégé dans les solvants aqueux. Ces analyses sont effectuées soit au cours de l'essai (pour les solutions alcalines de la ligne L0), soit à posteriori (pour les solutions aqueuses de bullage, filtres, solutions de rinçage) ;
- la spectroscopie d'absorption UV-Visible pour l'analyse de l'iode moléculaire piégé dans les solutions organiques. Ces analyses sont effectuées en post essai.

Le principe de ces méthodes ainsi que les paramètres d'optimisation sont présentés succinctement dans les paragraphes suivants.

##### **IV.1.4.1 La spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)**

Le terme ICP-MS est une abréviation anglaise qui désigne le couplage entre deux techniques : une torche à plasma permettant de générer des espèces élémentaires ioniques à partir de l'échantillon à analyser (ICP), et un spectromètre de masse pour séparer et détecter ces ions (MS). Une représentation schématique du principe de fonctionnement d'un ICP-MS est reportée sur la Figure IV.9. C'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 (de l'ordre du ppb, soit  $10^{-9}$  g/g).

L'échantillon sous forme de solution aqueuse est injecté dans la chambre de nébulisation où il est transformé en aérosols. Ces derniers sont ensuite transportés sous flux d'argon vers un plasma d'argon à près de 6000 K sous une pression de  $10^5$  Pa. L'échantillon est alors désolvaté et atomisé, puis les atomes sont ionisés principalement sous forme de cations monovalents. La majorité des éléments dont l'énergie de première ionisation est inférieure à 10 eV sont ionisés à plus de 90%. Les ions formés sont ensuite extraits du plasma au niveau de l'interface plasma-spectromètre de masse formée de deux cônes en nickel, appelés respectivement échantillonneur et écorceur, et 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 de masse quadripolaire fonctionnant sous vide poussé ( $<10^{-5}$  Pa). Le filtre de masse transmet sélectivement les ions selon leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ). Le courant ionique ainsi généré est ensuite amplifié par un multiplicateur d'électrons secondaires puis mesuré.

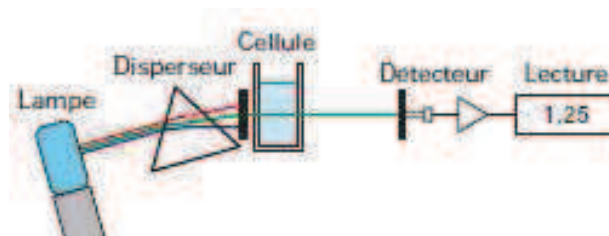


**Figure IV.9 :** Schéma de principe de la technique ICP-MS.

Dans le cadre des essais sur le banc GAEC, l'ICP-MS a été utilisé pour la mesure de l'élément iode ( $^{127}\text{I}$ ). L'appareil utilisé est un Bruker 810 MS et le protocole d'analyse a été développé par le laboratoire L2EC de l'IRSN. Une incertitude sur les mesures de  $\pm 8\%$  est obtenue par ce protocole (voir annexe 3).

#### IV.1.4.2 La spectrométrie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie d'absorption UltraViolet-Visible (UV-Visible) met en jeu des photons dont les longueurs d'onde appartiennent au domaine des ultraviolets (200 nm - 400 nm), du visible, et jusqu'au proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules subissent des transitions électroniques. Tout comme pour l'IRTF le principe de cette technique repose sur la loi de Beer-Lambert (Eq.II.9). L'analyse de l'absorption du rayonnement UV-VIS par une molécule présente dans un échantillon placé dans une cellule de mesure permet d'en déterminer la concentration. Une représentation schématique du principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-Visible est reportée sur la Figure IV.10.



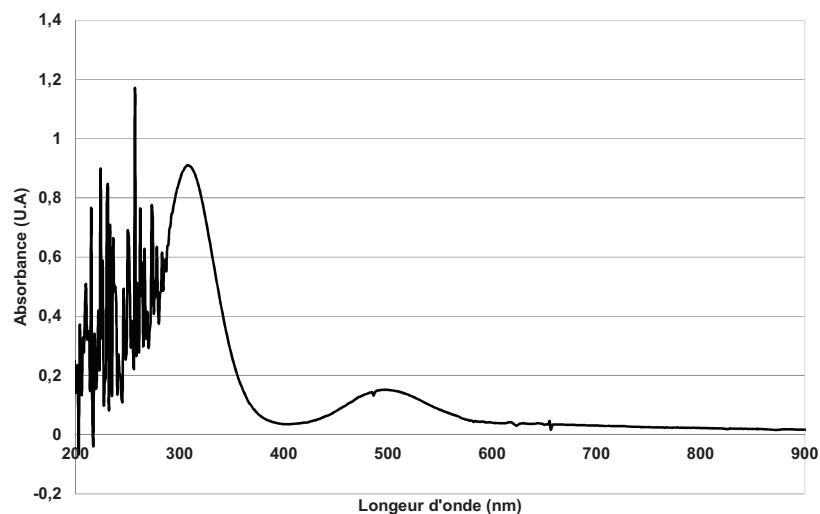
**Figure IV.10 :** Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV-Visible.

Un spectromètre UV-Visible se compose :

- d'une source (lampe de deutérium, tungstène ou xénon) générant un faisceau polychromatique englobant la zone spectrale d'absorption caractéristique de l'espèce chimique que l'on souhaite analyser ;
- d'un disperser (monochromateur) placé entre la source et la cellule de mesure, qui permet de moduler la longueur d'onde du faisceau incident ;
- d'une cellule de mesure, généralement en quartz, transparente au faisceau et contenant l'échantillon à analyser ;
- et d'un détecteur (photomultiplicateur) permettant de mesurer l'intensité du faisceau en sortie de cellule.

L'analyse de l'iode moléculaire dans les phases organiques de nos échantillons a été réalisée à l'aide d'un spectromètre HP-Agilent 8453. Le protocole d'analyse a été développé par le laboratoire L2EC de l'IRSN. Une incertitude sur les mesures de  $\pm 5\%$  est donnée pour ce protocole.

L'iode moléculaire absorbe fortement dans l'UV-Visible et présente deux pics d'absorption caractéristiques à 309 et 498 nm (Figure IV.11). Une phase de calibrage réalisée avec des mélanges étalons de concentrations en diiode connues ont permis de déterminer précisément la valeur du coefficient d'absorption de  $I_2$  dans le toluène pour les deux longueurs d'onde caractéristiques ( $\epsilon_{309\text{nm}} = 8698 \pm 420 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  et  $\epsilon_{498\text{nm}} = 1049 \pm 46 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).



**Figure IV.11 :** Spectre d'absorption UV-Visible caractéristique du diiode dans une solution de toluène (concentration de  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) obtenu à température ambiante et avec un trajet optique de 10 cm.



## **IV.1.5 Résultats et discussion sur les essais {I,O,H} réalisés sur le banc GAEC**

Dans notre approche de la problématique de la chimie haute température de l'iode, trois essais d'injection d'iode sous forme  $I_2$  ont été réalisés sur le banc GAEC. L'objectif de ces essais est d'évaluer l'influence de la concentration en iode et de la composition chimique du mélange de gaz porteur sur la formation des espèces iodées gazeuses dans des conditions représentatives de celles rencontrées en situation accidentelle dans les circuits d'un réacteur à eau pressurisée.

### **IV.1.5.1 Caractéristiques des différents essais réalisés**

Deux paramètres ont été étudiés. Le premier est la teneur en iode dans le mélange réactionnel. Les concentrations en iode élémentaire attendues dans le circuit primaire en situation d'accident grave varient entre  $3.10^{-5}$  et  $5.10^{-3}$  mol.m<sup>-3</sup> [Cantrel 2007; Cantrel, 2008]. Cet intervalle couvrant plusieurs décades, nous avons opté pour une valeur haute de l'ordre de  $10^{-4}$  mol.m<sup>-3</sup> et une valeur basse de l'ordre  $10^{-5}$  mol.m<sup>-3</sup>.

Le second paramètre étudié concerne la composition du mélange de gaz porteur. En conditions accidentelles, les produits de fission sont transportés dans un mélange constitué de vapeur d'eau et d'hydrogène, avec des proportions en vapeur d'eau supérieures à 70%. Nous avons donc décidé d'étudier deux conditions limites, c'est-à-dire une première configuration dans laquelle le gaz porteur est composé d'un mélange H<sub>2</sub>O/Ar, et une seconde dans laquelle le gaz porteur est composé d'un mélange H<sub>2</sub>/Ar.

Les paramètres du GI ont été réglés pour atteindre les débits d'iode que nous nous sommes fixés en s'appuyant sur la loi empirique de Sanemasa [Sanemasa et al., 1983]. Il faut cependant noter que le GI ne permet pas d'obtenir des débits précis même si le choix des paramètres de fonctionnement permet d'en définir au mieux l'ordre de grandeur. Les débits d'iode générés doivent donc être contrôlés et mesurés lors de chaque essai. Cette étape de contrôle est réalisée à partir de la cinétique d'accumulation de l'iode dans le bulleur BGI de la ligne « by-pass » juste avant l'essai (voir section IV.1.5.2). Des écarts sont ainsi observés entre les quantités d'iode attendues et les quantités d'iode effectivement injectées dans le banc. Les valeurs de débits prises comme références pour chacun des essais sont celles effectivement injectées dans le banc GAEC.

Les débits molaires en iode élémentaire injecté dans la zone HT du banc GAEC ainsi que les spécificités des trois essais réalisés sont présentés dans le Tableau IV.5. Les quantités d'iode élémentaire effectivement injectées dans la zone HT du banc sont du même ordre de grandeur que les valeurs cibles initialement fixées pour les trois essais même si les écarts sont importants. Par conséquent, le ratio des concentrations en iode entre les essais 1 et 3 (définis pour étudier l'influence de la concentration en iode pour un gaz porteur identique) est beaucoup plus faible que celui souhaité avec nos valeurs cibles (5,2 contre 18). Le ratio des concentrations en iode entre les essais 2 et 3 (définis pour étudier l'effet de la composition du

mélange de gaz porteur pour une concentration en iode identique) est quant à lui beaucoup plus proche de la valeur cible (1,15 pour 1).

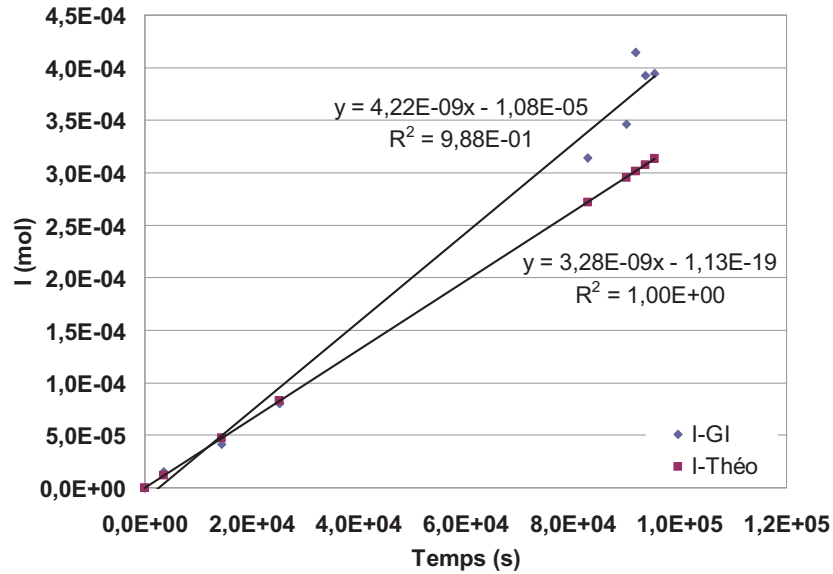
	Essai-1	Essai- 2	Essai-3
<b>Pression</b>	Pression atmosphérique		
<b>Débit de gaz porteur</b>	1 NL/min		
<b>Domaine de température de la zone de transport</b>	Trempe thermique de 1540°C- 150°C		
<b>Temps de séjour moyen dans la zone de transport</b>	8 s		
<b>Temps de séjour moyen dans les lignes de connexion en PFA</b>	~ 0,3 s		
<b>Composition volumique du gaz porteur</b>	50%Ar / 50%H <sub>2</sub> O	2,7%H <sub>2</sub> / 97,3%Ar (%H <sub>2</sub> imposé par les limites de sécurité)	50%Ar / 50%H <sub>2</sub> O
<b>Débit moyen en iode élémentaire</b>	niveau haut 2,4 10 <sup>-8</sup> mol/s	niveau bas 4,0 10 <sup>-9</sup> mol/s	niveau bas 4,7 10 <sup>-9</sup> mol/s
<b>Concentration correspondante en iode élémentaire à l'injection (1540°C)</b>	2,3.10 <sup>-4</sup> mol.m <sup>-3</sup>	3,8.10 <sup>-5</sup> mol.m <sup>-3</sup>	4,4.10 <sup>-5</sup> mol.m <sup>-3</sup>

**Tableau IV.5 :** Principaux paramètres de fonctionnement utilisés pour les trois essais réalisés sur le banc GAEC.

## IV.1.5.2 Vérification du régime d'injection d'iode moléculaire

### IV.1.5.2.1 Génération d'iode moléculaire (GI)

Comme décrit précédemment, le débit d'iode généré par le GI est contrôlé avant toute injection dans la ligne principale via la ligne « by-pass ». A titre d'exemple, l'évolution de la quantité d'iode élémentaire en fonction du temps, générée lors du calibrage du GI pour l'essai 2, est reportée sur la Figure IV.12.



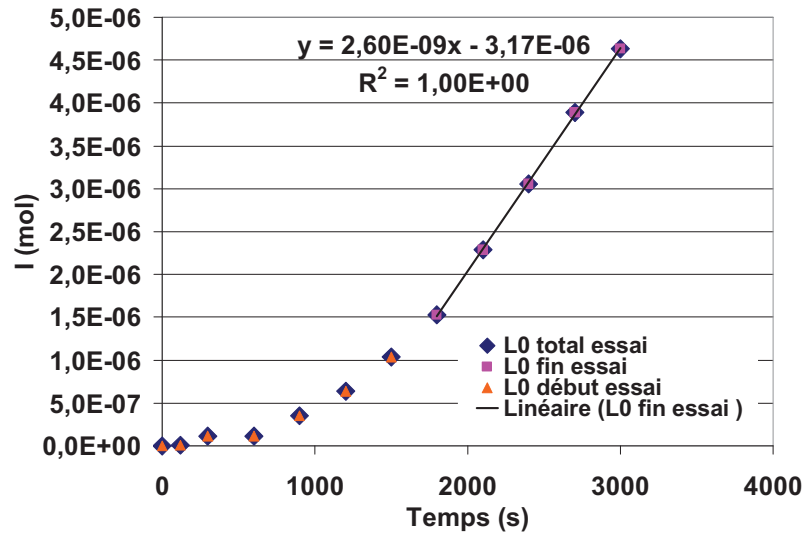
**Figure IV.12 :** Evolutions attendue (débit de consigne du GI, I-Théo) et expérimentale (I-GI) de la quantité d'iode moléculaire généré par le GI en fonction du temps pour l'essai 2.

Au bout de 23 h de fonctionnement, le régime permanent est atteint, avec un débit d'iode proche de la valeur attendue. L'injection de l'iode dans la ligne principale peut alors être réalisée.

#### IV.1.5.2.2 Accumulation de l'iode moléculaire dans la ligne L0

Après l'étape de contrôle du débit d'iode généré par le GI, une cinétique de piégeage des espèces gazeuses sortant de la ligne principale est réalisée sur la ligne L0 pour contrôler le régime permanent juste avant le début de l'essai. Cette opération est d'abord effectuée durant trente minutes au début de l'injection de  $I_2$  dans le réacteur, puis pendant vingt minutes avant l'arrêt de l'injection d'iode en fin d'essai.

A titre d'exemple, l'évolution de la concentration en iode élémentaire obtenue dans les bulleurs B0 et B'0 lors de l'essai 2 est reportée sur la Figure IV.13. Les résultats montrent que le régime d'injection en diiode devient relativement stable au bout de 20 min (1200 s). Le débit en iode élémentaire est alors de  $2,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ . Des observations similaires ont été obtenues pour les deux autres essais réalisés. L'écart observé entre le débit d'iode injecté déterminé via la ligne « by-pass », et celui obtenu à l'aide des bulleurs de la ligne L0 placée en sortie de banc, pourrait s'expliquer par la formation de dépôts dans la ligne principale (voir section IV.1.5.3) et correspondrait, pour l'essai 2, à une perte de environ 30% de l'iode injecté.



**Figure IV.13 :** Evolution temporelle de l'accumulation d'iode élémentaire dans les bulleux B0 et B'0 lors de l'essai 2.

Pour chacune des quatre lignes de prélèvements, les analyses réalisées au cours des trois essais montrent que près de 93% de l'iode est piégé dans le bulleur de tête. De plus, l'analyse post-essai par ICP-MS du bulleur de la ligne commune (BC) fait apparaître une quantité d'iode négligeable. Cette constatation signifie que lors d'un essai, l'intégralité de l'iode injecté dans le banc GAEC est piégé dans le système avant l'évacuation des effluents gazeux.

#### IV.1.5.3 Bilans de matière et spéciation de l'iode en phase gazeuse

L'établissement des bilans de matière a été effectué pour chacun des trois essais. Il permet d'abord d'identifier le devenir de l'iode injecté sur le banc et notamment de déterminer la quantité d'iode déposé dans la ligne principale. En ce qui concerne les lignes de prélèvements L1 à L3, l'exploitation de la quantité d'iode piégé dans la phase organique et dans la phase aqueuse des bulleux biphasiques a permis de quantifier les deux espèces chimiques majoritaires, l'iode moléculaire  $I_2$ , et l'iodure d'hydrogène HI.

Les dépôts dans la zone A (zone d'injection) étant négligeables, l'analyse des solutions de rinçage de ses éléments constitutifs n'a pas été prise en compte dans les bilans de matières. Les résultats détaillés de l'analyse des différents composants de la zone C (zone de prélèvement) dans laquelle l'iode est majoritairement recueilli, sont présentés en annexe 4.

Les principaux résultats issus du bilan de masse réalisé pour l'essai 1 sont reportés dans les Tableau IV.6 et Tableau IV.7. Rappelons que cet essai se caractérise par l'utilisation d'un mélange Ar/H<sub>2</sub>O comme gaz porteur, et par un débit d'injection d'iode dans le banc de  $2,5 \cdot 10^{-8}$  mol/s.

Essai 1 - Bilan massique en iode élémentaire	Masse (mg)	Quantité de matière (mol)	%
Bulleur commun (BC)	0	0	0
Réseau entre les vannes V' et le bulleur commun (BC)	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$\ll 1$
Ligne L0, de la vanne V0 à la vanne V'0, bulleurs inclus	7,2	$5,6 \cdot 10^{-5}$	25
Ligne L1, de la vanne V1 à la vanne V'1, bulleurs inclus	7,8	$6,2 \cdot 10^{-5}$	27
Ligne L2, de la vanne V2 à la vanne V'2, bulleurs inclus	3,1	$2,4 \cdot 10^{-5}$	11
Ligne L3, de la vanne V3 à la vanne V'3, bulleurs inclus	1,3	$1,0 \cdot 10^{-5}$	4,5
Ligne PFA entre la bride de sortie et les vannes V bride de sortie	8,5	$6,7 \cdot 10^{-5}$	29
Ligne principale GAEC (zone HT)	1,0	$7,9 \cdot 10^{-6}$	3,5
Total	28,9	$2,3 \cdot 10^{-4}$	

**Tableau IV.6 :** Bilan de matière obtenu dans le cas de l'essai 1.

Le Tableau IV.6 montre que 67% de l'iode injecté dans la ligne principale est piégé dans les lignes de prélèvements. Une proportion relativement importante (29%) se dépose sur la bride de sortie et la ligne PFA placée entre la bride de sortie et les lignes de prélèvements. Notons que dans le cas de l'essai 1, ces deux éléments n'ont pas été nettoyés séparément. D'autre part, les dépôts iodés qui se sont formés dans la ligne principale sont relativement faibles car ils correspondent à seulement 3,5% de l'iode total injecté. En l'absence d'espèces condensées ou sous forme aérosols (voir section IV.1.1.1), ces dépôts sont attribués à des interactions entre les espèces iodées gazeuses (principalement HI et/ou I<sub>2</sub>) soit avec la surface alumine du tube principal, soit avec la bride de sortie. Il n'a cependant pas été possible d'identifier la nature du (des) gaz ayant pu interagir avec ces surfaces.

Pour chacun des trois essais, les données issues des lignes de prélèvements sont cohérentes et ont permis d'identifier la fraction d'iode élémentaire sous forme de diiode d'une part et sous forme d'iodure d'hydrogène d'autre part.

Essai 1 – Spéciation de l'iode gazeux	Fraction d'I élémentaire (%) sous forme :	
	I <sub>2</sub>	HI
<b>Mesures en sortie du banc</b>	90,9 +/-3%	9,1 +/-30%
<b>Hypothèse 1</b> : les dépôts ont pour origine I <sub>2</sub>	93,9	6,1
<b>Hypothèse 2</b> : les dépôts ont pour origine HI	61,0	39,0

**Tableau IV.7 :** Spéciation de l'iode gazeux en sortie de banc GAEC pour l'essai 1.

Pour l'essai 1, si on ne prend pas en compte les dépôts qui se sont formés au niveau de la bride de sortie et de la ligne PFA (ce qui revient à exploiter directement les données issues des lignes de prélèvement), l'iode se retrouve en sortie de banc principalement sous forme de I<sub>2</sub> (90,9%) (Tableau IV.7). Les deux lignes complémentaires présentées dans ce même tableau correspondent à des hypothèses que nous avons choisies de faire afin de prendre en compte la formation des dépôts :

- la première hypothèse est d'attribuer la totalité de ces dépôts à une consommation de I<sub>2</sub> (la quantité d'iode élémentaire présente dans le dépôt est alors transcrite en diiode en sortie du banc) ;

- la seconde hypothèse est d'attribuer la totalité de ces dépôts à une consommation de HI (la quantité d'iode élémentaire présente dans le dépôt est alors transcrite en iodure d'hydrogène en sortie du banc).

Ces deux cas de figure constituent une possibilité que l'on doit envisager, et permettent de réajuster les quantités respectives de I<sub>2</sub> et HI en sortie de banc. Ainsi, si on fait l'hypothèse que les dépôts sont principalement formés à partir de I<sub>2</sub>, la proportion de HI gazeux en sortie de banc passe de 9,1% à 6,1% (hypothèse 1). De la même façon, si on fait l'hypothèse que les dépôts sont principalement formés à partir de HI, la proportion de I<sub>2</sub> gazeux en sortie de banc passe de 90,9% à 61% (hypothèse 2).

La même analyse a été faite pour l'essai 2. Cet essai se caractérise par l'utilisation d'un mélange Ar/H<sub>2</sub> comme gaz porteur, et par un débit d'injection d'iode dans le banc de  $4,0 \cdot 10^{-9}$  mol/s. Les principaux résultats sont reportés dans les Tableau IV.8 et Tableau IV.9.

Essai 2 - Bilan massique en iode élémentaire	Masse (mg)	Quantité de matière (mol)	%
Bulleur commun (BC)	0	0	0
Réseau entre les vannes V' et le bulleur commun (BC)	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-9}$	<<1
Ligne L0, de la vanne V0 à la vanne V'0, bulleurs inclus	0,98	$7,7 \cdot 10^{-6}$	16
Ligne L1, de la vanne V1 à la vanne V'1, bulleurs inclus	0,94	$7,4 \cdot 10^{-6}$	15
Ligne L2, de la vanne V2 à la vanne V'2, bulleurs inclus	1,40	$1,1 \cdot 10^{-5}$	23
Ligne L3, de la vanne V3 à la vanne V'3, bulleurs inclus	0,67	$5,2 \cdot 10^{-6}$	11
Ligne PFA entre la bride de sortie et les vannes V	0,13	$1,1 \cdot 10^{-6}$	2
Bride de sortie	1,40	$1,1 \cdot 10^{-5}$	23
Ligne principale GAEC (zone HT)	0,64	$5,1 \cdot 10^{-6}$	10
Total	6,2	$4,9 \cdot 10^{-5}$	

**Tableau IV.8 :** Bilan de matière obtenu dans le cas de l'essai 2.

Le Tableau IV.8 montre que pour l'essai 2, 65% de l'iode injecté dans la ligne principale est piégé dans les lignes de prélèvements. Des proportions relativement importantes se déposent dans la ligne principale et sur la bride de sortie (respectivement 10 et 23%). Les dépôts dans la ligne PFA sont minoritaires (2%) par rapport à ceux formés sur la bride de sortie (23%).

Essai 2 – Spéciation de l'iode gazeux	Fraction d'I élémentaire (%) sous forme :	
	I <sub>2</sub>	HI
Mesures en sortie du banc	14,1 +/-6%	85,9 +/-1%
Hypothèse 1 : les dépôts ont pour origine I <sub>2</sub>	44,7	55,3
Hypothèse 2 : les dépôts ont pour origine HI	9,1	90,9

**Tableau IV.9 :** Spéciation de l'iode gazeux en sortie de banc GAEC pour l'essai 2.

Le Tableau IV.9 montre que pour l'essai 2 réalisé sous hydrogène, l'iode se forme principalement sous forme de HI (85,9%) si l'on se base sur les données issues des lignes de prélèvements. Si on fait l'hypothèse que les dépôts sont principalement formés à partir de I<sub>2</sub>, la proportion de HI gazeux en sortie de banc passe de 85,9% à 55,3% (hypothèse 1). De la

même façon, si on fait l'hypothèse que les dépôts sont principalement formés à partir de HI, la proportion d'iodure d'hydrogène en sortie de banc passe de 85,9% à 90,9% (hypothèse 2).

Les Tableau IV.10 et Tableau IV.11 présentent les principaux résultats issus des analyses de l'essai-3. Cet essai se caractérise par l'utilisation d'un mélange Ar/H<sub>2</sub>O comme gaz porteur, et par un débit d'injection d'iode dans le banc de  $4,7 \cdot 10^{-9}$  mol/s.

Essai 3 - Bilan massique en iode élémentaire	Masse (mg)	Quantité de matière (mol)	%
Bulleur commun (BC)	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	<<1
Réseau entre les vannes V' et le bulleur commun (BC)	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	<<1
Ligne L0, de la vanne V0 à la vanne V'0, bulleurs inclus	1,20	$9,4 \cdot 10^{-6}$	17
Ligne L1, de la vanne V1 à la vanne V'1, bulleurs inclus	1,80	$1,4 \cdot 10^{-5}$	25
Ligne L2, de la vanne V2 à la vanne V'2, bulleurs inclus	1,90	$1,5 \cdot 10^{-5}$	27
Ligne L3, de la vanne V3 à la vanne V'3, bulleurs inclus	0,93	$7,3 \cdot 10^{-6}$	13
Ligne PFA entre la bride de sortie et les vannes V	0,14	$1,1 \cdot 10^{-6}$	2
Bride de sortie	0,97	$7,7 \cdot 10^{-6}$	14
Ligne principale GAEC (zone HT)	0,15	$1,2 \cdot 10^{-6}$	2
Total	7,2	$5,7 \cdot 10^{-5}$	

**Tableau IV.10 :** Bilan de matière obtenu dans le cas de l'essai 3.

Essai 3 – Spéciation de l'iode gazeux	Fraction d'I élémentaire (%) sous forme :	
	I <sub>2</sub>	HI
<b>Mesures en sortie du banc</b>	96,2 +/- 0.5%	3,8 +/- 18%
<b>Hypothèse 1</b> : les dépôts ont pour origine I <sub>2</sub>	96,9	3,1
<b>Hypothèse 2</b> : les dépôts ont pour origine HI	78,8	21,2

**Tableau IV.11 :** Spéciation de l'iode gazeux en sortie de banc GAEC pour l'essai 3.

Le Tableau IV.10 montre que pour cet essai, 82% de l'iode injecté est piégé dans les lignes de prélèvement. Une proportion relativement importante (14%) se dépose sur la bride de sortie. Les dépôts dans la ligne principale et dans la ligne PFA sont relativement faibles.

Le Tableau IV.11 montre que pour l'essai 3, l'iode se forme principalement sous forme de I<sub>2</sub> (96,2%). Cette observation est similaire à celle faite dans le cas de l'essai 1 qui a été réalisé avec le même gaz porteur Ar/H<sub>2</sub>O. La seule différence entre les essais 1 et 3 concerne la quantité d'iode injecté qui était plus importante dans l'essai 1 ( $2,5 \cdot 10^{-8}$  mol.s<sup>-1</sup>) que dans l'essai 3 ( $4,7 \cdot 10^{-9}$  mol.s<sup>-1</sup>). Si on fait l'hypothèse que les dépôts sont principalement formés à partir de I<sub>2</sub>, la proportion de HI gazeux en sortie de banc passe de 3,8% à 3,1%. De la même façon, si on fait l'hypothèse que les dépôts sont principalement formés à partir de HI, la proportion de I<sub>2</sub> gazeux en sortie de banc passe de 96,2% à 78,8%.

Globalement, pour chacun des trois essais réalisés, plus de 99% de l'iode fourni par le GI atteint la zone réactive, ce qui signifie que seulement moins de 1% de l'iode se retrouve piégé dans la canule d'injection avant d'atteindre la zone haute température du banc expérimental.

Sur la quantité totale d'iode atteignant la zone réactive, environ 65% arrivent au niveau des bulleurs situés sur les lignes de prélèvements pour les essais 1 et 2, contre plus de 80% pour l'essai 3. Les analyses réalisées lors du nettoyage de la zone (B) montrent qu'environ 35% de l'iode élémentaire injecté s'est effectivement déposé avant d'atteindre les lignes de prélèvement pour les essais 1 et 2, contre seulement 18% pour l'essai 3. Quel que soit l'essai, la majorité de ces dépôts est observée au niveau de la bride de sortie du réacteur chauffée à 150°C même si celle-ci bénéficie d'un revêtement de type PFA sensé limiter ce phénomène.

Les résultats obtenus pour les essais 1 et 3 montrent que lors de l'utilisation d'un mélange argon/vapeur d'eau comme gaz porteur, l'espèce iodée gazeuse prépondérante mesurée en sortie de banc est l'iode moléculaire. Sa proportion est en moyenne de 93% contre seulement 7% pour HI. D'autre part, il est intéressant de noter qu'entre les essais 1 et 3, la prédominance de I<sub>2</sub> augmente et passe de 91% à 96,4%. La seule différence entre les essais 1 et 3, réalisés tous les deux avec le mélange Ar/H<sub>2</sub>O comme gaz porteur, est la diminution d'un facteur 3,5 de la quantité d'iode injecté. Cette observation tend à montrer que la quantité de HI formée sous vapeur d'eau augmente avec la quantité d'iode injecté dans le banc.

La comparaison des résultats obtenus pour les essais 2 et 3 montrent que lorsque le mélange Ar/H<sub>2</sub>O utilisé comme gaz porteur dans l'essai 3, est substitué par un mélange Ar/H<sub>2</sub> (essai 2), la quantité de HI formé devient largement prépondérante par rapport à I<sub>2</sub>. Ainsi, la contribution de HI à l'iode total analysé en sortie de banc est proche de 86% pour l'essai 2 contre seulement 4% pour l'essai 3. Cette constatation indique que la présence de dihydrogène dans le gaz porteur favorise la production d'iodure d'hydrogène dans le réacteur au détriment de l'iode moléculaire.

## **IV.1.6 Conclusions**

Le banc GAEC a été adapté dans le cadre de ce travail pour réaliser des essais d'injection de mélanges I<sub>2</sub>/Ar/H<sub>2</sub>O et I<sub>2</sub>/Ar/H<sub>2</sub>. L'objectif de ces essais était d'obtenir des données expérimentales globales caractérisant le système {I,O,H} dans des conditions représentatives d'une situation accidentelle sur un REP, et notamment de préciser la spéciation de l'iode dans de telles conditions.

Un générateur d'iode capable de fournir des débits de l'ordre de  $6.10^{-7}$  mol.s<sup>-1</sup> a été implémenté sur le banc GAEC. Des bulleurs biphasiques ont été utilisés en sortie de banc afin de réaliser une spéciation de l'iode gazeux formé dans le réacteur. Trois conditions d'essais ont été définies afin de pouvoir évaluer l'effet de la quantité d'iode injecté ainsi que la composition du gaz porteur sur la nature des espèces iodées formées. Dans les conditions opératoires que nous avons retenues (faible temps de séjour, présence unique de vapeur d'eau ou d'hydrogène dans le gaz porteur), aucune espèce iodée sous forme d'aérosols n'est attendue. En outre, au vu des données disponibles dans la littérature [Loomis *et al*, 1996], les quantités d'acide hypoiodéux (HOI) formé dans notre système et dans nos conditions opératoires peuvent être considérées comme négligeables.



Les résultats obtenus pour les trois essais montrent qu'I<sub>2</sub> est formé de façon prépondérante lorsque la vapeur d'eau est utilisée comme gaz porteur en mélange dans l'argon. Cependant l'augmentation de la quantité d'I<sub>2</sub> injecté s'accompagne alors d'une augmentation sensible des quantités de HI formées. Les proportions de HI et de I<sub>2</sub> générées dans le banc s'inversent radicalement lorsque l'on passe d'un gaz porteur contenant de la vapeur d'eau (50%Ar/50%H<sub>2</sub>O) à un gaz porteur contenant de l'hydrogène (50%Ar/50%H<sub>2</sub>). D'autre part, l'augmentation de la quantité d'iode injecté et la substitution de la vapeur d'eau par le dihydrogène semble favoriser la formation de dépôts iodés en sortie de réacteur.

Afin d'évaluer l'impact des conditions opératoires sur la spéciation de l'iode en sortie du banc GAEC, les trois essais ont été modélisés à l'aide du module SOPHAEROS. Cette modélisation cinétique a également été l'occasion de tester le mécanisme cinétique développé dans le cadre de ce travail dans des conditions différentes de celles des flammes prémélangées décrites dans les chapitres 2 et 3.

## IV.2 Modélisation cinétique des essais GAEC

### IV.2.1 Présentation du code de calcul SOPHAEROS

#### IV.2.1.1 Présentation générale

Le code SOPHAEROS [Cousin, 2006; Cousin, 2008] est un module du code ASTEC (Accident Source Term Evaluation Code) qui a été développé par l'IRSN en collaboration avec son homologue allemand GRS [van Dorsselaere et al., 2004]. Il modélise le transport et la cinétique des radionucléides sous formes gazeuse et aérosol dans les circuits d'un réacteur nucléaire à eau sous pression en situation d'accident grave.

Il permet notamment :

- d'évaluer la rétention des radionucléides dans les circuits de l'installation ;
- de déterminer les caractéristiques physicochimiques des vapeurs et des aérosols 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 définis par :

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

Chaque volume comporte une paroi interne décrite par sa température, sa forme et la matière dont elle est constituée (Inconel600, Zircaloy...). Les volumes sont assemblés les uns aux autres par des jonctions principalement définies par le débit massique du gaz porteur. Dans chaque volume de contrôle, différents phénomènes sont modélisés par le code SOPHAEROS (Tableau IV.12).

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

**Tableau IV.12 :** Liste des différents phénomènes physico-chimiques modélisés par SOPHAEROS.

Cinq états physiques sont pris en compte, à savoir la phase gazeuse, la phase condensée, la phase sorbée, la phase aérosol en suspension et la phase aérosol déposée [Cousin, 2006; Cousin, 2008]. Lors des campagnes de mesures effectuées sur le banc GAEC, l'iode a été injecté sous forme de vapeur de  $I_2$  par le biais d'un gaz porteur constitué d'un mélange argon/dihydrogène ou argon/vapeur d'eau. Dans nos conditions opératoires, aucune phase condensée ou aérosol impliquant des espèces iodées n'est sensée se former dans le gradient de température utilisé (1540-150°C). Afin de rendre compte de cette observation, seule la phase gazeuse a été modélisée avec SOPHAEROS pour l'étude du système {I,O,H}. La phase gazeuse considérée par SOPHAEROS comprend les composés incondensables ainsi que les espèces volatiles. Ces dernières présentent la particularité de pouvoir 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. Dans le cadre de notre étude, seules les espèces incondensables sont prises en compte pour la modélisation.

#### IV.2.1.2 Modélisation de la phase gazeuse

Le code SOPHAEROS permet de modéliser la phase gazeuse en calculant sa composition chimique dans chacun des volumes de contrôle définis pour décrire le dispositif expérimental. Le calcul peut être réalisé soit en considérant le système à l'équilibre thermodynamique, soit en considérant cet équilibre non atteint et donc en privilégiant la cinétique chimique du milieu réactionnel. Il est également possible d'effectuer un calcul en considérant certaines espèces chimiques à l'équilibre, et d'autres non. Outre cette hypothèse, les variations de la composition du gaz porteur étant négligeables au cours du processus, on admet que sa composition reste constante. La spéciation chimique de la phase gazeuse est susceptible d'évoluer en fonction de la température du fluide, de la composition et de la nature du gaz porteur, ainsi que de la concentration des différentes espèces chimiques qui la composent.

La composition du mélange gazeux à l'équilibre thermodynamique est déterminée en minimisant le potentiel chimique du système tout en conservant sa masse totale. Ainsi, en supposant toutes les espèces gazeuses à l'équilibre, l'évolution de la concentration d'une

espèce le long du gradient de température va dépendre du transport et des propriétés thermodynamiques des espèces présentes (enthalpie libre).

L'évolution en masse de chaque espèce chimique dans chacun des volumes de contrôle dépend alors de deux équations. Une première traduit le transport massique de l'espèce le long du gradient de température :

$$\frac{dm_i}{dt} = s_i + (\tau_f^{up} \cdot m_i^{up} - \tau_f \cdot m_i) \quad \text{Eq.IV.4}$$

- Avec :
- $S_i$  : source des espèces initialement injectées (kg/s) , ce terme ne concerne que le premier volume de contrôle ;
  - $m_i$  : masse de l'espèce/élément considéré (kg) ;
  - $\tau_f^{up} / \tau_f$  : taux de transfert du gaz porteur (/s) ; le terme « up » se réfère au volume précédent.

Le taux de transfert est lui-même défini par l'équation Eq.IV.5 :

$$\tau_f = \frac{Q_f}{m_f} \quad \text{Eq.IV.5}$$

- Avec :
- $Q_f$  : débit massique du gaz porteur du volume de contrôle considéré vers le volume de contrôle aval ;
  - $m_f$  : la masse de fluide contenu dans le volume de contrôle considéré.

La seconde équation traduit l'équilibre thermodynamique de l'espèce. Sa nature en chaque point du gradient dépend de son enthalpie libre et de l'inventaire des éléments qui la composent. Toutes les espèces doivent vérifier leur constante d'équilibre  $K_i(T)$  par rapport aux éléments :

$$K_i(T) = \frac{G_i - \sum \alpha_{ki} \cdot G_k}{R \cdot T} = \frac{\left( \frac{P_i}{P_r} \right)}{\prod_k \left( \frac{P_k}{P_r} \right)^{\alpha_{ki}}} \quad \text{Eq.IV.6}$$

- Avec :
- $K_i(T)$ , constante d'équilibre de l'espèce  $i$  à la température  $T$  ;
  - $G_i$ , enthalpie libre de l'espèce considérée ;
  - $G_k$ , enthalpie libre de l'élément constituant l'espèce ;
  - $i$  : indice de l'espèce ;
  - $\alpha_{ki}$  : coefficient stœchiométrique ;
  - $R$  : la constante des gaz parfait ;
  - $T$  : la température du fluide ;
  - $P_k$  : pression partielle de l'espèce ou de l'élément ;
  - $P_r$  : pression de référence (1bar).

Les enthalpies libres des espèces susceptibles de se former dans le milieu réactionnel, sont renseignées dans une base de données spécifique au code SOPHAEROS appelée MDB (Material DataBank) [Kaye, 2004] et regroupant plus de 800 espèces. Le Tableau IV.13 regroupe la totalité des espèces du système {I, O, H}, auxquelles on doit ajouter l'argon qui est utilisé comme gaz porteur lors des essais sur le banc GAEC.

Système {O,H}	Système {I,O,H}
H (g)	I (g)
O (g)	IO (g)
H <sub>2</sub> (g)	HI (g)
O <sub>2</sub> (g)	HOI (g)
O <sub>3</sub> (g)	I <sub>2</sub> (g)
H <sub>2</sub> O (g)	
HO <sub>2</sub> (g)	
HO (g)	

**Tableau IV.13 :** Espèces chimiques gazeuses (g) du système {I,O,H} prises en compte dans la base de données MDB.

Hors équilibre thermodynamique, l'évolution de la concentration des espèces le long du gradient de température va toujours dépendre du transport mais la spéciation en chaque point du gradient de température est cette fois-ci régi par les lois cinétiques de production et de consommation des espèces présentes dans le milieu réactionnel. L'évolution en masse de chaque espèce en prenant en compte la cinétique s'écrit alors :

$$\frac{dm_i}{dt} = s_i + (\tau_f^{up} \cdot m_i^{up} - \tau_f \cdot m_i) - \tau_{k1} \cdot m_i + \tau_{k2} \cdot m_i^1 \quad \text{Eq.IV.7}$$

Avec : -  $\tau_{k1}/\tau_{k2}$  : taux de consommation/production par la cinétique de l'espèce considérée ;  
 -  $m_i^1$  : masse de l'espèce/élément consommé produisant l'espèce/élément considéré.

Les taux de consommation et de production pour chaque espèce chimique sont calculés à partir des réactions prises en compte dans le mécanisme cinétique considéré. Le module SOPHAEROS peut ainsi tenir compte de n'importe quel système réactionnel.

### IV.2.1.3 Maillage du banc GAEC

Comme il a été spécifié dans la première partie de ce chapitre, le banc GAEC est constitué de trois parties distinctes (Figure IV.1) : la zone d'injection, la zone haute température et de trempe thermique (dite zone de transport), puis la zone de prélèvements. Le code SOPHAEROS a été utilisé pour modéliser le comportement chimique des espèces injectées dans la seconde zone qui couvre un domaine de température compris entre 1540°C (point d'injection) et 150°C (bride de sortie). Cette zone correspond à une distance réactive de

50 cm et a été modélisée comme la succession de 36 volumes de contrôle qui prennent en compte le profil thermique mesuré dans la zone de transport (voir Figure IV.3).

Le maillage axial du réacteur a été réalisé à partir du profil de température du fluide (Figure IV.6) issu de la qualification thermohydraulique du banc. Ainsi, la définition et l'assemblage des volumes de contrôle ont été réalisés en considérant un écart de température moyen entre deux volumes successifs de l'ordre de 40°C, conformément aux recommandations pour les calculs SOPHAEROS. Les caractéristiques du maillage qui a été utilisé dans ce travail sont présentées dans le Tableau IV.14. La valeur de l'abscisse indiquée dans le tableau correspond à la position de sortie du volume de contrôle considéré.

On notera que d'un point de vue géométrique, le maillage a été affiné pour les volumes de contrôle allant du numéro 10 au numéro 26 inclus. Cette zone se trouve ainsi définie par 17 mailles, ce qui permet de caractériser le tronçon du banc qui présente le gradient de température le plus élevé (85 K.cm<sup>-1</sup>). Ce maillage fin de la zone comprise entre 1469 et 738 K a pour objectif de mieux résoudre le profil d'évolution des espèces chimiques dans la zone la plus réactive du banc. Les secteurs en amont et en aval de cette zone présentent un gradient de température beaucoup plus faible (18 K.cm<sup>-1</sup> en amont et 12 K.cm<sup>-1</sup> en aval), et sont définis respectivement à l'aide de 9 et 10 volumes de contrôle.

Volume N°	Abscisse (m)	Volume de maille (m3)	Température du fluide (K)	Volume N°	Abscisse (m)	Volume de maille (m3)	Température du fluide (K)
1	5,50 10 <sup>-2</sup>	3,80 10 <sup>-5</sup>	1818	19	2,15 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-6</sup>	1075
2	8,50 10 <sup>-2</sup>	2,12 10 <sup>-5</sup>	1795	20	2,20 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-6</sup>	1027
3	1,00 10 <sup>-1</sup>	1,06 10 <sup>-5</sup>	1762	21	2,25 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-6</sup>	978
4	1,10 10 <sup>-1</sup>	7,07 10 <sup>-6</sup>	1731	22	2,30 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-6</sup>	930
5	1,20 10 <sup>-1</sup>	7,07 10 <sup>-6</sup>	1699	23	2,35 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-6</sup>	884
6	1,30 10 <sup>-1</sup>	7,07 10 <sup>-6</sup>	1661	24	2,40 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-6</sup>	843
7	1,40 10 <sup>-1</sup>	7,07 10 <sup>-6</sup>	1620	25	2,50 10 <sup>-1</sup>	7,07 10 <sup>-6</sup>	786
8	1,50 10 <sup>-1</sup>	7,07 10 <sup>-6</sup>	1575	26	2,55 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-6</sup>	738
9	1,60 10 <sup>-1</sup>	7,07 10 <sup>-6</sup>	1517	27	2,65 10 <sup>-1</sup>	7,07 10 <sup>-6</sup>	710
10	1,65 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-6</sup>	1469	28	2,75 10 <sup>-1</sup>	7,07 10 <sup>-6</sup>	680
11	1,70 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-6</sup>	1436	29	2,90 10 <sup>-1</sup>	1,06 10 <sup>-5</sup>	644
12	1,75 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-6</sup>	1401	30	3,10 10 <sup>-1</sup>	1,41 10 <sup>-5</sup>	618
13	1,80 10 <sup>-1</sup>	7,07 10 <sup>-6</sup>	1356	31	3,35 10 <sup>-1</sup>	1,77 10 <sup>-5</sup>	591
14	1,90 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-6</sup>	1308	32	3,60 10 <sup>-1</sup>	1,77 10 <sup>-5</sup>	550
15	1,95 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-6</sup>	1267	33	3,95 10 <sup>-1</sup>	2,47 10 <sup>-5</sup>	519
16	2,00 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-6</sup>	1218	34	4,45 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-5</sup>	477
17	2,05 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-6</sup>	1169	35	4,95 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-5</sup>	436
18	2,10 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-6</sup>	1123	36	5,00 10 <sup>-1</sup>	3,53 10 <sup>-6</sup>	429

**Tableau IV.14 :** Maillage et caractéristiques des volumes de contrôle utilisés pour la modélisation du banc GAEC.

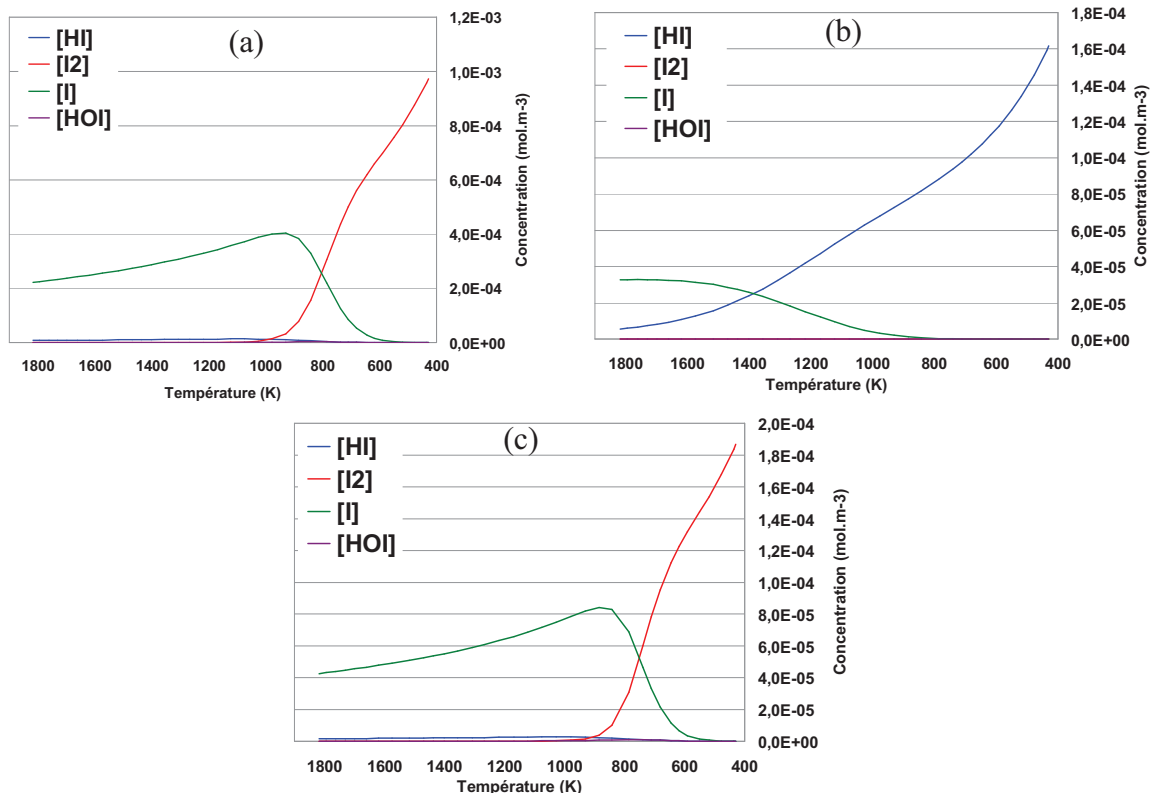
## IV.2.2 Modélisation de la réactivité du système {I,O,H}

Le code SOPHAEROS a été utilisé pour modéliser la réactivité du système {I,O,H} dans les conditions de fonctionnement du banc GAEC. L'objectif était de confronter les résultats de la modélisation aux mesures expérimentales détaillées dans la première partie de ce chapitre. Pour cela, et afin de modéliser l'évolution de la concentration des espèces chimiques sur le banc expérimental, le mécanisme cinétique détaillé qui a été développé dans le cadre de ce travail (chapitre 3) a été implémenté dans le code SOPHAEROS. Ce mécanisme cinétique détaillé du système {I,O,H} est appelé par la suite mécanisme de référence.

Dans les paragraphes suivants, les fractions des espèces iodées (HI et I<sub>2</sub>) mesurées en sortie de banc sont comparées avec les prédictions issus des calculs SOPHAEROS effectués en considérant soit l'équilibre thermodynamique, soit la prédominance de la cinétique.

### IV.2.2.1 Cas d'un équilibre thermodynamique

Les profils modélisés de la concentration des espèces chimiques I<sub>2</sub>, HI, I et HOI en fonction de la température dans le banc, et en considérant l'équilibre thermodynamique, sont présentés sur la Figure IV.14.



**Figure IV.14 :** Profils de concentration de HI, I<sub>2</sub>, I et HOI en fonction de la température, modélisés à l'équilibre thermodynamique dans les conditions des essais 1 (a), 2 (b) et 3 (c).

Les calculs à l'équilibre thermodynamique prédisent que l'iode moléculaire, l'iodure d'hydrogène et l'iode atomique sont les composés iodés majoritairement présents dans le

milieu réactionnel quelle que soit la température. En sortie de banc, les teneurs en acide hypo-iodé et en iode atomique sont négligeables dans les trois conditions testées. Il faut cependant noter que I atteint des teneurs relativement importantes dans le réacteur avant la trempe thermique et pour des températures comprises entre 900 et 1900K.

Une comparaison de ces prédictions à l'équilibre thermodynamique avec les concentrations de I<sub>2</sub> et HI mesurées en sortie de la ligne principale est reportée dans le Tableau IV.15. Dans ce tableau apparaissent également les deux hypothèses relatives aux dépôts observés sur la bride de sortie du dispositif expérimental (voir section IV.1.5.3) : la première revient à considérer que la globalité du dépôt formé correspond à du diiode, alors que la seconde revient à considérer que la globalité du dépôt formé correspond à de l'iodure d'hydrogène. Chacune de ces deux hypothèses permet d'actualiser la teneur expérimentale en I<sub>2</sub> et HI en sortie de ligne et d'effectuer une comparaison plus réaliste avec les valeurs modélisées, les calculs ayant été faits sans prendre en compte la formation de ces dépôts. Cette option aurait d'ailleurs pu être envisagée si les dépôts relevés lors des trois essais avaient pu être analysés.

Composition de la phase gaz	Essai 1		Essai 2		Essai 3	
Espèce	I <sub>2</sub> (%)	HI (%)	I <sub>2</sub> (%)	HI (%)	I <sub>2</sub> (%)	HI (%)
Mesures en sortie de banc	90,9 +/-3%	9,1 +/- 30%	14,1 +/-6%	85,9 +/- 1%	96,2 +/-0,5%	3,8 +/- 18%
Hypothèse 1: dépôt I <sub>2</sub>	93,9	6,1	44,7	55,3	96,9	3,1
Hypothèse 2: dépôt HI	61	39	9	90,9	78,8	21,2
Equilibre thermodynamique	100	0	0	100	100	0

**Tableau IV.15 :** Comparaison expérience/modélisation de la spéciation de l'iode en sortie de banc pour les trois essais en considérant l'équilibre thermodynamique. **Essai 1 :** débit I élémentaire  $2.4 \cdot 10^{-8}$  mol/s , gaz porteur Ar/H<sub>2</sub>O 50/50; **Essai 2 :** débit I élémentaire  $4.0 \cdot 10^{-9}$  mol/s, gaz porteur Ar/H<sub>2</sub> 2.7/97.3 ; **Essai 3 :** débit I élémentaire  $4.7 \cdot 10^{-9}$  mol/s gaz porteur Ar/H<sub>2</sub>O 50/50.

La modélisation prédit 100% d'iode sous forme de diiode pour les essais 1 et 3, essais qui ont été réalisés avec le mélange Ar/H<sub>2</sub>O comme gaz porteur. Dans le cas de l'essai 2, le gaz porteur utilisé était un mélange Ar/H<sub>2</sub>. Dans cette configuration le modèle prévoit 100% d'iode sous forme d'iodure d'hydrogène. Ces résultats ne sont pas en accord avec les observations expérimentales qui montrent notamment que les proportions de HI ne peuvent pas être négligées lorsque la vapeur d'eau est utilisée comme gaz porteur avec l'argon (de 4 à 9%). Si on considère maintenant les deux hypothèses relatives à la nature des dépôts formés sur la bride de sortie, on s'aperçoit d'abord que le fait de considérer le diiode comme étant à l'origine du dépôt permet d'abaisser considérablement la teneur en HI en sortie de banc lors des essais 1 et 3. Cependant la proportion de HI reste encore significative et comprise entre 3 et 6%. Pour ce qui est de l'essai 2, l'hypothèse la plus probable serait au contraire de considérer le dépôt sous forme de HI. Cette hypothèse permet en effet d'augmenter la teneur en HI en sortie de ligne sans pour autant minimiser celle d'I<sub>2</sub> qui reste proche de 10%.

Au vu de ces résultats, il semble cependant plus probable que le système {I,O,H} n'ait pas atteint les conditions d'équilibre thermodynamique pour chacun des trois essais réalisés.

La modélisation de ces trois conditions opératoires a donc été refaite mais en privilégiant la cinétique à la place de l'équilibre thermodynamique.

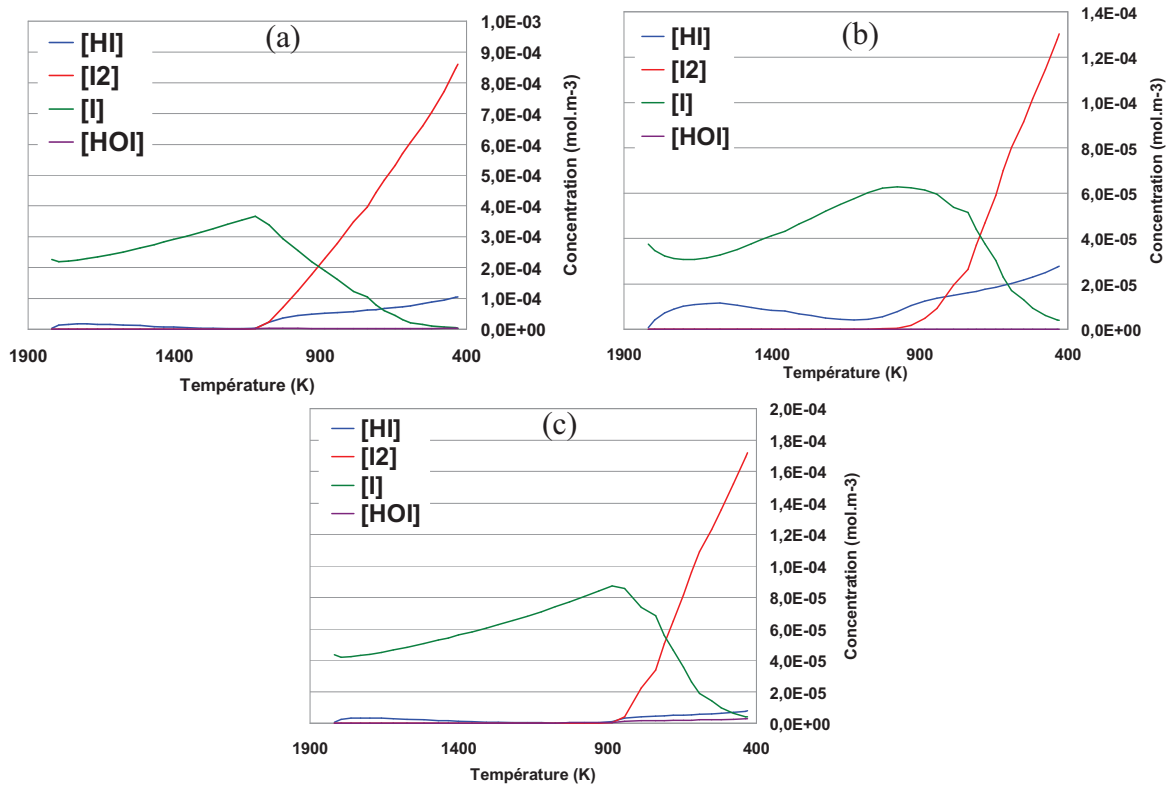
## IV.2.2.2 Cas d'une prédominance de la cinétique

### IV.2.2.2.1 Comparaison expérience/modélisation

Les profils de concentration de  $I_2$ , HI, I et HOI en fonction de la température dans le banc, modélisés en considérant le modèle cinétique de référence pour les essais {I,O,H} sont présentés sur la Figure IV.15.

Comme dans le cas de l'équilibre thermodynamique, les calculs cinétiques prédisent que l'iode moléculaire, l'iodure d'hydrogène et l'iode atomique sont les composés iodés majoritairement présents dans le milieu réactionnel. Cependant, on note que dans le cas de l'essai 3 la teneur en HOI en sortie de banc n'est plus négligeable par rapport à la teneur en HI même si elle reste cinquante fois plus faible que celle en  $I_2$  (Figure IV.15 (c)). L'essai 3 est similaire à l'essai 1 à la différence que le débit d'injection d'iode est cinq fois plus faible. Néanmoins, l'analyse des voies réactionnelles présentée dans les paragraphes suivants, montre qu'en présence de vapeur d'eau, l'équilibre est déplacé vers la transformation de ces deux espèces (HI et HOI) en  $I_2$ , notamment à basse température. Les résultats de modélisation obtenus à l'aide du code SOPHAEROS, hors équilibre ou en considérant l'équilibre thermodynamique, confortent les données de la littérature [Loomis *et al*, 1996] qui indiquent que HOI est formé en proportion négligeable lorsque l'on fait réagir l'iode moléculaire avec de l'eau.





**Figure IV.15 :** Profils de concentration de HI, I<sub>2</sub>, I, HOI en fonction de la température, modélisés hors équilibre thermodynamique dans les conditions des essais 1 (a), 2 (b) et 3 (c).

La comparaison de la prédiction hors équilibre thermodynamique des teneurs en I<sub>2</sub> et HI avec les concentrations mesurées en sortie de banc est reportée dans le Tableau IV.16. Dans ce tableau apparaissent à nouveau les deux hypothèses relatives aux dépôts qui ont été décrites précédemment. Les résultats obtenus à l'équilibre sont également présentés dans le tableau afin de faciliter la comparaison des deux conditions de modélisation.

Composition de la phase gaz	Essai 1		Essai 2		Essai 3	
	I <sub>2</sub> (%)	HI (%)	I <sub>2</sub> (%)	HI (%)	I <sub>2</sub> (%)	HI (%)
Mesures en sortie de banc	90,9 +/-3%	9,1 +/- 30%	14,1 +/-6%	85,9 +/- 1%	96,2 +/-0,5%	3,8 +/- 18%
Hypothèse dépôt I <sub>2</sub>	93,9	6,1	44,7	55,3	96,9	3,1
Hypothèse dépôt HI	61	39	9	90,9	78,8	21,2
Cinétique hors équilibre	89	11	82,5	17,5	95,7	4,3
Equilibre thermodynamique	100	0	0	100	100	0

**Tableau IV.16 :** Comparaison expérience/modélisation de la spéciation de l'iode en sortie de banc pour les trois essais en considérant le système hors équilibre thermodynamique. **Essai 1 :** débit I élémentaire  $2.4 \cdot 10^{-8}$  mol/s, gaz porteur Ar/H<sub>2</sub>O 50/50; **Essai 2 :** débit I élémentaire  $4.0 \cdot 10^{-9}$  mol/s, gaz porteur Ar/H<sub>2</sub> 2.7/97.3; **Essai 3 :** débit I élémentaire  $4.7 \cdot 10^{-9}$  mol/s gaz porteur Ar/H<sub>2</sub>O 50/50.

Les calculs hors équilibre montrent d'abord qu'en présence de vapeur d'eau dans le gaz porteur (essais 1 et 3), la quantité de HI en sortie de banc ne peut plus être négligée. De la même façon, les résultats montrent qu'en présence de dihydrogène (essai 2), la quantité de I<sub>2</sub>

en sortie de banc ne peut pas non plus être négligée. Ces résultats sont plus cohérents avec les observations expérimentales et montrent à nouveau que le système est sans aucun doute hors équilibre thermodynamique, et ceci quel que soit l'essai considéré.

Cependant, par rapport aux résultats expérimentaux, le modèle surestime la proportion de  $I_2$  par rapport à celle de HI en sortie de banc en présence d'hydrogène (essai 2) : 82,5% $I_2$  / 17,5%HI pour la modélisation contre 14% $I_2$  / 86%HI pour les analyses. L'hypothèse d'un dépôt de type  $I_2$  semble être plus cohérente qu'un dépôt de HI qui ne modifie pas de façon significative les proportions expérimentales de ces deux espèces chimiques en sortie de banc.

Les proportions de HI prédites en conditions de vapeur d'eau (essais 1 et 3) sont quant à elles correctement estimées par rapport aux observations expérimentales : 11% contre 9% dans le cas de l'essai 1, et 4,3% contre 3,8% dans le cas de l'essai 3. Cette constatation reste d'ailleurs valable si on considère l'hypothèse de la formation d'un dépôt à partir de  $I_2$ . Par contre, la proportion de HI prédite est fortement sous-estimée si on considère que le dépôt est formé à partir de HI : 11% contre 39% dans le cas de l'essai 1, et 4% contre 21% dans le cas de l'essai 3.

Globalement la modélisation cinétique à l'aide de notre mécanisme de référence montre que le système {I,O,H} est bien hors équilibre thermodynamique. Cependant, la proportion de  $I_2$  calculée reste surestimée par le mécanisme sous hydrogène quelle que soit l'hypothèse de dépôt considérée, tandis que sous vapeur d'eau, la proportion de HI modélisée est plutôt correctement estimée ou bien sous-estimée selon l'hypothèse faite concernant la nature des dépôts.

#### **IV.2.2.2 Analyse des voies réactionnelles et optimisation du mécanisme**

Les résultats obtenus par modélisation cinétique avec le mécanisme de référence montrent que le modèle surestime les proportions de  $I_2$  et HI respectivement sous hydrogène et sous vapeur d'eau. Le choix a donc été fait d'optimiser le mécanisme cinétique afin d'une part d'obtenir un accord expérience-modélisation plus satisfaisant, et d'autre part de le valider dans les conditions de fonctionnement du banc GAEC.

Dans cet objectif, une analyse des chemins réactionnels impliqués dans la chimie de l'iode en condition d'hydrogène et en condition de vapeur d'eau a été réalisée. Cette analyse a pour but d'identifier les réactions prépondérantes dans la formation et la consommation des espèces iodées et plus particulièrement  $I_2$  et HI. L'ajustement des paramètres cinétiques dans leur domaine d'incertitude devrait permettre de réduire les écarts entre les prédictions du modèle et les observations expérimentales.

La démarche utilisée pour l'optimisation du mécanisme cinétique de référence est la suivante :

- Pour chaque espèce chimique, SOPHAEROS calcule et fournit pour chaque maille (et donc en fonction de la température) les flux (en  $\text{mol.s}^{-1}$ ) de formation ou de consommation de chaque réaction impliquant l'espèce considérée ;

- A partir de ces données, les principaux chemins réactionnels expliquant la formation et/ou la consommation d'une espèce peuvent être définis en fonction de la température ;
- L'analyse de ces chemins réactionnels permet alors de mettre en évidence les réactions prépondérantes selon les conditions opératoires (température, gaz porteur) ;
- La contribution des réactions dont le taux de production ou de consommation d'une espèce est inférieur à 10% est jugée négligeable.
- Un ajustement de la constante de vitesse des réactions prépondérantes dans leur domaine d'incertitude est réalisé afin d'évaluer leur effet sur l'accord expérience-modélisation et plus particulièrement de diminuer les écarts observés sur I<sub>2</sub> et HI.

#### IV.2.2.2.1 Analyse des voies réactionnelles sous hydrogène

L'analyse des voies réactionnelles a d'abord été effectuée sous hydrogène et pour différentes températures en considérant successivement toutes les espèces chimiques iodées. A titre d'exemple, les flux (en mol.s<sup>-1</sup>) et les contributions des réactions prépondérantes à la formation (signe positif) ainsi qu'à la consommation (signe négatif) de HI et I<sub>2</sub> et I sont reportés respectivement dans les Tableau IV.17 à Tableau IV.19. Ces tableaux présentent les résultats obtenus pour quatre températures de référence couvrant le domaine étudié. Les températures caractéristiques de 1661, 1308, 1075 et 710 K ont été retenues pour caractériser le gradient de température du banc GAEC. En effet le profil de HI (Figure IV.15) obtenu avec le mécanisme de référence présente un maximum à 1661 K et un minimum à 1075 K. La température de 1308 K constitue une température intermédiaire située dans une zone où l'on observe une décroissance de la quantité de HI. La température de 710 K est représentative d'une zone où le modèle prédit une forte augmentation de HI et de I<sub>2</sub> ainsi qu'une forte diminution des quantités de I.

Le flux global de chaque espèce à une température donnée est calculé en faisant la différence entre les flux de production et de consommation des réactions impliquées.

Espèce HI		1661 K		1308 K		1075 K		710 K	
N°	Réactions	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)
R <sub>22</sub>	H + I <sub>2</sub> = HI + I	1,5.10 <sup>-11</sup>	4,9	2,8.10 <sup>-11</sup>	24,3	7,0.10 <sup>-11</sup>	69,2	7,0.10 <sup>-13</sup>	50,0
R <sub>19</sub>	H + I + M = HI + M	3,0.10 <sup>-10</sup>	95,1	8,7.10 <sup>-11</sup>	75,7	3,1.10 <sup>-11</sup>	30,8	1,1.10 <sup>-15</sup>	0,1
R <sub>18</sub>	HI + H = H <sub>2</sub> + I	-2,6.10 <sup>-10</sup>	100	-2,3.10 <sup>-10</sup>	100,0	-1,0.10 <sup>-10</sup>	100,0	7,0.10 <sup>-13</sup>	49,9
R <sub>21</sub>	HI + OH = I + H <sub>2</sub> O	-5,7.10 <sup>-33</sup>	0	-1,3.10 <sup>-33</sup>	0	-6,1.10 <sup>-34</sup>	0	-3,2.10 <sup>-33</sup>	83,58
Flux global		5,1.10 <sup>-11</sup>		-1,2.10 <sup>-10</sup>		-1,3.10 <sup>-12</sup>		1,4.10 <sup>-12</sup>	

**Tableau IV.17 :** Production et consommation de HI sous hydrogène (essai 2) en fonction de la température.

Espèce I <sub>2</sub>		1661 K		1308 K		1075 K		710 K	
N°	Réaction	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)
R <sub>23</sub>	I+I+M=I <sub>2</sub> +M	1,5.10 <sup>-11</sup>	100	2,8.10 <sup>-11</sup>	100	7,1.10 <sup>-11</sup>	100	2,0.10 <sup>-10</sup>	100
R <sub>22</sub>	H + I <sub>2</sub> = HI + I	-1,5.10 <sup>-11</sup>	100	-2,8.10 <sup>-11</sup>	100	-7,0.10 <sup>-11</sup>	100	-7,0.10 <sup>-13</sup>	100
Flux global		2,0.10 <sup>-15</sup>		3,0.10 <sup>-14</sup>		7,4.10 <sup>-13</sup>		2,0.10 <sup>-10</sup>	

**Tableau IV.18 :** Production et consommation de I<sub>2</sub> sous hydrogène (essai 2) en fonction de la température.

Espèce I		1661 K		1308 K		1075 K		710 K	
N°	Réaction	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)
R <sub>22</sub>	H + I <sub>2</sub> = HI + I	1,5.10 <sup>-11</sup>	5,5	2,8.10 <sup>-11</sup>	10,8	7,0.10 <sup>-11</sup>	40,6	7,0.10 <sup>-13</sup>	100
R <sub>18</sub>	HI + H = H <sub>2</sub> + I	2,6.10 <sup>-10</sup>	94,5	2,3.10 <sup>-10</sup>	89,2	1,0.10 <sup>-10</sup>	59,4	-7,0.10 <sup>-13</sup>	0,2
R <sub>23</sub>	I+I+M=I <sub>2</sub> +M	-3,0.10 <sup>-11</sup>	9,3	-5,6.10 <sup>-11</sup>	39,1	-1,4.10 <sup>-10</sup>	81,9	-4,0.10 <sup>-10</sup>	99,8
R <sub>19</sub>	H+I+M=HI+M	-3,0.10 <sup>-10</sup>	90,7	-8,7.10 <sup>-11</sup>	60,9	-3,1.10 <sup>-11</sup>	18,1	-1,1.10 <sup>-15</sup>	0,0
Flux global		-5,1.10 <sup>-11</sup>		1,1.10 <sup>-10</sup>		-2,0.10 <sup>-13</sup>		-4,0.10 <sup>-10</sup>	

**Tableau IV.19 :** Production et consommation de I sous hydrogène (essai 2) en fonction de la température.

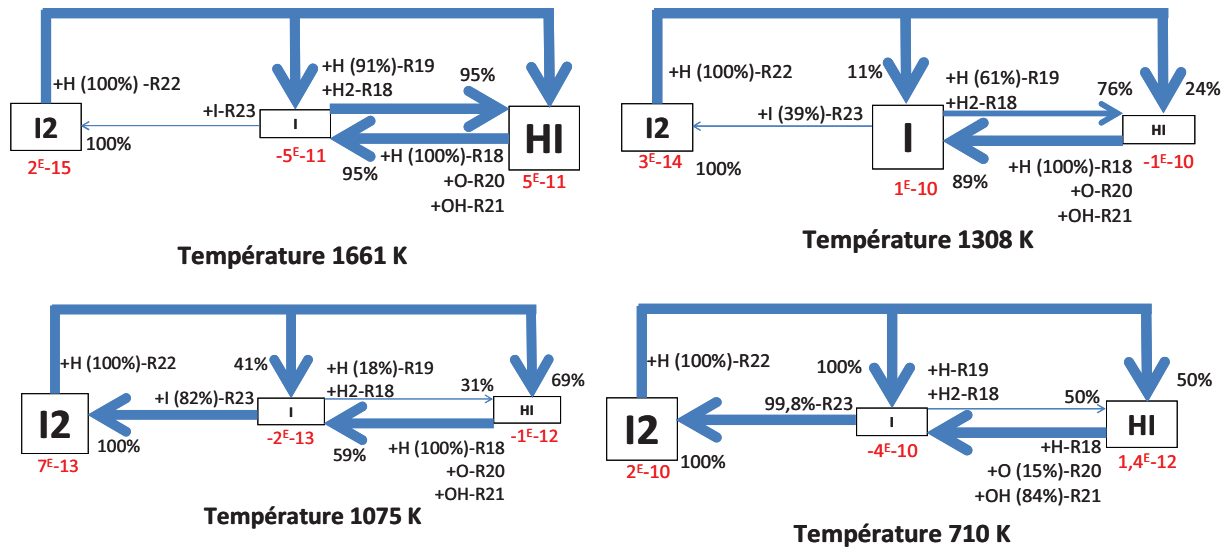
Le Tableau IV.17 montre que sous hydrogène et dans le domaine de température étudié, HI est formé principalement par les réactions R<sub>19</sub> (H + I + M = HI + M) et R<sub>22</sub> (H+I<sub>2</sub>=HI+I), alors qu'il est majoritairement consommé par la réaction R<sub>18</sub> (HI + H = H<sub>2</sub> + I). Cependant il est intéressant de noter que la réaction R<sub>18</sub> contribue soit à la formation, soit à la consommation de HI selon la température considérée, les basses températures favorisant la formation de HI (Tableau IV.17, 710 K).

Le Tableau IV.18 montre que dans le même domaine de température et toujours sous hydrogène, le nombre de réactions impliquées dans l'évolution de I<sub>2</sub> est beaucoup plus limité. Ainsi, le diiode est principalement formé par la réaction R<sub>23</sub> (I + I + M = I<sub>2</sub> + M) et est essentiellement consommé par la réaction R<sub>22</sub> (H + I<sub>2</sub> = HI + I).

Enfin, le Tableau IV.19 montre que l'iode atomique est principalement produit par les réactions R<sub>18</sub> (HI + H = H<sub>2</sub> + I) et R<sub>22</sub> (H + I<sub>2</sub> = HI + I) qui consomment respectivement HI et I<sub>2</sub>. I est principalement consommé par les réactions R<sub>19</sub> (H + I + M = HI + M) et R<sub>23</sub> (I + I + M = I<sub>2</sub> + M) qui forment respectivement HI et I<sub>2</sub>.

L'étude des principales réactions de formation et de consommation de chacune des espèces iodées permet de déterminer les chemins réactionnels prépondérants du système {I,O,H} sous hydrogène en fonction de la température (Figure IV.16).

Il faut noter que sous hydrogène, l'absence d'oxygène fait que les espèces IO et HOI ne participent pas à la chimie de l'iode. Il en est de même pour l'ensemble des réactions faisant intervenir l'oxygène. De ce fait, sur les cinq espèces chimiques iodées impliquées dans le mécanisme, seuls I, I<sub>2</sub> et HI jouent un rôle.



**Figure IV.16 :** Chemins réactionnels prépondérants du système {I,O,H} sous hydrogène en fonction de la température. La grosseur des flèches traduit l'importance de la réaction considérée. La grosseur des caractères pour une espèce donnée traduit l'importance de son flux de production. Les pourcentages indiquent la contribution respective de chaque réaction. Les valeurs numériques en rouge correspondent au flux global de l'espèce considérée.

L'analyse des chemins réactionnels lorsque le gaz porteur est Ar/H<sub>2</sub> (essai 2) montre qu'à haute température (1661 K), même si l'iode se trouve principalement sous forme atomique I (Figure IV.16), la production de HI (flux de  $5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.s}^{-1}$ ) est majoritaire par rapport à celle de I<sub>2</sub> (flux de  $2 \cdot 10^{-15} \text{ mol.s}^{-1}$ ). Ce flux de HI provient principalement de la consommation de l'iode atomique (flux de  $-1 \cdot 10^{-10} \text{ mol.s}^{-1}$ ) par l'hydrogène via la réaction R<sub>19</sub> ( $\text{H} + \text{I} + \text{M} = \text{HI} + \text{M}$ ).

Lorsque la température diminue (1308 K), la tendance s'inverse et l'équilibre est déplacé vers la formation de I (flux de  $1 \cdot 10^{-10} \text{ mol.s}^{-1}$ ) via la consommation de HI (flux de  $-5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.s}^{-1}$ ) par la réaction R<sub>18</sub> ( $\text{HI} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{I}$ ). Pour les températures les plus basses (1075 K et 710 K), on note que la réaction R<sub>23</sub> ( $\text{I} + \text{I} + \text{M} = \text{I}_2 + \text{M}$ ) favorise la formation de I<sub>2</sub> (flux de  $2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.s}^{-1}$  à 710 K) au détriment de I (flux de  $-4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.s}^{-1}$  à 710 K). La consommation de I<sub>2</sub> par la réaction R<sub>22</sub> ( $\text{H} + \text{I}_2 = \text{HI} + \text{I}$ ) et la consommation de I par la réaction R<sub>19</sub> ( $\text{H} + \text{I} + \text{M} = \text{HI} + \text{M}$ ) ainsi que par la réaction R<sub>18</sub> ( $\text{HI} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{I}$ ) à plus basse température, ne sont pas suffisantes pour que la quantité de HI soit supérieure à celle de I<sub>2</sub> comme cela a été observé expérimentalement pour l'essai 2.

#### IV.2.2.2.2 Analyse des voies réactionnelles sous vapeur d'eau

Après avoir considéré les voies réactionnelles prépondérantes sous gaz porteur Ar/H<sub>2</sub> (essai 2), une analyse similaire a été réalisée sous gaz porteur Ar/H<sub>2</sub>O (essais 1 et 3). Les écarts expérience-modélisation observés précédemment étant plus importants dans le cas de l'essai 1 que pour l'essai 3, nous avons décidé de présenter ici l'analyse des voies réactionnelles pour le premier essai. Il est cependant important de signaler que des résultats similaires sont obtenus pour ces deux essais 1 et 3.

A titre d'exemple, les flux (en mol.s<sup>-1</sup>) ainsi que les contributions des réactions prépondérantes à la formation (signe positif) et à la consommation (signe négatif) de HI et I<sub>2</sub> et I pour l'essai 1 sont reportés respectivement dans les Tableau IV.20, Tableau IV.21 et Tableau IV.22. Ces tableaux regroupent les résultats obtenus pour les quatre températures de référence étudiées.

Le Tableau IV.20 montre que sous vapeur d'eau (comme sous hydrogène) HI est principalement formé par les réactions R<sub>19</sub> (H + I + M = HI + M) et R<sub>22</sub> (H + I<sub>2</sub> = HI + I). Sous vapeur d'eau, les réactions R<sub>21</sub> (HI + OH = I + H<sub>2</sub>O) et R<sub>32</sub> (H+HOI=HI+OH) voient leur contribution à la formation globale de HI augmenter de façon significative. A basse température l'équilibre de la réaction R<sub>21</sub> (HI + OH = I + H<sub>2</sub>O) est déplacé vers la consommation de HI pour former l'iode atomique. Dans l'ensemble, l'iodure d'hydrogène est principalement consommé par les réactions R<sub>18</sub> (HI + H = H<sub>2</sub> + I), R<sub>24</sub> (I + HO<sub>2</sub> = HI + O<sub>2</sub>) et R<sub>26</sub> (I + HOI = HI + IO) sur tout le domaine de température étudié.

Espèce HI		1661 K		1308 K		1075 K		710 K	
N°	Réaction	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)
R <sub>32</sub>	H + HOI = HI + OH	1,5.10 <sup>-09</sup>	0,8	1,1.10 <sup>-09</sup>	28,1	8,7.10 <sup>-11</sup>	5,4	7,7.10 <sup>-15</sup>	0,5
R <sub>22</sub>	H + I <sub>2</sub> = HI + I	2,0.10 <sup>-10</sup>	0,1	4,0.10 <sup>-10</sup>	10,4	8,5.10 <sup>-10</sup>	52,9	1,6.10 <sup>-12</sup>	99,4
R <sub>19</sub>	H + I + M = HI + M	3,5.10 <sup>-09</sup>	1,9	9,9.10 <sup>-10</sup>	25,7	1,2.10 <sup>-11</sup>	0,8	2,0.10 <sup>-15</sup>	0,1
R <sub>24</sub>	I + HO <sub>2</sub> = HI + O <sub>2</sub>	-1,8.10 <sup>-09</sup>	0,9	6,1.10 <sup>-11</sup>	1,6	-2,0.10 <sup>-11</sup>	10,5	-5,1.10 <sup>-13</sup>	18,9
R <sub>26</sub>	I + HOI = HI + IO	-1,0.10 <sup>-11</sup>	0	-2,3.10 <sup>-12</sup>	0,1	-4,4.10 <sup>-12</sup>	2,3	-5,5.10 <sup>-13</sup>	20,4
R <sub>18</sub>	HI + H = H <sub>2</sub> + I	-1,9.10 <sup>-07</sup>	99,1	-4,0.10 <sup>-09</sup>	99,7	-1,6.10 <sup>-10</sup>	87,0	-5,3.10 <sup>-14</sup>	2,0
R <sub>21</sub>	HI + OH = I + H <sub>2</sub> O	1,8.10 <sup>-07</sup>	97,0	1,3.10 <sup>-09</sup>	34,2	6,6.10 <sup>-10</sup>	40,9	-1,6.10 <sup>-12</sup>	58,7
Flux global		-8.10 <sup>-11</sup>		-1.10 <sup>-10</sup>		1.10 <sup>-09</sup>		-1.10 <sup>-12</sup>	

**Tableau IV.20 :** Production et consommation de HI sous vapeur d'eau (essai 1) en fonction de la température.

Espèce I <sub>2</sub>		1661 K		1308 K		1075 K		710 K	
N°	Réaction	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)
R <sub>37</sub>	I + HOI = I <sub>2</sub> + OH	-6,7.10 <sup>-10</sup>	75,7	-8,8.10 <sup>-10</sup>	68,3	-1,3.10 <sup>-10</sup>	13,4	2,7.10 <sup>-12</sup>	0,4
R <sub>23</sub>	I + I + M = I <sub>2</sub> + M	8,8.10 <sup>-10</sup>	100	1,3.10 <sup>-09</sup>	100	1,9.10 <sup>-09</sup>	100	6,2.10 <sup>-10</sup>	99,6
R <sub>22</sub>	H + I <sub>2</sub> = HI + I	-2,0.10 <sup>-10</sup>	23,0	-4,0.10 <sup>-10</sup>	31,2	-8,5.10 <sup>-10</sup>	86,5	-1,6.10 <sup>-12</sup>	100
Flux global		6,9.10 <sup>-14</sup>		1,1.10 <sup>-12</sup>		9,6.10 <sup>-10</sup>		6,2.10 <sup>-10</sup>	

**Tableau IV.21 :** Production et consommation de I<sub>2</sub> sous vapeur d'eau (essai 1) en fonction de la température.

Le Tableau IV.21 montre que sous gaz porteur Ar/H<sub>2</sub>O l'évolution de I<sub>2</sub> dépend des mêmes réactions que sous gaz porteur Ar/H<sub>2</sub>. Ainsi, le diiode est majoritairement produit par la réaction R<sub>23</sub> (I + I + M = I<sub>2</sub> + M) et consommé par la réaction R<sub>22</sub> (H + I<sub>2</sub> = HI + I). Par contre, contrairement à ce qui a été observé en présence d'hydrogène, la réaction R<sub>37</sub> (I + HOI = I<sub>2</sub> + OH) contribue également de façon significative à la consommation de I<sub>2</sub>, notamment à haute température (1075-1661 K). Cette réaction qui fait intervenir le radical OH joue logiquement un rôle plus important sous vapeur d'eau du fait de la présence

d'oxygène dans le système, ce qui n'est pas le cas sous hydrogène. A basse température, cette réaction participe à la formation de I<sub>2</sub> même si sa contribution reste faible.

Le Tableau IV.22 montre que sous vapeur d'eau comme sous hydrogène, l'iode atomique I est toujours produit de manière prépondérante par les réactions R<sub>18</sub> (HI + H = H<sub>2</sub> + I) et R<sub>22</sub> (H + I<sub>2</sub> = HI + I), et consommé par la réaction R<sub>23</sub> (I + I + M = I<sub>2</sub> + M). Par contre, contrairement à ce qui a été observé en présence d'hydrogène, la deuxième réaction qui participe à la consommation du radical I est la réaction R<sub>21</sub> (HI + OH = I + H<sub>2</sub>O) qui fait intervenir le radical OH.

Espèce I		1661 K		1308 K		1075 K		710 K	
N°	Réaction	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)	Flux (mol.s <sup>-1</sup> )	Taux (%)
R <sub>22</sub>	H + I <sub>2</sub> = HI + I	2,0.10 <sup>-10</sup>	0,1	4,0.10 <sup>-10</sup>	7,4	8,5.10 <sup>-10</sup>	72,1	1,6.10 <sup>-12</sup>	38,0
R <sub>18</sub>	HI + H = H <sub>2</sub> + I	1,9.10 <sup>-07</sup>	98,2	4,0.10 <sup>-09</sup>	72,7	1,6.10 <sup>-10</sup>	13,8	5,3.10 <sup>-14</sup>	1,2
R <sub>21</sub>	HI+OH=I+H <sub>2</sub> O	-1,8.10 <sup>-07</sup>	96,2	-1,3.10 <sup>-09</sup>	24,7	-6,6.10 <sup>-10</sup>	14,4	1,6.10 <sup>-12</sup>	36,4
R <sub>23</sub>	I+I+M=I <sub>2</sub> +M	-1,8.10 <sup>-09</sup>	0,9	-2,6.10 <sup>-09</sup>	48,3	-3,9.10 <sup>-09</sup>	84,7	-1,2.10 <sup>-09</sup>	99,7
Flux global		8,2.10 <sup>-11</sup>		1,3.10 <sup>-10</sup>		-3,4.10 <sup>-09</sup>		-1,2.10 <sup>-09</sup>	

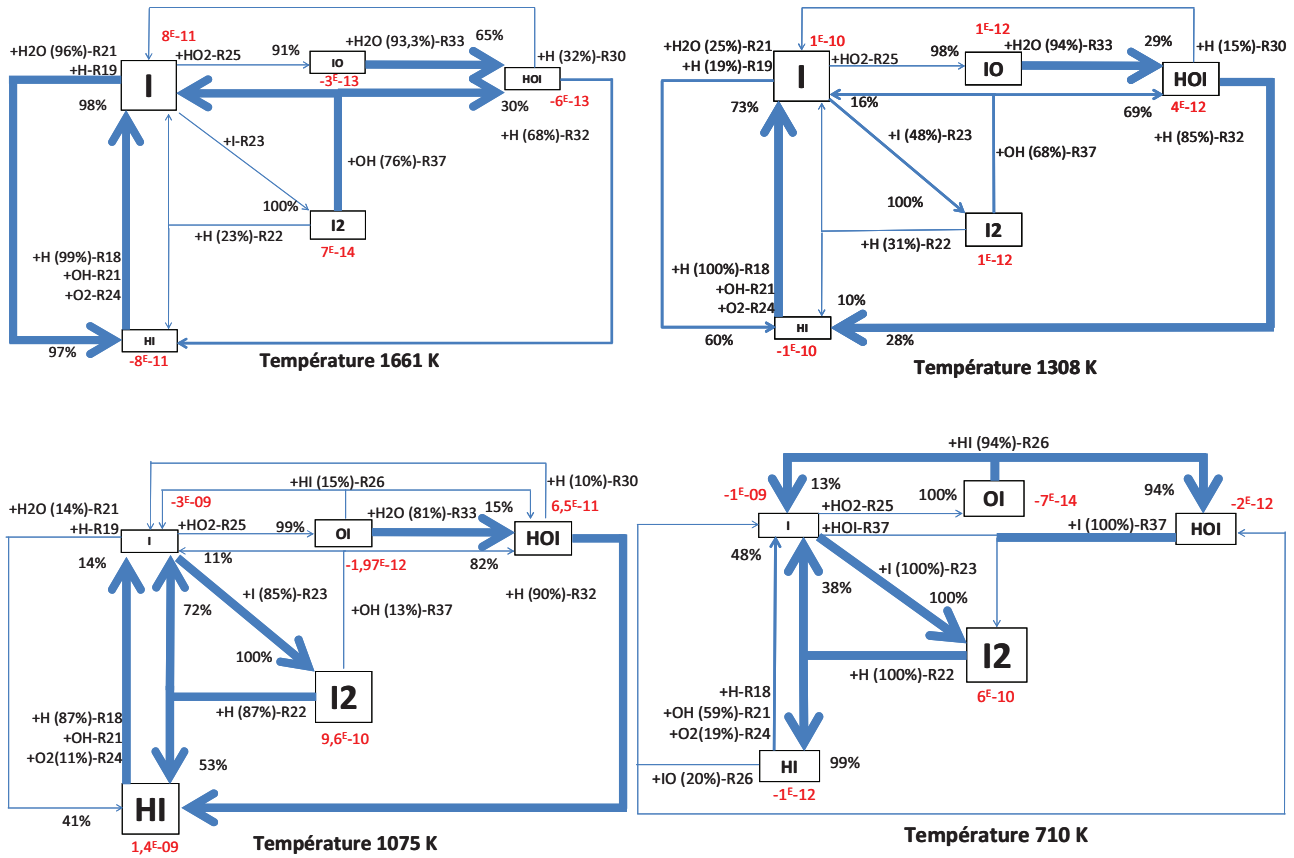
**Tableau IV.22 :** Production et consommation de I sous vapeur d'eau (essai 1) en fonction de la température.

Les principaux chemins réactionnels du système {I,O,H} obtenus lors de l'essai 1 sous vapeur d'eau et pour les quatre températures de référence, sont regroupés sur la Figure IV.17.

On peut noter qu'à haute température (1661 K), l'iode se trouve principalement sous forme atomique (flux positif de 8.10<sup>-11</sup> mol.s<sup>-1</sup>). La formation de I est directement liée à la réaction de consommation de HI (HI + H = H<sub>2</sub> + I, réaction R<sub>18</sub>).

A 1308 K, la tendance observée à 1661 K est renforcée car à cette température le flux de production de I passe de 8.10<sup>-11</sup> mol.s<sup>-1</sup> à 1.10<sup>-10</sup> mol.s<sup>-1</sup>. L'iode est principalement formé par la réaction R<sub>37</sub> (I + HOI = I<sub>2</sub> + OH) qui consomme du I<sub>2</sub> et par la réaction R<sub>18</sub> (HI + H = H<sub>2</sub> + I) qui consomme du HI.

A 1075 K le système tend à privilégier la formation du diiode (I + I + M = I<sub>2</sub> + M, réaction R<sub>23</sub>) et de l'iodure d'hydrogène (HI + OH = I + H<sub>2</sub>O, réaction R<sub>21</sub>) au détriment de I. Les flux de production de ces deux espèces chimiques sont du même ordre de grandeur et proches de 10<sup>-9</sup> mol.s<sup>-1</sup>. Une forte proportion de HI (53%) provient de la consommation de I<sub>2</sub> par la réaction R<sub>22</sub> (H + I<sub>2</sub> = HI + I). Pour la plus basse température analysée, I<sub>2</sub> devient l'espèce iodée prépondérante et sa production est renforcée par la réaction R<sub>23</sub> (I + I + M = I<sub>2</sub> + M).



**Figure IV.17 :** Chemins réactionnels prépondérants du système {I,O,H} sous vapeur d'eau (essai 1) à 1661, 1308, 1075 et 710 K. La grosseur des flèches traduit l'importance de la réaction considérée. Les espèces chimiques prépondérantes en sortie de banc sont indiquées en gras. Les pourcentages indiquent la contribution respective de chaque réaction. Les valeurs numériques en rouge correspondent au flux global de l'espèce considérée.

Notons également que sous vapeur d'eau, les flux relatifs aux deux espèces iodées HOI et de IO sont faibles mais non négligeables par rapport aux flux des trois autres espèces iodées (de l'ordre de  $10^{-12} - 10^{-13} \text{ mol.s}^{-1}$ ). Ces deux espèces participent principalement à la consommation de  $\text{I}_2$  ( $\text{I} + \text{HOI} = \text{I}_2 + \text{OH}$ , réaction  $\text{R}_{37}$ ) et de l'iode atomique ( $\text{HO}_2 + \text{I} = \text{IO} + \text{OH}$ , réaction  $\text{R}_{25}$ ), ainsi qu'à la formation de l'iodure d'hydrogène ( $\text{H} + \text{HOI} = \text{HI} + \text{OH}$ , réaction  $\text{R}_{32}$ ) à haute température (Figure IV.17, température 1661-1075 K). La cinétique est modifiée à basse température (Figure IV.17, 710 K) où les deux espèces HOI et IO sont respectivement consommées pour produire  $\text{I}_2$  via la réaction  $\text{R}_{37}$  ( $\text{I} + \text{HOI} = \text{I}_2 + \text{OH}$ ) et I via la réaction  $\text{R}_{26}$  ( $\text{I} + \text{HOI} = \text{HI} + \text{IO}$ ). L'iode atomique se recombine par la suite pour former du  $\text{I}_2$  par la réaction  $\text{R}_{23}$  ( $\text{I} + \text{I} + \text{M} = \text{I}_2 + \text{M}$ ).



#### IV.2.2.2.3 Incertitudes sur les constantes de vitesse

L'analyse des chemins réactionnels sous hydrogène puis sous vapeur d'eau a permis d'identifier sept réactions jouant un rôle important dans la cinétique des deux espèces iodées prépondérantes, à savoir  $I_2$  et HI. Il s'agit des réactions  $R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{21}$ ,  $R_{22}$ ,  $R_{23}$ ,  $R_{32}$ , et  $R_{37}$ .

Comme discuté précédemment, la valeur de la constante de vitesse de ces réactions peut expliquer les écarts observés entre les prédictions du mécanisme de référence et les mesures expérimentales en sortie de banc GAEC pour  $I_2$  et HI. Il est donc essentiel de connaître les marges d'incertitude sur les constantes de vitesse afin de déterminer le domaine d'ajustement possible des paramètres cinétiques (selon la démarche proposée en IV.2.2.2.2).

Les constantes de vitesse de cinq (réactions  $R_{18}$ ,  $R_{21}$ ,  $R_{22}$ ,  $R_{32}$  et  $R_{37}$ ) des sept réactions élémentaires prépondérantes pour le système {I, O, H} et impliquant l'iode ont été déterminées par chimie théorique [Canneaux *et al.*, 2010 ; Hammaecher *et al.*, 2011 ; Xerri *et al.*, 2012]. Les auteurs préconisent leurs valeurs pour ces constantes de vitesse avec une incertitude d'un facteur 5. Les constantes de vitesse des réactions réversibles  $R_{19}$  et  $R_{23}$ , trouvées dans la littérature concernent uniquement leur sens direct ( $R_{19}$  [Lifshitz *et al.*, 2008] et  $R_{23}$  [Ip *et al.*, 1972]). Les constantes de vitesse des sens inverses de ces deux réactions ( $R_{-19}$  et  $R_{-23}$ ) sont issues d'une analogie avec les constantes préconisées pour le chlore [Bouhria, 1994].

Afin d'évaluer les incertitudes concernant les constantes de vitesse des autres réactions impliquées dans le mécanisme, le Tableau IV.23 regroupe, à titre d'exemple et pour dix réactions élémentaires, les valeurs extrêmes des facteurs pré-exponentiels compilées dans la base de données de la NIST. Les constantes retenues pour notre mécanisme cinétique de référence y sont également renseignées et apparaissent en rouge. On peut remarquer que les écarts entre les facteurs pré-exponentiels préconisés dans la littérature pour ces dix réactions peuvent varier d'un facteur 5 (réaction  $R_{27}$ ) à un facteur  $10^{11}$  (réaction  $R_{19}$ ).

$N^{\circ}$	Réaction	$A(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$n$	$E(\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1})$	$T(\text{K})$	Référence
R <sub>19</sub>	$\text{H} + \text{I} + \text{M} \rightarrow \text{HI} + \text{M}$	$2,05 \times 10^{10}$	0,50	43700	556-781	Campbell <i>et al.</i> , 1958 <sup>1</sup>
		$2,00 \times 10^{21}$	-1,87	0	950-1200	Lifshitz <i>et al.</i> , 2008 <sup>E</sup>
R <sub>23</sub>	$\text{I} + \text{I} + \text{M} \rightarrow \text{I}_2 + \text{M}$	$8,86 \times 10^{11}$	0,74	-2186	298-1160	Blake <i>et al.</i> , 1971 <sup>E</sup>
		$7,93 \times 10^{15}$	-0,48	-1401	298-1170	Ip <i>et al.</i> , 1972 <sup>E</sup>
		$4,27 \times 10^{22}$	-2,57	0	300-1070	Chang <i>et al.</i> , 1975 <sup>E</sup>
R <sub>24</sub>	$\text{I} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HI} + \text{O}_2$	$8,85 \times 10^{12}$	0	2166	283-353	Jenkin <i>et al.</i> , 1990 <sup>E</sup>
		$9,04 \times 10^{12}$	0	2166	250-350	Atkinson <i>et al.</i> , 1997 <sup>R</sup>
		$2,29 \times 10^{11}$	0	0	298	Atkinson <i>et al.</i> , 2007 <sup>R</sup>
R <sub>24</sub>	$\text{HI} + \text{O}_2 \rightarrow \text{I} + \text{HO}_2$	$<1,0 \times 10^{13}$	0	33600	414-499	Shum <i>et al.</i> , 1983 <sup>E</sup>
R <sub>25</sub>	$\text{I} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{IO}$	$1,09 \times 10^{00}$	0	950	250-420	Lee <i>et al.</i> , 1982 <sup>E</sup>
		$3,79 \times 10^{13}$	0	1133	230-420	Atkinson <i>et al.</i> , 2007 <sup>R</sup>
R <sub>25</sub>	$\text{OH} + \text{IO} \rightarrow \text{I} + \text{HO}_2$	$8,50 \times 10^{-01}$	0	0	243-298	Burrows <i>et al.</i> , 1984 <sup>E</sup>
		$2,05 \times 10^{11}$	0,30	-1441	500-2500	Zhu <i>et al.</i> , 2002 <sup>E</sup>
		$1,14 \times 10^{13}$	0	0	298	Atkinson <i>et al.</i> , 2007 <sup>R</sup>
R <sub>27</sub>	$\text{IO} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{I}$	$1,81 \times 10^{13}$	0	0	298	Atkinson <i>et al.</i> , 1997 <sup>R</sup>
		$9,04 \times 10^{13}$	0	0	298	Payne <i>et al.</i> , 1998 <sup>E</sup>
		$8,13 \times 10^{13}$	0	0	296	Canosa-Mas <i>et al.</i> , 1999 <sup>E</sup>
R <sub>27</sub>	$\text{I} + \text{O}_2 \rightarrow \text{IO} + \text{O}$	$8,77 \times 10^{14}$	0	55000	200-500	Baulch <i>et al.</i> , 1981 <sup>R</sup>
R <sub>27</sub>	$\text{IO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HOI}$	$6,21 \times 10^{13}$	0	0	298	Maguin <i>et al.</i> , 1992 <sup>E</sup>
		$1,32 \times 10^{13}$	0	-795	273-353	Knight <i>et al.</i> , 2001 <sup>E</sup>
		$5,42 \times 10^{12}$	0	-1351	270-380	Atkinson <i>et al.</i> , 2001 <sup>R</sup>
R <sub>28</sub>	$\text{I}_2 + \text{O} \rightarrow \text{I} + \text{IO}$	$8,43 \times 10^{13}$	0	0	295	Laszlo <i>et al.</i> , 1995 <sup>E</sup>
		$7,23 \times 10^{13}$	0	0	298	Tuccherie <i>et al.</i> , 2005 <sup>E</sup>

**Tableau IV.23 :** Constantes de vitesse de dix réactions du mécanisme de référence compilées dans la base de données de la NIST. Les informations en rouge correspondent aux données utilisées dans le mécanisme de référence.

#### IV.2.2.2.3 Ajustement du mécanisme cinétique

Globalement, la comparaison calculs/résultats expérimentaux montre clairement que la cinétique de production de HI prédite par le mécanisme de référence en condition hydrogène est trop lente pour reproduire les observations expérimentales (Tableau IV.16). Au vu de l'analyse des chemins réactionnels en condition hydrogène et afin d'augmenter la proportion de HI calculée en sortie de banc, il est possible soit d'augmenter la consommation de  $\text{I}_2$  via la réaction R<sub>22</sub> ( $\text{H} + \text{I}_2 = \text{HI} + \text{I}$ ), soit d'augmenter la consommation du radical I par la réaction R<sub>19</sub> ( $\text{H} + \text{I} + \text{M} = \text{HI} + \text{M}$ ), tout en restant dans les domaines d'incertitude des constantes de vitesse des réactions considérées. Pour éviter que les modifications du mécanisme de référence n'induisent un défaut important de  $\text{I}_2$  sous gaz porteur argon/vapeur d'eau (essais 1 et 3), nous avons choisi d'ajuster uniquement la constante de vitesse de la réaction R<sub>19</sub> ( $\text{H} + \text{I} + \text{M} = \text{HI} + \text{M}$ ) pour augmenter la proportion de HI formée en sortie de banc.

Sous vapeur d'eau, un bon accord entre les calculs issus du mécanisme de référence et les résultats expérimentaux des essais 1 et 3 est observé (voir Tableau IV.16), avec néanmoins un léger excès de HI prédit par le modèle cinétique. Il semblerait donc que le système {I,O,H} soit suffisamment réactif sous vapeur d'eau pour reproduire de manière satisfaisante les observations expérimentales. Nous avons quand même souhaité vérifier l'influence de l'incertitude des constantes de vitesse sur la prédiction des proportions de  $\text{I}_2$  et de HI sous

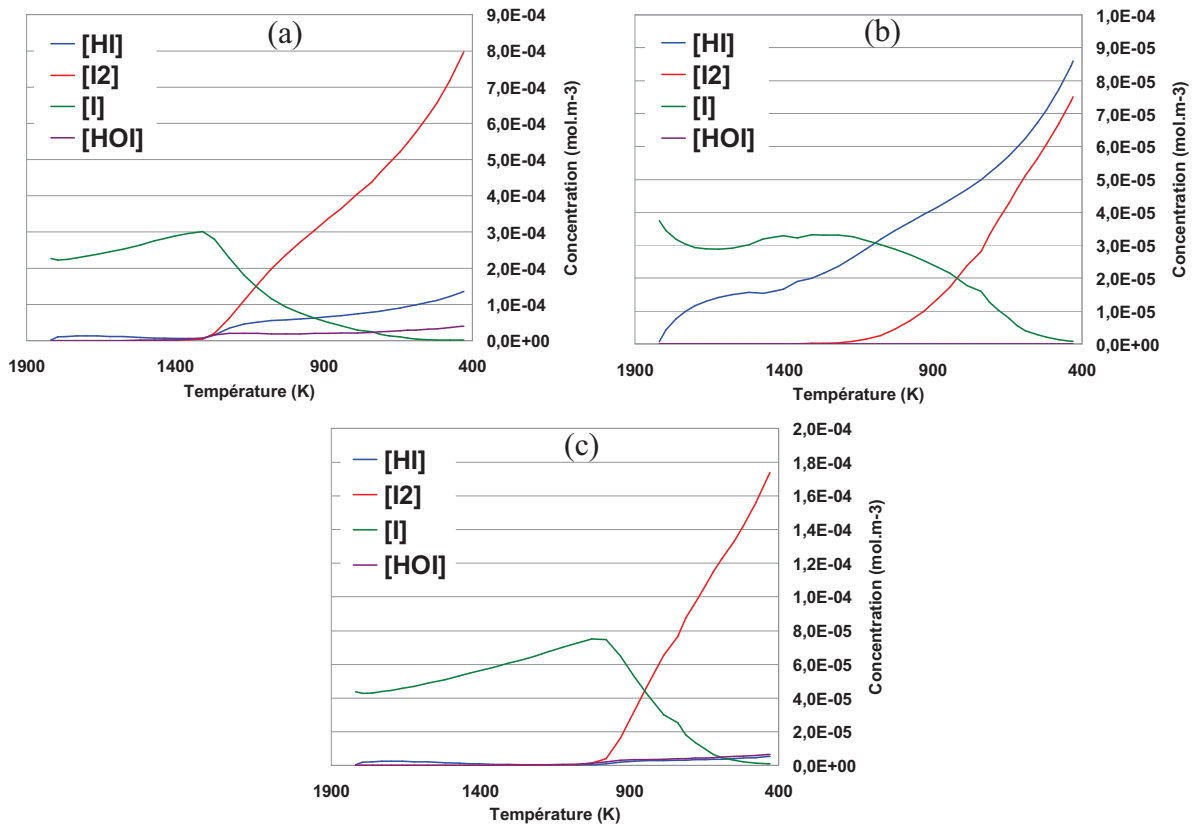
vapeur d'eau, et ceci sur les six réactions prépondérantes identifiées lors de l'analyse des chemins réactionnels.

Trois de ces réactions ( $R_{21}$ ,  $R_{32}$  et  $R_{37}$ ) font intervenir les espèces oxygénés. Afin de réduire la proportion de HI calculée tout en évitant de se retrouver avec un excès de  $I_2$  en conditions hydrogène, le choix a été fait de réduire la cinétique de consommation de  $I_2$  et de formation de HI en ajustant les constantes de vitesse de ces trois réactions. En effet la réaction  $R_{37}$  ( $I + HOI = I_2 + OH$ ) participe à la formation de  $I_2$  tandis que les réactions  $R_{21}$  ( $HI + OH = I + H_2O$ ), et  $R_{32}$  ( $H + HOI = HI + OH$ ) favorisent la production de HI. Cependant les calculs montrent que l'influence de ces réactions prépondérantes faisant intervenir les espèces oxygénés n'est pas significative (dans la marge d'incertitude considérée pour les constantes de vitesse) indiquant que la réaction principale conduisant à la formation de  $I_2$  sous vapeur d'eau est bien la réaction  $R_{23}$  ( $I + I + M = I_2 + M$ ).

Afin d'optimiser le mécanisme cinétique, nous avons donc entrepris d'ajuster dans leur marge d'incertitude, les constantes de vitesse des 7 réactions prépondérantes identifiées lors de l'analyse des chemins réactionnels sous hydrogène et sous vapeur d'eau. Ainsi, les facteurs pré-exponentiels des constantes de vitesse des réactions  $R_{18}$  ( $HI + H = H_2 + I$ ) et  $R_{19}$  ( $H + I + M = HI + M$ ) ont été multipliés par 5 respectivement pour accélérer la consommation de HI sous vapeur d'eau et sa formation sous hydrogène. De la même façon, le facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse de la réaction  $R_{23}$  ( $I + I + M = I_2 + M$ ) a été multiplié par 5 pour accélérer la formation de  $I_2$  sous vapeur d'eau. Enfin les facteurs pré-exponentiels des constantes de vitesse des réactions  $R_{21}$  ( $HI + OH = I + H_2O$ ),  $R_{22}$  ( $H + I_2 = HI + I$ ),  $R_{32}$  ( $H + HOI = HI + OH$ ) et  $R_{37}$  ( $I + HOI = I_2 + OH$ ) ont été divisés par 5 pour réduire la consommation de  $I_2$  et la formation de HI sous vapeur d'eau.

Les profils de concentration des espèces iodées  $I_2$ , HI, I et HOI en fonction de la température et modélisés à l'aide du mécanisme optimisé sont présentés sur la Figure IV.18. Les résultats montrent que les espèces chimiques  $I_2$ , HI et I restent les composés iodés majoritairement présents dans le milieu réactionnel le long du gradient de température.

Les proportions de HOI et de I prédites dans les conditions de l'essai 3 en sortie de banc restent largement inférieures à celles de HI et  $I_2$ , mais doivent être considérées (Figure IV.18 (c)). Comme indiqué dans la section IV.2.2.2.2.2, l'analyse des chemins réactionnels sous vapeur d'eau montre que la consommation de ces deux espèces par les réactions  $R_{37}$  ( $I + HOI = I_2 + OH$ ) et  $R_{23}$  ( $I + I + M = I_2 + M$ ) est favorisée pour former  $I_2$  à basse température (Figure IV.17, température 710 K).



**Figure IV.18 :** Profils de concentration de HI, I<sub>2</sub>, I, HOI en fonction de la température, modélisés avec le mécanisme cinétique optimisé dans les conditions des essais 1 (a), 2 (b) et 3 (c).

Une comparaison des prédictions du mécanisme cinétique optimisé avec les proportions de I<sub>2</sub> et HI mesurées en sortie du banc GAEC (en prenant à nouveau en compte les deux hypothèses sur la nature des dépôts formés sur la bride de sortie) est reportée dans le Tableau IV.24. Des proportions de 15%, 53% et 3 % de HI en sortie de banc sont prédites par le mécanisme cinétique optimisé respectivement pour les essais 1, 2 et 3. Ces résultats sont cohérents avec les mesures vapeur d'eau tant pour la prédiction des quantités de I<sub>2</sub> que de HI, ce qui confirme que le mécanisme est suffisamment réactif pour prédire les observations expérimentales dans ces conditions de gaz porteur. Cependant, un écart important demeure pour l'essai 2 sous hydrogène où le modèle prédit 53% de HI en sortie de banc alors que les analyses ont abouti à une teneur en HI égale à 85,9%. La même constatation peut être faite en ce qui concerne le diiode pour lequel le modèle prédit une quantité environ 3 fois supérieure aux résultats expérimentaux.

Composition de la phase gaz	Essai 1		Essai 2		Essai 3	
	I <sub>2</sub> (%)	HI (%)	I <sub>2</sub> (%)	HI (%)	I <sub>2</sub> (%)	HI (%)
Mesures en sortie de banc	90,9 +/-3%	9,1 +/- 30%	14,1 +/-6%	85,9 +/- 1%	96,2 +/-0,5%	3,8 +/- 18%
Hypothèse dépôt I <sub>2</sub>	93,9	6,1	44,7	55,3	96,9	3,1
Hypothèse dépôt HI	61	39	9	90,9	78,8	21,2
Equilibre thermodynamique	100	0	0	100	100	0
Mécanisme de référence	89	11	82,5	17,5	95,7	4,3
Mécanisme optimisé	85	15	47	53	97	3

**Tableau IV.24 :** Comparaison expérience/modélisation de la spéciation de l'iode en sortie de banc pour les trois essais réalisés. **Essai 1 :** débit I élémentaire  $2.4 \cdot 10^{-8}$  mol/s , gaz porteur Ar/H<sub>2</sub>O 50/50; **Essai 2 :** débit I élémentaire  $4.0 \cdot 10^{-9}$  mol/s, gaz porteur Ar/H<sub>2</sub> 2.7/97.3 ; **Essai 3 :** débit I élémentaire  $4.7 \cdot 10^{-9}$  mol/s gaz porteur Ar/H<sub>2</sub>O 50/50.

Le mécanisme optimisé donne donc des résultats toujours en accord avec les mesures sous vapeur d'eau, mais reste encore déficient pour rendre compte de l'essai sous hydrogène, et cela sans considérer d'hypothèse sur la formation des dépôts observés sur la bride de sortie du banc GAEC :

- ainsi, si on considère comme hypothèse que les dépôts qui se sont formés sur la bride de sortie ont pour principale origine HI, aucun accord expérience-modélisation significatif n'est obtenu. En effet, dans cette hypothèse, le modèle prédit 15 % de HI pour 39% mesuré pour l'essai 1, 53% de HI pour 90,9% mesuré pour l'essai 2, et enfin 3% de HI pour 21,2% mesuré pour l'essai 3 ;
- dans le cas de l'hypothèse qui revient à considérer que seul I<sub>2</sub> est à l'origine de la formation de ces dépôts, on obtient alors un accord très satisfaisant entre les prédictions obtenues avec le mécanisme cinétique optimisé et les observations expérimentales. Cet accord est satisfaisant aussi bien pour les essais 1 et 3 sous vapeur d'eau (15% contre 6,1% et 3% contre 3,1% de HI respectivement pour les essais 1 et 3), que pour l'essai 2 sous hydrogène (53% contre 55,3 % de HI pour l'essai 2).

L'hypothèse que le diiode soit à l'origine de la formation des dépôts sur la bride de sortie du banc GAEC semblerait donc être la plus probable pour expliquer les écarts entre les prédictions du mécanisme cinétique optimisé et les analyses expérimentales. La prise en compte de cette hypothèse permet ainsi d'obtenir un accord expérience-modélisation satisfaisant pour les trois essais réalisés.

Notons que cet ajustement constitue une première étape dans l'optimisation du mécanisme cinétique de référence et que tous les paramètres pouvant influencer ce mécanisme n'ont pu être étudiés (par exemple l'influence que peut potentiellement avoir le gaz porteur en conditions hydrogène). Le facteur d'incertitude de chacune des réactions considérées devra être également affiné par la suite selon les résultats d'essais complémentaires. Des propositions concernant ces essais complémentaires sont données dans la section suivante.

#### IV.2.2.2.4 Essais complémentaires envisageables

Seules des conditions extrêmes de composition du mélange de gaz porteur (100% $H_2O$  ou 100%  $H_2$ ) ont pu être étudiées dans le cadre de ce travail. L'investigation sur la nature des dépôts sur la bride de sortie n'ayant pas pu être réalisée à ce jour, nous avons dû émettre trois hypothèses sur son origine :

- la formation du dépôt a pour origine uniquement  $I_2$  : dans ce cas, une partie du diiode gazeux est consommée pour former ce dépôt et la teneur expérimentale de  $I_2$  en sortie de banc est minorée ;
- la formation du dépôt a pour origine uniquement HI : dans ce cas, une partie de l'iodure d'hydrogène gazeux est consommée pour former ce dépôt et la teneur expérimentale de HI en sortie de banc est minorée ;
- la dernière hypothèse revient à considérer que des deux espèces iodées HI et  $I_2$  contribuent de façon identique à la formation du dépôt : cette hypothèse correspond aux mesures expérimentales sans correction.

Afin de rendre compte des résultats expérimentaux, le mécanisme cinétique détaillé développé à partir des analyses de structure de flamme (chapitre 3) a été optimisé en considérant les incertitudes sur les principales réactions gérant les deux espèces HI et  $I_2$ . Dans une première approche, un facteur cinq, représentatif de ces incertitudes, a été appliqué pour ajuster les constantes de vitesse de ces réactions prépondérantes. Le mécanisme ainsi optimisé, nous a finalement permis d'obtenir des prédictions en accord avec les observations expérimentales dans l'hypothèse que le diiode soit l'espèce iodée à l'origine des dépôts observés sur la bride de sortie du banc GAEC.

Cependant, des essais complémentaires sont nécessaires pour affiner l'optimisation du mécanisme développé dans le cadre de ce travail. Les orientations qui pourraient être retenues pour ces analyses supplémentaires portent sur les points suivants :

- injecter  $I_2$  avec uniquement l'argon comme gaz porteur ; cet essai permettrait de vérifier si dans ces conditions a priori non réactives, un dépôt se forme sur la bride de sortie dans des quantités comparables à celles observées pour les trois essais réalisés ;
- analyser les dépôts formés afin de mieux comprendre leur formation et surtout de définir la ou les espèces chimiques (iodées) qui en sont à l'origine ;
- injecter  $I_2$  avec un mélange de gaz porteur  $H_2/Ar$  présentant une proportion en dihydrogène plus faible que celle utilisée dans l'essai 2 ; cette configuration permettrait d'étudier l'effet de la teneur en hydrogène comme cela a été fait avec  $H_2O$  lors des essais 1 et 3 ;
- moduler la composition du gaz porteur  $Ar/H_2/H_2O$  ; cette configuration intermédiaire entre les deux conditions opératoires réalisées jusqu'à présent (gaz porteur constitué d'un mélange  $Ar/H_2$  ou  $Ar/H_2O$ ) permettrait d'élargir les conditions de validité du mécanisme ;

- ajuster le profil de température du banc afin de modifier le temps de séjour moyen dans le réacteur ; cette approche permettrait d'évaluer l'effet de ce paramètre important sur la spéciation de l'iode, mais également de vérifier dans quelles conditions l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique est envisageable.

### **IV.2.3 Conclusions**

Plusieurs essais sur le banc GAEC ont été réalisés pour étudier la réactivité de l'iode dans des conditions représentatives d'une situation accidentelle grave sur un REP. L'objectif de ces essais était de déterminer la spéciation de l'iode en fonction de la température et du type de gaz porteur mis en œuvre, hydrogène ou vapeur d'eau. Les résultats expérimentaux des trois essais réalisés montrent que l'iode moléculaire se forme principalement sous vapeur d'eau, alors que l'iodure d'hydrogène est formé majoritairement sous hydrogène. La production de ces deux espèces n'est pas exclusive, c'est-à-dire que d'autres espèces iodées peuvent se former mais dans des proportions plus faibles. Aucune phase particulière de type aérosol ou condensée n'est formée par le système {I,O,H} dans nos conditions expérimentales. Cependant des dépôts iodés importants, malheureusement non caractérisés à ce jour, ont été observés sur la bride de sortie de la ligne principale et ceci quelles que soient les conditions opératoires utilisées.

Les calculs SOPHAEROS à l'équilibre thermodynamique montrent que les espèces chimiques iodées HI et I<sub>2</sub> se forment de manière exclusive respectivement en conditions d'hydrogène et de vapeur d'eau. Ces prédictions, en désaccord avec les mesures expérimentales effectuées lors des trois essais, montrent que le système {I,O,H} n'est pas à l'équilibre thermodynamique dans nos conditions de température, pression, et de compositions de mélange réactif injecté.

Les calculs réalisés hors équilibre thermodynamique avec le mécanisme développé en condition de flamme, indiquent que les quantités de HI et de I<sub>2</sub> formées ne sont pas négligeables, que ce soit sous vapeur d'eau ou sous hydrogène. Ces résultats qualitatifs sont cohérents avec les observations expérimentales. Cependant, le mécanisme, bien qu'en accord satisfaisant en vapeur d'eau, sous-estime fortement la proportion de HI formé sous hydrogène, et la surestime légèrement sous vapeur d'eau.

L'analyse des voies réactionnelles en fonction de la température et selon les conditions opératoires relatives aux trois essais a permis de mettre en évidence 7 réactions prépondérantes (sur les 37 réactions élémentaires réversibles qui constituent le mécanisme) dans la production et la consommation des deux espèces iodées les plus importantes, HI et I<sub>2</sub>. Afin d'optimiser notre mécanisme, nous avons ajusté les constantes de vitesse de ces sept réactions en considérant les domaines d'incertitude spécifiées par les auteurs. L'objectif était d'ajuster les constantes de vitesse de ces réactions afin de favoriser la formation de HI sous hydrogène sans trop la modifier sous vapeur d'eau. Les calculs effectués après la modification des constantes de ces sept réactions donnent des résultats en accord avec les résultats expérimentaux, notamment lorsqu'on considère que l'iode moléculaire est à l'origine de la formation des dépôts. Notons également que les modifications apportées au mécanisme ne

modifient en rien l'aptitude du mécanisme à reproduire les résultats expérimentaux obtenus en condition de flamme.

Des essais et tests supplémentaires pourraient cependant permettre d'affiner les prédictions du mécanisme cinétique notamment au niveau des facteurs correctifs appliqués aux réactions importantes dans la chimie de  $I_2$  et HI, tout en élargissant son domaine de validité. De la même manière, ces essais supplémentaires pourraient permettre de mieux caractériser la nature des dépôts observés sur la bride de sortie, d'étudier l'effet du gaz porteur en modulant sa composition Ar/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, et enfin d'évaluer le paramètre température ainsi que celui du temps de séjour sur la chimie de l'iode et l'équilibre thermodynamique du système {I,O,H}.

Globalement, les résultats obtenus dans le cadre de ce travail, et plus particulièrement l'aptitude du mécanisme cinétique à reproduire correctement les résultats expérimentaux, montrent que la version actuelle du mécanisme constitue une très bonne base pour modéliser la réactivité du système {I,O,H} dans des conditions représentatives d'un accident grave dans le circuit primaire d'un REP.



## Bibliographie

**Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A., Rossi M.J., Troe J. (1997)**, J. Phys. Chem. Ref. Data 26, p 521 – 1011 : “Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry”

**Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Kerr J.A., Rossi M.J., Troe J. (2001)**, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, p 1 – 56: “Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry”

**Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. (2007)**, Atmos. Chem. Phys. 7, p 981 – 1191 : “Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III - gas phase reactions of inorganic halogens”

**Baulch D.L., Duxbury J., Grant S.J., Montague D.C. (1981)**, J. Phys. Chem. Ref. Data. 10: “Evaluated kinetic data for high temperature reactions. Volume 4 Homogeneous gas phase reactions of halogen- and cyanide- containing species”

**Blake J.A., Burns G. (1971)**, J. Chem. Phys. 54: “Kinetics of iodine atom recombination between 300 and 1164°K”

**Bosland L., Funke F., Langrock G., Girault N. (2011)**, Nuclear Engineering and Design 241, p 4026– 4044: “PARIS project: Radiolytic oxidation of molecular iodine in containment during a nuclear reactor severe accident: Part 2. Formation and destruction of iodine oxides compounds under irradiation – Experimental results modelling”

**Burrows J.P., Wallington T.J., Wayne R.P. (1984)**, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 80, p 957 – 971: “Kinetics of the reaction of OH with ClO”

**Campbell E.S., Fristrom R.M. (1958)**, Chem. Rev. 58: “Reaction kinetics, thermodynamics, and transport in the hydrogen-bromine system. A survey of properties for flame studies”

**Canneaux S., Xerri B., Louis F., Cantrel L. (2010)**, J. Phys. Chem. A 2010, 114, 9270–9288 : “Theoretical Study of the Gas-Phase Reactions of Iodine Atoms ( $^2P_{3/2}$ ) with H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HI, and OH”

**Canosa-Mas C.E., Flugge M.L., Shah D., Vipond A., Wayne R.P. (1999)**, J. Atmos. Chem. 34, p 153 – 162: “Kinetics of the Reactions of IO with HO<sub>2</sub> and O( $^3P$ )”

**Cantrel L., Cousin F. (2007)**, Note technique DPAM/SEMIC-2007-076: “First Test Matrix of the CHIP Program”

**Cantrel L. (2008)**, NT DPAM/SEMIC/2008-114: “Choice of elements and priority of studies in the CHIP experimental programme”

**Chang H.W., Burns G. (1975)**, J. Chem. Phys 62, p 2426 - 2428: “Recombination of iodine atoms by flash photolysis over a wide temperature range. VI. I<sub>2</sub> in HCl, DCl, HBr, and SO<sub>2</sub>”

**Cousin F. (2006)**, NT SEMIC-2006-379: “ASTEC V1.3 SOPHAEROS module: Theoretical manual rev.1”

**Cousin F., Dieschbourg K., Jacq F. (2008)**, Nuclear Engineering and Design 238: 2430-2438: “New Capabilities of Simulating Fission Product Transport in Circuits with ASTEC/SOPHAEROS V.1.3”

**van Dorsselaere J.-P., Allelein H.-J. (2004)**, Proc. EUROSAFE Forum, Berlin, Germany: “ASTEC and SARNET, Integrating Severe Accident Research In Europe”

**Girault N., Dickinson S., Funke F., Auvinen A., Herranz L., Krausmann E. (2006)**, Nuclear Engineering and Design 236(12), 1293-1308: “Iodine behaviour under LWR accident conditions: Lessons learnt from analyses of the first two Phebus FP tests”

**Hammaecher C., Canneaux S., Louis F., Cantrel L. (2011)**, J. Phys. Chem. A 2011, 115, 6664–6674 : “A Theoretical Study of the H-Abstraction Reactions from HOI by Moist Air Radiolytic Products (H, OH, and O ( $^3P$ )) and Iodine Atoms ( $^2P_{3/2}$ )”

**Ip J.K.K., Burns G. (1972)**, J. Chem. Phys: “Recombination of iodine atoms by flash photolysis over a wide temperature range. II. I<sub>2</sub> in He, Ar, Xe, N<sub>2</sub>, CO”

**Jenkin M.E., Cox R.A., Mellouki A., Le Bras G., Poulet G. (1990)**, J. Phys. Chem 94, p 2927 – 2934 : “Kinetics of the reaction of iodine atoms with HO<sub>2</sub> radicals”

**Kaye M H., (2004)**, IRSN Internal Report : “ASTEC/SOPHAEROS database validation, Part 2 : Iodine Species”

**Kissane M. P., Drosik I. (2006)**, Nuclear Engineering and Design, vol. 236, pp. 1210-1223: “Interpretation of fission-product transport behaviour in the PHEBUS FPT-0 and FPT-1 tests”

**Knight G.P., Crowley J.N. (2001)**, Phys. Chem. Chem. Phys. 3, p 393 - 401: “The Reactions of IO with HO<sub>2</sub>, NO and CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>: Flow Tube Studies of Kinetics and Product Formation”

**Lacoue-Negre M. (2010)** : Thèse de doctorat, Université Lille 1 Sciences et Technologies : “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”

**Laszlo B., Kurylo M.J., Huie R.E. (1995)**, J. Phys. Chem. 99, p 11701 – 11707 : “Absorption cross sections, kinetics of formation, and self-reaction of the IO radical produced via the laser photolysis of N<sub>2</sub>O/I<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures”

**Lee Y-P., Howard C.J. (1982)**, J. Chem. Phys. 77: “Temperature dependence of the rate constant and the branching ratio for the reaction Cl + HO<sub>2</sub>”

**Lifshitz A., Tamburu C., Dubnikova F. (2008)**, J. Phys. Chem. A 112, p 925 – 933 : “Reactions of 1-naphthyl radicals with ethylene. Single pulse shock tube experiments, quantum chemical, transition state theory, and multiwell calculations”

**Loomis R.A., Klaassen J.J., Lindner J, Christopher P. G., Leone S. R., (1996)**, J. Chem. Phys. 106 (10), 8 March 1997: “Fourier transform infrared emission study of the mechanism and dynamics of HOI formed in the reaction of alkyl iodides with O (<sup>3</sup>P)”

**Maguin F., Laverdet G., Le Bras G., Poulet G. (1992)**, J. Phys. Chem. 96, p 1775 – 1780 : “Kinetic study of the reactions IO + HO<sub>2</sub> and IO + NO<sub>2</sub> at 298 K”

**Payne W.A., Thorn R.P., Nesbitt F.L., Stief L.J. (1998)**, J. Phys. Chem. A. 102, p 6247 – 6250: “Rate constant for the reaction of O(<sup>3</sup>P) with IO at T = 298 K”

**Sanemasa I., Kobayshi T., Pao C.Y., Digushi T. (1983)**, Bulletin of the chemical society of Japan 57 p 1352-1357: “Equilibrium solubilities of iodine vapor in water”

**Schwarz M., Hache G., von der Hardt P. (1999)**, Nuclear Engineering and Design 187, 47-69: “PHEBUS FP: A Severe Accident Research Program for Current and Advanced Light Water Reactor”

**Shum L.G.S., Benson S.W. (1983)**, *Int. J. Chem. Kinet.* 15, p 323 – 339 : “The oxidation of HI at low temperatures and the heat of formation of HO<sub>2</sub>”

**Tucceri M.E., Dillon T.J., Crowley J.N. (2005)**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, p 1657 – 1663: “A laser photolysis-resonance fluorescence study of the reactions:  $I+O_3 \rightarrow IO+O_2$ ,  $O+I_2 \rightarrow IO+I$ , and  $I+NO_2+M \rightarrow INO_2+M$  at 298 K”

**Xerri B., Canneaux S., Louis F., Trincal J., Cousin F, Badawi M., Cantrel L. (2012)**, *Comput. Theoret. Chem.* (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2012.02.024> : “Ab initio calculations and iodine transport modelling in the reactor coolant system in case of severe accident”

**Zhu R.S., Xu Z.F., Lin M.C. (2002)**, *J. Chem. Phys.* 116, p 7452 – 7460: “Ab Initio Studies of ClO<sub>x</sub> Reactions. I. Kinetics and Mechanism for the OH + ClO Reaction”

## Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce travail était le développement d'un mécanisme cinétique détaillé capable de rendre compte de la réactivité de l'iode dans le circuit primaire (CP) d'un réacteur à eau pressurisée (REP) en situation accidentelle. Ce mécanisme doit permettre d'améliorer la prédictivité des codes de calcul pour les quantités d'iode gazeux susceptibles de se retrouver dans l'enceinte de confinement en cas de brèche dans le circuit primaire.

Le développement de ce mécanisme a nécessité au préalable l'étude expérimentale du système {I,O,H} à haute température afin d'établir une base de données représentative. Pour cela un dispositif expérimental permettant de générer des données cinétiques sur le système {I,O,H} par la technique de flamme plate de prémélange a été mis en place.

Quatre flammes d'hydrogène,ensemencées en iode (sous forme d'iodure d'hydrogène HI) et vapeur d'eau ont été stabilisées, afin de reproduire les conditions de température et de réactivité chimique d'une situation accidentelle typique. Le pourcentage volumique de HI dans les prémélanges gazeux est de 2,2-2,85%, celui de O<sub>2</sub> de 15% et le rapport [H<sub>2</sub>O]/[H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>] est de 0-25%. Le facteur de richesse est 0,5 et la pression de stabilisation de ces flammes est de 60 Torr. Notons que pour des nécessités expérimentales, les valeurs retenues pour deux de ces paramètres dans les flammes étudiées [%HI proche de 3% et facteur de richesse égal à 0,5], ont été adaptées par rapport à celles rencontrées en situation accidentelle dans un REP [%HI compris entre 0,2 et 2% et facteur de richesse compris entre 1 et 2].

Compte tenu de l'agressivité du milieu réactionnel étudié, les techniques d'analyse optiques se sont révélées les mieux adaptées pour caractériser les flammes étudiées. La détermination du profil des espèces stables (HI et H<sub>2</sub>O) a été menée par Infra Rouge à Transformée de Fourier et celle du radical OH par Fluorescence Induite par Laser. Ces deux techniques étant relatives, les mesures réalisées par IRTF ont été calibrées à l'aide de

mélanges étalons et les mesures par FIL ont été calibrées par absorption laser. La température dans le milieu réactionnel a également été mesurée par FIL et à l'aide d'un thermocouple.

D'importants problèmes de tenue des matériaux (dus à la corrosion et à la formation de dépôts) ont été rencontrés. Une optimisation du dispositif ainsi qu'une maintenance relativement lourde du système ont donc été nécessaires tout au long de ce travail.

Seules deux des quatre flammes stabilisées ont pu être caractérisées. La première est une flamme d'hydrogène nonensemencée ( $H_2/O_2/Ar$ ) et la seconde est une flamme d'hydrogène ensemencée avec 2,85% de HI ( $H_2/2,85\%HI/O_2/Ar$ ). Les profils d'évolution des fractions molaires des trois espèces chimiques HI,  $H_2O$  et OH ainsi que de la température dans ces deux flammes ont été mesurés expérimentalement. Malheureusement le délai important pour l'approvisionnement en iodure d'hydrogène anhydre pur (délai de deux années, insoupçonné en début de projet), ne nous a pas permis de caractériser les deux autres flammes stabilisées ni de développer la mesure du radical IO par FIL comme initialement prévu. L'étude bibliographique réalisée dans le cadre de ce travail sur les données spectroscopiques de IO pourra servir de base pour le développement d'une méthode pour sa mesure par FIL en conditions de flamme.

L'analyse expérimentale des flammes a été complétée par un travail de modélisation qui a permis de développer un mécanisme cinétique détaillé du système {I,O,H}. Les données cinétiques sur l'iode dans les conditions proches de nos conditions expérimentales sont rares dans la littérature. Cependant d'autres composés halogénés tels que le chlore ont fait l'objet de plusieurs études. Le modèle thermocinétique du système {I,O,H} a donc été développé à la base par analogie avec celui du chlore.

Le mécanisme cinétique détaillé mis en place est composé de 74 réactions élémentaires dont 34 pour le système {O,H} impliquant 8 espèces (*Westbrook et al., 1983*) et 40 pour le système {I, O, H} impliquant 5 espèces iodées. Concernant le système {I,O,H}, 22 constantes de vitesses ont été obtenues par des calculs de chimie quantique réalisés au  $C^3R$  (*S. Cannaux et al., 2010*). Afin de compléter cette base de données, une compilation des données de la littérature relatives aux constantes de vitesse des autres réactions impliquant l'iode a été réalisée ; 7 constantes de vitesse ont ainsi pu être actualisées. Enfin, 11 constantes de vitesse sont issues de l'analogie avec le modèle développé pour la réactivité du chlore en conditions de flammes (*Bouhria, 1994*).

La comparaison expérience-modélisation conduit à des résultats en accord avec les profils expérimentaux de  $H_2O$  et de OH. Cependant, une différence importante en terme de fraction molaire au niveau du brûleur est observée dans le cas du profil de HI, bien que son évolution soit bien reproduite. Une analyse des chemins réactionnels a permis de dégager les réactions prépondérantes pour lesquelles une meilleure estimation des constantes de vitesse permettrait d'améliorer l'accord expérience-modélisation dans le cas de HI.

Afin de compléter l'étude du système {I,O,H}, dans des conditions représentatives d'un circuit primaire en cas d'accident grave de REP, trois essais d'injection d'iode à haute température dans un réacteur ouvert à écoulement (banc GAEC) ont été réalisés. La spéciation

de l'iode en sortie de ligne (à basse température, 150°C, pour simuler les conditions d'une brèche en branche froide du CP) a été déterminée, et ceci en fonction de deux paramètres : la nature du gaz porteur (vapeur d'eau/argon ou hydrogène/argon) et la concentration en iode. Les résultats expérimentaux des trois essais montrent que l'iode moléculaire se forme principalement sous vapeur d'eau, alors que l'iodure d'hydrogène est majoritairement formé sous hydrogène. Des dépôts iodés importants, malheureusement non caractérisés à ce jour, ont été observés sur la bride de sortie de la ligne principale et ceci quelles que soient les conditions opératoires utilisées.

La simulation des essais {I,O,H} réalisés dans le banc GAEC par le module SOPHAEROS du CODE ASTEC, après implémentation du mécanisme cinétique développé en condition de flamme, nous a permis de démontrer que le système {I,O,H} n'est pas à l'équilibre thermodynamique dans nos conditions de température, de pression, et de composition du mélange réactif injecté. Cependant, bien que le modèle reproduise correctement les observations faites sous vapeur d'eau, il sous-estime fortement la proportion de HI formé sous hydrogène.

L'analyse des voies réactionnelles a permis de mettre en évidence onze réactions prépondérantes intervenant dans la production et la consommation des deux espèces iodées les plus importantes, HI et I<sub>2</sub>. Une première optimisation du modèle cinétique a consisté à modifier les constantes de vitesse de sept de ces réactions, et ceci uniquement dans leurs domaine d'incertitude. Les calculs ainsi optimisés permettent de mieux reproduire la tendance observée sous hydrogène tout en conservant un bon accord sous vapeur d'eau. En outre, si l'on considère que l'iode moléculaire est à l'origine de la formation des dépôts, un bon accord expérience-modélisation est observé à la fois pour les conditions sous vapeur d'eau et sous hydrogène. Notons également que les modifications apportées au mécanisme ne modifient en rien l'aptitude de celui-ci à reproduire les résultats expérimentaux obtenus en condition de flamme.

Globalement, les résultats obtenus dans le cadre de ce travail, et plus particulièrement l'aptitude du mécanisme cinétique développé à reproduire correctement les résultats expérimentaux (obtenus en condition de flamme et dans le réacteur GAEC), montrent que ce dernier constitue une très bonne base pour modéliser la réactivité du système {I,O,H} dans des conditions représentatives d'un accident grave dans le circuit primaire d'un REP. Des essais et tests supplémentaires pourraient cependant permettre d'affiner l'optimisation du mécanisme cinétique afin d'élargir son domaine de validité.

En condition de flamme, la caractérisation des deux flammes qui n'ont pas pu être étudiées dans le cadre de ce travail ainsi que la mesure du radical IO par FIL dans les quatre flammes stabilisées permettraient d'élargir la base de données cinétiques.

De la même manière, des essais supplémentaires dans le réacteur à écoulement GAEC s'avèrent nécessaires. Dans un premier temps, des essais destinés à mieux caractériser la nature des dépôts observés sur la bride de sortie dans le banc GAEC permettraient d'affiner l'interprétation des mesures expérimentales issues de ce banc. Dans un second temps, l'étude de la réactivité du système {I,O,H} dans cette ligne pourrait être complétée par des essais

portant sur d'autres compositions de gaz porteur (notamment des mélanges vapeur d'eau/hydrogène avec des proportions différentes). Et enfin, cette étude pourrait être élargie à d'autres paramètres que ceux étudiés dans cette première campagne expérimentale tels que l'influence de la température dans la zone d'injection ou dans la zone de prélèvement, ainsi que l'influence du temps de séjour.

Sur la base de ces données expérimentales élargies, un ajustement plus fin des facteurs correctifs appliqués aux constantes des réactions importantes dans la chimie de  $I_2$  et HI pourrait être réalisé. L'étude par chimie théorique des constantes de vitesse des réactions prépondérantes mises en évidence dans le cadre de ce travail et pour lesquelles les données spécifiques à l'iode sont inexistantes (ou ne donnent pas de résultats satisfaisants) pourrait s'avérer utile.



## **Annexe 1**

# **ETALONNAGE DES DEBITMETRES**



Bien que les débitmètres soient calibrés et étalonnés par le constructeur, des étalonnages sont réalisés au laboratoire tous les 2 à 6 mois afin de suivre les possibles dérives des appareillages susceptibles de se produire au cours du temps [Lefort, 2006], [drycal.com]. Les conditions ambiantes de température et de pression étant fluctuantes, chaque étalonnage est corrigé afin de se rapporter aux conditions normales de température et de pression (760 Torr, 273,15 K). Cette procédure permet d'effectuer une comparaison fiable des étalonnages. Deux méthodes sont employées pour étalonner les débitmètres :

- l'utilisation d'un compteur à gaz calibré (Drycal) ;
- et une méthode de détente des gaz dans un volume étalon.

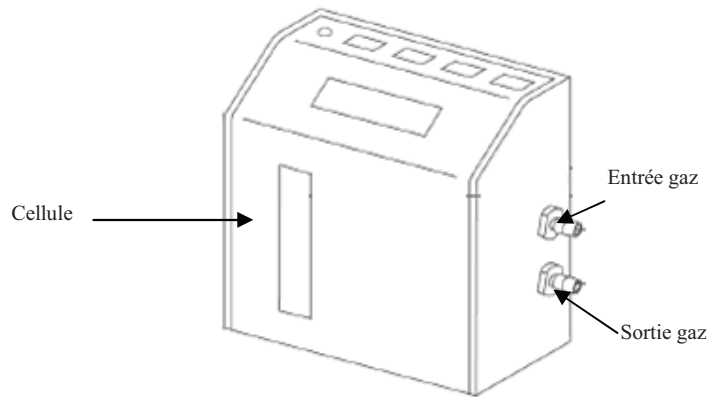
## A1.1 Méthode du compteur à gaz (Drycal)

Le Drycal (Figure A1.1) est un dispositif d'étalonnage portatif précis, rapide et très facile d'utilisation. Son principe de fonctionnement consiste à mesurer le temps nécessaire pour qu'un flotteur (en graphite) traverse une distance connue dans une cellule en verre cylindrique de volume calibré. Ce temps de passage est relié au débit volumique  $Q$  du gaz par la formule (Eq.A1.1).

$$Q = \frac{V}{t} = \pi r^2 h / t \quad \text{Eq.A1}$$

Avec :

- $Q$  : débit volumique du gaz ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ );
- $V$  : volume de la cellule ;
- $t$  : temps de déplacement ;
- $r$  : rayon de la cellule ;
- $h$  : hauteur de la cellule.



**Figure A1.1** : Le Drycal.

Bien que ce système d'étalonnage soit universel, le Drycal ne supporte que des gaz non agressifs pour la cellule (les composés corrosifs et à faible pression de vapeur saturante étant prohibés). Les débitmètres sont étalonnés dans des conditions de température  $T_{amb}$  et de pression  $P_{amb}$  ambiantes à noter le jour de l'étalonnage. Ces conditions ambiantes fluctuant au cours de l'année, les droites d'étalonnage sont corrigées en les ramenant dans les conditions normales de température  $T_n$  (273,15 K) et de pression  $P_n$  (760 Torr) NTP afin d'obtenir des mesures comparables entre elles (Eq.A1.2).

$$Q_{NTP} = Q_{amb} \cdot \left( \frac{T_n}{P_n} \right) \cdot \left( \frac{P_{amb}}{P_{amb}} \right) \quad \text{Eq.A1.2}$$

## A1.2 Méthode d'étalonnage par détente

La méthode par détente permet d'étalonner le débit de tout type de gaz à condition que la pression de vapeur saturante du gaz ne soit pas atteinte lors de la procédure. Les mesures doivent donc être effectuées dans des conditions permettant d'éviter tout risque de condensation.

### A1.2.1 Principe de la méthode

Cette méthode dite « pression, volume, température, temps » consiste à mesurer la variation de pression  $\Delta P$  d'un gaz pendant un intervalle de temps  $\Delta t$  donné en remplissant un volume connu  $V$  de référence. Le débit volumique  $Q$  du gaz à mesurer est calculé à partir de l'équation d'état des gaz parfaits (Eq.A1.3) :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{Eq.A1.3}$$

Sachant que le débit volumique  $Q$  d'un gaz quelconque représente par définition le volume gazeux débité par unité de temps, il s'écrit :

$$Q = n \cdot \frac{V_m}{t} \quad \text{Eq.A1.4}$$

Dans la relation (Eq.A1.4),  $n$  symbolise le nombre de moles de gaz et  $V_m$  le volume molaire. Dans les conditions normales de température et de pression ( $T_n = 273,15$  K et  $P_n = 760$  torr), le volume molaire du gaz s'exprime de la façon suivante :

$$V_m = R \cdot \frac{T_n}{P_n} \quad \text{Eq.A1.5}$$

En remplaçant  $n$  et  $V_m$  par leurs expressions tirées des équations Eq.A1.4 et Eq.A1.5, il vient alors :

$$P \cdot V = Q \cdot P_n \cdot \frac{T}{T_n} \cdot t \quad \text{Eq.A1.6}$$

Pendant un intervalle de temps  $dt$ , la variation de pression  $dP$  est donc :

$$V \cdot dP = Q \cdot P_n \cdot \frac{T}{T_n} \cdot dt \quad \text{Eq.A1.7}$$

En intégrant les deux membres de l'équation Eq.A1.8,

$$\int_P^{P+\Delta P} V \cdot dP = \int_t^{t+\Delta t} Q \cdot P_n \cdot \frac{T}{T_n} \cdot dt \quad \text{Eq.A1.8}$$

on obtient finalement :

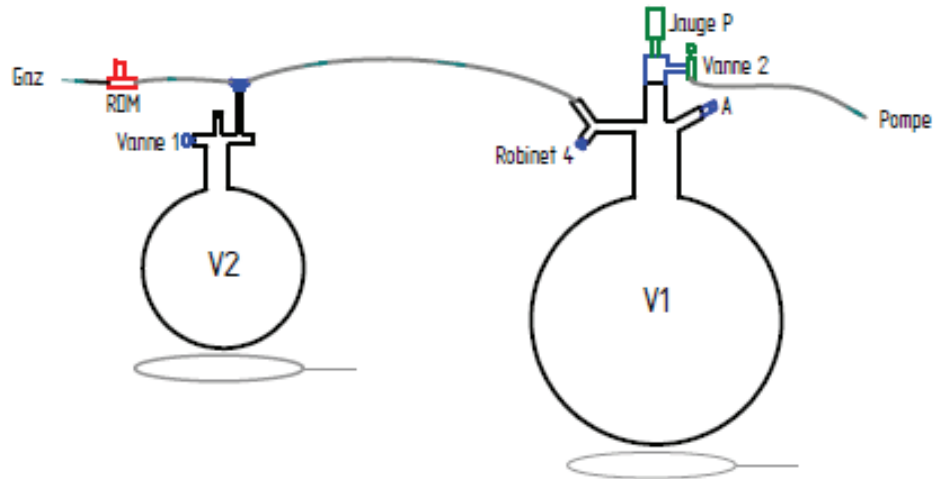
$$Q(l/h) = \left( \frac{V(l)}{T(K)} \right) \left( \frac{\Delta P(\text{Torr})}{\Delta t(s)} \right) \left( \frac{T_n(K)}{P_n(\text{Torr})} \right) \cdot 3600 \quad \text{Eq.A1.9}$$

### ***A1.2.2 Mode opératoire***

Le dispositif expérimental de mesure des débits par détente de gaz (Figure A1.2) comprend :

- un ballon de volume calibré de 1064 ml (V2) ;
- un ballon de mesure (V1) ;
- une pompe à vide ;
- et une jauge de pression.

La mesure du débit se fait en deux étapes. Le volume du ballon de mesure (V1) est d'abord étalonné à l'aide du ballon de volume calibré (V2), puis le débit du gaz est mesuré par détente du gaz à l'intérieur du ballon V1.



**Figure A1.2:** Dispositif expérimental / méthode d'étalonnage de RDM par détente de gaz.

- Avec :
- Gaz : ligne d'alimentation du dispositif en gaz (vapeur d'eau) ;
  - RDM : régulateur de débit massique du gaz ;
  - Vanne 1 : vanne d'alimentation de V2 ;
  - Vanne 2 : communication V1 et V2 avec la pompe ;
  - Robinet 4 : communication V2 - V1 ;
  - A : prise d'air de dispositif ;
  - Jauge P : jauge de pression.

### A1.2.2.1 Calibrage du volume V1

Les ballons V1 et V2 sont d'abord placés à la pression atmosphérique (notée  $P_0$ ) en ouvrant la prise d'air A et le Robinet 4. Le système est ensuite isolé de l'extérieur en fermant les Vanne 1 et 2 ainsi que la prise d'air A. Le ballon V1 est isolé de V2 en fermant le Robinet 4. Le vide est réalisé dans le ballon V1 grâce à la pompe et en ouvrant la Vanne 2. La valeur du vide limite  $P_1$  dans V1 est notée. Le volume V1 est isolé du pompage en fermant la Vanne 2. Les ballons V1 et V2 sont enfin remis en communication en ouvrant le Robinet 4. Le gaz résiduel du volume V2 se répartit alors entre les deux ballons et la pression d'équilibre finale  $P_f$  est notée. Le volume V1 se calcule alors grâce à la formule Eq.A1.10.

$$V_1 = \left( \frac{P_{atm} - P_f}{P_f - P_1} \right) \cdot V_2 \quad \text{Eq.A1.10}$$

### A1.2.2.2 Mesure du débit

La température ambiante doit être notée avant d'effectuer la mesure du débit. Le ballon de calibrage V2 est ensuite retiré du montage, le volume V1 directement connecté au débitmètre, les Robinet 4 et la vanne 2 fermés ainsi que la prise d'air A. Pour la mesure du débit, le vide est d'abord réalisé dans le volume V1 grâce à la pompe et en ouvrant la vanne 2. Dès qu'un vide satisfaisant ( $< 1$  Torr) est atteint, le ballon V1 est isolé du pompage (en fermant la vanne 2). La détente du gaz dans V1 est réalisée en mettant le débitmètre en communication avec V1 (Robinet 4 ouvert) et en le faisant débiter. La remontée de la pression

en fonction du temps est alors notée à l'aide d'un chronomètre (pendant  $\approx 30$  à 120 secondes). La courbe  $P = f(t)$  est une droite de pente  $\Delta P / \Delta t$ . Le débit est alors calculé à l'aide de l'expression Eq.A1.9 ( $V_1 = V$ ).

# Bibliographie

**Lefort. B (2006)**, Cinétique de la combustion de flammes prémélangées riches méthane/éthane/propane. Etude expérimentale et modélisation. Thèse Université Lille 1

**drycal.com**, Bios International Corporation, DryCal® DC-Lite Manual 2004  
([www.drycal.com](http://www.drycal.com))



## **Annexe 2**

# **SYNTHESE DE TRAVAUX SUR L'ANALYSE DE COMPOSES IODES PAR DES METHODES OPTIQUES**



Les principales données des travaux que nous avons répertorié dans la littérature, relatives à la mesure ou la caractérisation des espèces chimiques  $I_2$ , IO, I, et HOI sont présentées dans les paragraphes suivants. Comme indiqué dans le chapitre 2 (section II.2.1) la grande majorité de ces travaux, réalisés à des fins fondamentales, a principalement porté sur la détermination des spectres rovibroniques de ces espèces afin d'en étudier les structures. Les informations recueillies sont donc susceptibles d'être utiles pour le choix et l'ajustement des longueurs d'onde d'excitation, de collection et d'absorption de ces espèces. Elles pourraient donc servir de données base dans le cadre la mise en œuvre de protocoles de mesures de ces espèces dans notre milieu réactionnel par des méthodes optiques en perspective de ce travail.

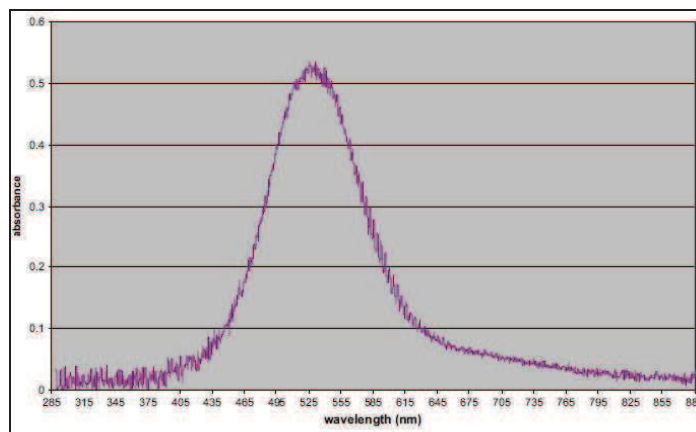
## A2.1 Mesure de $I_2$

Quatre études significatives pour ce travail de thèse ont porté sur la détection de  $I_2$  principalement par UV-Visible et par spectrométrie d'émission.

De l'iode moléculaire a également été détectée par Cecil [*Cecil et al., 2005*] par FIL lors de mesures de vitesse et de température dans un jet hypersonique d'azote. La transition électronique B-X de  $I_2$  a été excitée à 514 nm. Le signal de fluorescence a été mesuré sur la bande vibrationnelle (43,0). La limite de détection de la technique n'est pas renseignée par les auteurs.

Reinhardt [*Reinhardt et al., 2006*] a réalisé une étude spectrale de  $I_2$  en utilisant une méthode optique apparentée à la FIL. Les structures hyperfines de plusieurs transitions rovibroniques de la bande B-X ont été détaillées (550-600 nm). La limite de détection de la technique n'est pas renseignée par les auteurs.

Doizi [*Doizi et al., 2009*] dans une étude déjà citée en chapitre 2 (section II.2.1.1) a également utilisé la spectroscopie UV-Visible sur une cellule de 5 mm pour la mesure de  $I_2$  dans une gamme de longueur d'onde comprises entre 280 et 880 nm, le pic d'absorption étant proche de 530 nm. La résolution spectrale du dispositif est proche de 0,2 nm. Des quantités de l'ordre de 10 ppm ont pu être mesurées (Figure A2.1).



**Figure A2.1 :** Spectre UV-Visible de  $I_2$  en phase vapeur, [Doizi et al, 2009].

Une étude spectrale de  $I_2$  a également été réalisée par Gerstenkorn [Gerstenkorn et al., 1978] qui a établi une tabulation des raies d'absorption de  $I_2$  avec effet Doppler entre 500 et 900 nm. Une tabulation similaire des raies sans effet Doppler entre 526 et 667 nm a été établie par Kato [Kato et al., 2000]. Un modèle permettant de prédire les fréquences des transitions rovibroniques de la bande B-X de  $I_2$  dans le visible et le proche infrarouge, a été développé par Knöckel [Knöckel et al., 2004].

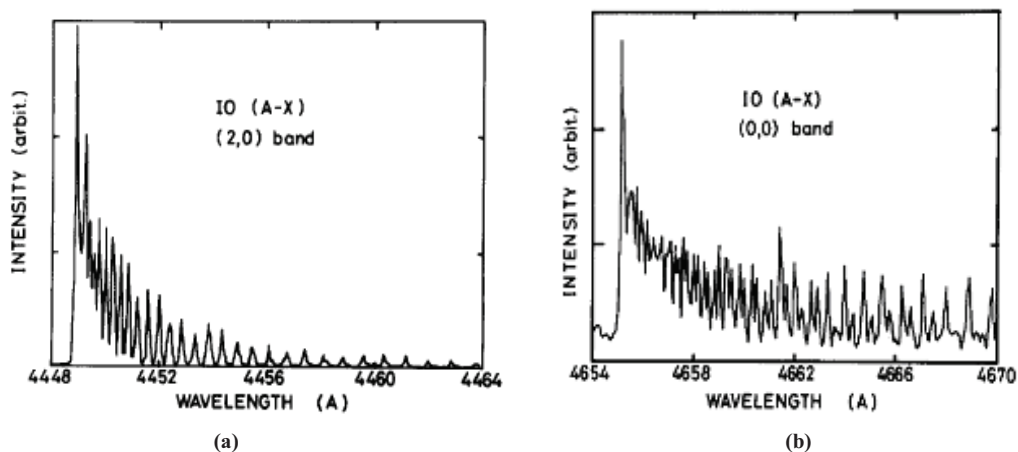
## A2.2 Mesure de IO

Dans la littérature, six études significatives ont porté sur la détection du radical IO principalement par FIL.

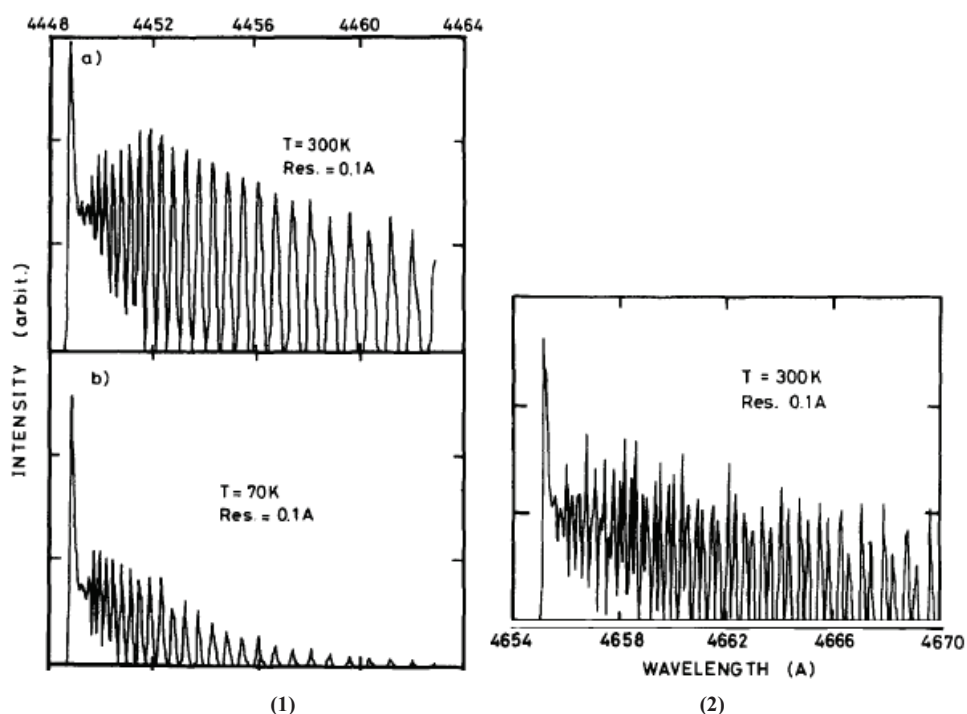
Des spectres d'absorption et d'émission de la bande A-X de IO ont été mesurés à température ambiante par Durie [Durie et al., 1958 ; 1960]. Les bandes d'absorption vibrationnelles (4,0), (3,0), (2,0), (1,0) et (2,1) et (0,0) du système A-X ont été observées respectivement à 426,98 nm, 435,56 nm, 444,88 nm, 454,92 nm, 458,62 nm et 465,52 nm. Les auteurs ont observé une différence de structure rotationnelle selon la bande vibrationnelle considérée. Ainsi, les bandes (0,0), (2,0) et (2,1) apparaissent relativement bien résolues, ce qui n'est pas le cas des bandes (3,0), (1,0) et (4,0) [Durie et al., 1958]. Les auteurs ont ensuite poursuivi cette étude en conditions flamme. En analysant des flammes d'hydrogène ensemencées en iodure de méthyle, les auteurs ont observé les mêmes phénomènes en les expliquant par la prédissociation des niveaux excités. Au vu de ces résultats, il semble que les bandes A-X (0,0) et (2,0) et (2,1) soient les mieux adaptées à la mesure de IO en conditions de flamme car elles présentent des spectres résolus malgré le fait qu'elles soient soumises au phénomène de prédissociation [Durie et al., 1960].

Des spectres de fluorescence de IO (produit par photolyse d'un mélange  $O_3$ -HI) ont été enregistrés par Inoue [Inoue et al., 1983], lors d'une l'étude de réactions d'intérêt pour la chimie atmosphérique. L'objectif était de déterminer la constante de vitesse de la réaction  $IO + NO \rightarrow I + NO_2$  en suivant la décroissance du signal de IO. Aucune limite de détection

pour la mesure de IO par FIL n'a été renseignée par les auteurs. Les spectres d'excitation des bandes vibrationnelles A-X (2,0) et A-X (0,0) obtenus à 298K et à une pression de 500 mTorr, sont présentés sur la Figure A2.2. Le niveau excité A a été peuplé à l'aide de longueurs excitatrices comprises entre 410 et 470 nm avec une énergie de 1 mJ.



**Figure A2.2 :** Spectres d'excitation (A- X) du radical IO dans le cas de deux transitions vibrationnelles (2,0) à gauche et (0,0) à droite [Inoue et al., 1983].

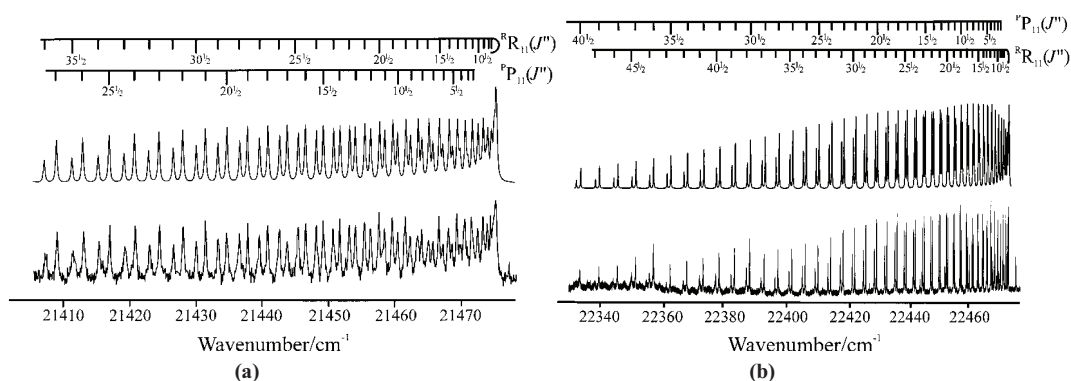


**Figure A2.3 :** Spectres d'excitation simulés de IO pour les bandes A-X(2,0) (1) et A-X(0,0) (2), [Herzberg et al., 1950].

Une comparaison des spectres d'excitation expérimentaux avec les spectres théoriques des bandes A-X (0,0) et (2,0) de IO calculés par Herzberg [Herzberg et al., 1950] a permis de mettre en évidence des manquements dans la simulation des spectres d'excitation de IO (Figure A2.3) . Ainsi, pour la transition A-X (2,0), le spectre expérimental obtenu à 298K (Figure A2.2-a) est plus proche du spectre simulé à 70 K (Figure A2.3-1-b) que de celui simulé à 300K (Figure A2.3-1-a). Cependant pour ce qui est de la transition A-X (0,0), un

accord plus satisfaisant est obtenu pour les spectres d'excitation expérimental (Figure A2.2-b) et théorique (Figure A2.3-2-a) déterminés respectivement à 298K et 300 K. Pour Inoue [Inoue *et al.*, 1983], un phénomène de pré-dissociation des niveaux excités mal reproduit par la simulation peut expliquer les différences observées entre les spectres théoriques et expérimentaux. Le phénomène semble d'ailleurs d'autant plus marqué que le niveau rotationnel considéré est élevé. Ces résultats montrent que bien que l'acquisition des spectres puisse se faire autant sur la bande A-X (0,0) que sur la bande A-X-(2,0). Cette dernière de niveau  $v$  plus élevé est beaucoup plus soumise au phénomène de prédissociation.

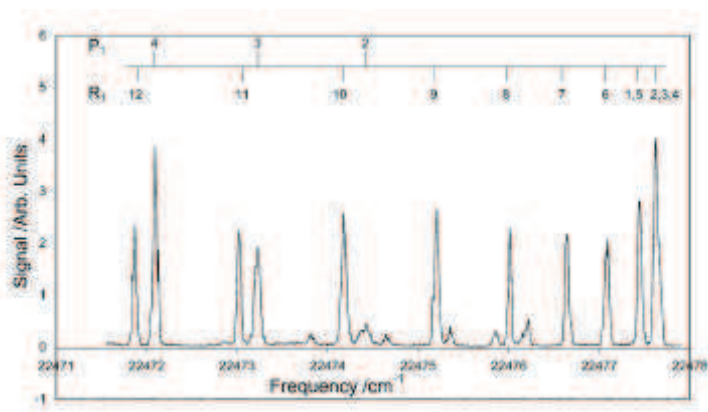
Les spectres d'absorption (Cavity Ring Down Spectroscopy, CRDS) de IO ont été enregistrés par Newman [Newman *et al.*, 1998] dans le cadre d'une problématique en chimie atmosphérique. La structure des bandes A-X ( $v'=0,2$ ,  $v''=0$ ) a été enregistrée entre 436 et 452 nm à près de 1 Torr. Des spectres ont également été simulés avec une température de 300 K et une résolution de  $0,08 \text{ cm}^{-1}$  (Figure A2.4).



**Figure A2.4:** Spectres CRDS des bandes A-X(0,0) (a) et A-X(2,0) (b) de IO ; simulés (haut) et expérimentaux (bas), [Newman *et al.*, 1998]

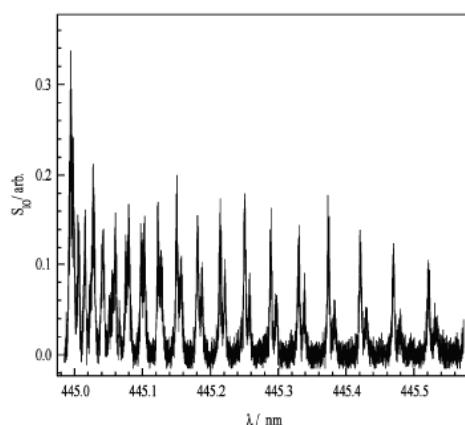
Ces résultats montrent que le spectre d'absorption de la bande A-X (2,0) est beaucoup mieux résolu que celui de la bande A-X(0,0).

Le radical IO a été mesuré par FIL par Bloss [Bloss *et al.*, 2002] lors de l'analyse de radicaux d'intérêt pour la chimie atmosphérique. L'étude a été réalisée à 298K et à une pression de quelques Torr. Les auteurs indiquent que le premier état excité (A) est fortement prédissociatif avec plusieurs bandes vibrationnelles ( $v',0$ ) qui ne présentent pas de structure résolue du fait de la très courte durée de vie de l'état excité. Cependant la durée de vie du niveau vibrationnel excité  $v'=2$  est relativement longue (jusqu'à 100 ps, en fonction du niveau rotationnel). De plus, les résultats montrent également le fait que le spectre de la bande A-X (2,0) est le mieux résolu dans les conditions expérimentales de l'étude. Un spectre d'excitation typique de la bande A-X (2,0) de IO entre  $22471$  et  $22478 \text{ cm}^{-1}$  (proche de la tête de bande) est présenté sur la Figure A2.5. Le signal de fluorescence a été mesuré en large bande entre 500 et 600 nm. Les auteurs estiment la limite de détection de leur dispositif d'analyse à près de  $4 \cdot 10^{-3}$  ppt. Aucune influence significative du quenching sur le rendement quantique de fluorescence n'a été relevée par les auteurs dans la gamme de pression de travail (de 6 torr et à la pression atmosphérique).



**Figure A2.5 :** Spectre d'excitation laser de IO dans la bande A-X(2,0) obtenu à 6 Torr et 298 K. Les raies non indiquées appartiennent à la branche Q [Bloss *et al.*, 2002].

Dillon [Dillon *et al.*, 2008] a également utilisé la FIL pour détecter le radical IO généré par photolyse dans un mélange  $\text{CF}_3\text{I}/\text{HNO}_3/\text{N}_2$  à température ambiante entre 17 et 70 Torr. Un spectre d'excitation obtenu par les auteurs dans ces conditions expérimentales est présenté sur la Figure A2.6.

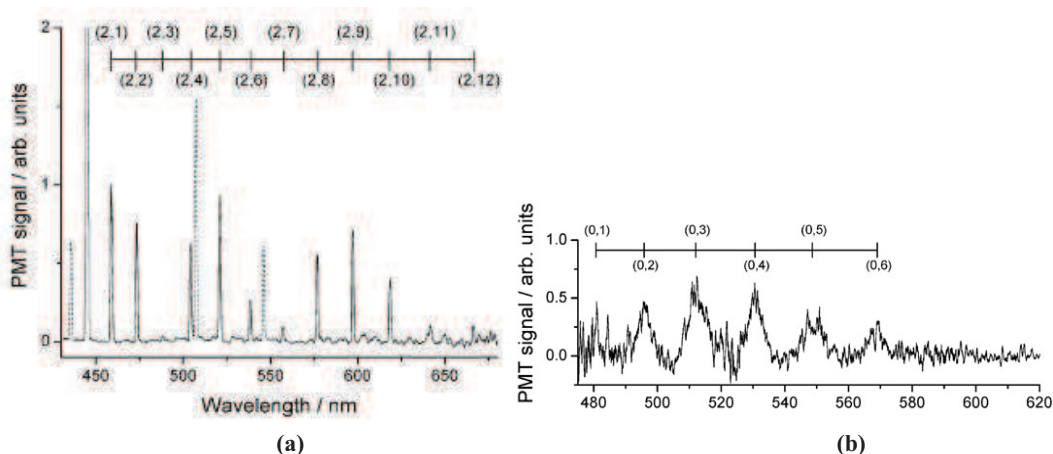


**Figure A2.6 :** Spectre d'excitation de la transition A-X (2,0) de IO obtenu à température ambiante et à 70 Torr [Dillon *et al.*, 2008].

Les mesures ont été réalisées en excitant la bande A-X (2,0) aux alentours de 445 nm. La sensibilité de détection de IO a été estimée par les auteurs à environ  $10^9$  molecule.cm<sup>-3</sup> (3,7 ppt) avec un rapport signal sur bruit proche de 1. Au vu de la sensibilité des mesures réalisées par Dillon (3,7 ppt), il apparaît envisageable de pouvoir détecter IO dans nos flammes  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{HI}/\text{O}_2/\text{Ar}$ . En effet, en modélisant ces flammes à l'aide d'une première version du mécanisme réactionnel du système {I, O, H}, nous avons estimé à environ 20 ppm les quantités maximales de IO susceptibles de se former, ordre de grandeur, largement supérieur à la limite de détection du dispositif d'analyse mis en place par Dillon.

Les spectres de fluorescence des niveaux excités A ( $v'=2$ ) et A ( $v'=0$ ) du radical IO ont également été mesurés à 296K par Gravestock [Gravestock *et al.*, 2009]. Ces mesures entrent dans le cadre de l'étude spectrale de ce radical pour des applications en chimie atmosphérique. Le radical IO est généré par photolyse de mélanges  $\text{O}/\text{CH}_3\text{I}$  et la pression dans

la cellule de mesure varie de 20 à 698 Torr. La Figure A2.7-a (trait plein) présente le spectre de fluorescence obtenu pour  $v'=2$ . La raie hors échelle correspond à la transition excitée à 444, 890 nm. Les longueurs d'onde ont été calibrées à partir de trois raies de référence de l'émission d'une lampe de mercure (traits en pointillés). La Figure A2.7-b présente le spectre de fluorescence nettement moins bien résolu obtenu pour  $v'=0$ .



**Figure A2.7 :** Spectres de fluorescence de IO obtenus à partir des états A ( $v'=2$ ) (a) et A ( $v'=0$ ) (b) avec annotation des bandes vibrationnelles ( $v'$  ;  $v''$ ) [Gravestock et al., 2009].

Les auteurs ont également évalué le taux de quenching du premier niveau électronique excité du radical IO. L'étude montre que le temps de vie de fluorescence est du même ordre de grandeur que la durée de l'impulsion laser, rendant difficile la détermination directe du taux de quenching à partir de la décroissance du signal de fluorescence. Le phénomène semble cependant moins problématique pour l'état excité A ( $v'=2$ ) dont la durée de vie de fluorescence est principalement gouvernée par la prédissociation.

Les résultats précédents montrent que les bande A-X(0,0) et A-X(2,0) sont les plus utilisées pour la mesure de IO. La bande A-X(0,0) est moins soumise au phénomène de prédissociation et son spectre est moins bien résolu que celui de la bande A-X(2,0). Travailler sur le niveau vibrationnel  $v'=2$  permettrait d'avoir une bonne résolution spectrale. De plus sonder des transitions avec des niveaux rotationnels  $J'$  relativement élevés, plus soumis aux phénomènes de prédissociation permettrait de rendre négligeable l'effet du quenching sur nos mesures. Cependant la transition excitée devra être assez intense afin d'avoir suffisamment de signal dans nos conditions expérimentales.

Une recherche bibliographique sur les constantes spectroscopiques de IO a également été effectuée. L'objectif étant de pouvoir simuler son spectre afin d'identifier la position des raies, en sélectionner une et calibrer le laser pour la sonder. Les données spectroscopiques relevées dans la littérature sont reportées dans le Tableau A2.1.

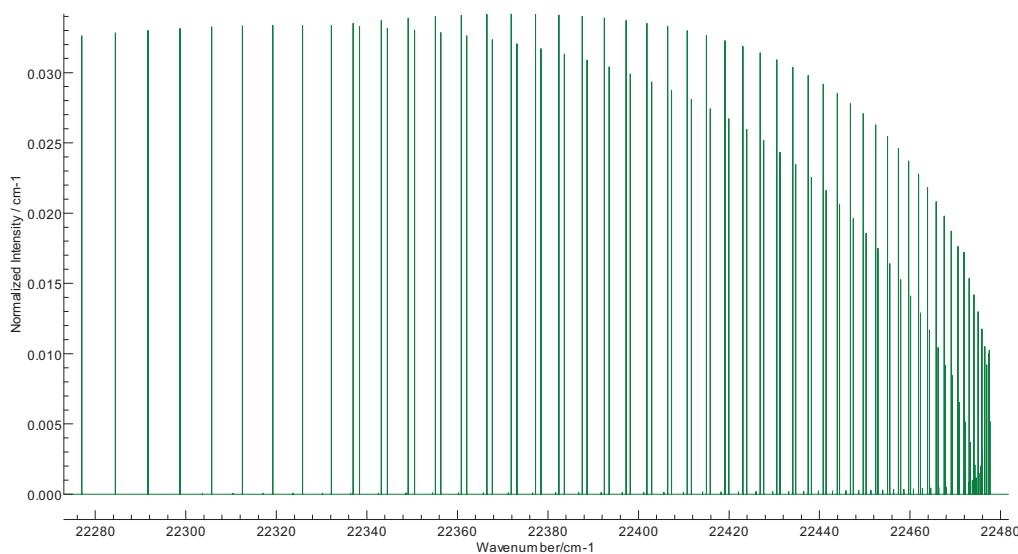


Paramètre	Valeur (cm <sup>-1</sup> )	Référence
T <sub>e</sub>	0,0000E+00	S. Roszak et al., 2000
ω <sub>e</sub>	6,8169E+02	C.E Miller et al., 2001
ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub>	4,3699E+00	P. Hassanzadeh et al., 1997
B <sub>e</sub>	3,4021E-01	P. Hassanzadeh et al., 1997
D <sub>e</sub>	3,5000E-07	P. Hassanzadeh et al., 1997
A	-2,3300E03	M. Bekooy et al., 1983
α <sub>e</sub>	2,7100E-03	P. Hassanzadeh et al., 1997
γ <sub>e</sub>	4,3360E-06	M. Bekooy et al., 1983
β <sub>e</sub>	1,2675E-08	M. Bekooy et al., 1983
γ <sub>0</sub>	-2,0200E-06	B. Ninaev et al., 2002

**Tableau A2.1 :** Données spectroscopiques sur IO.

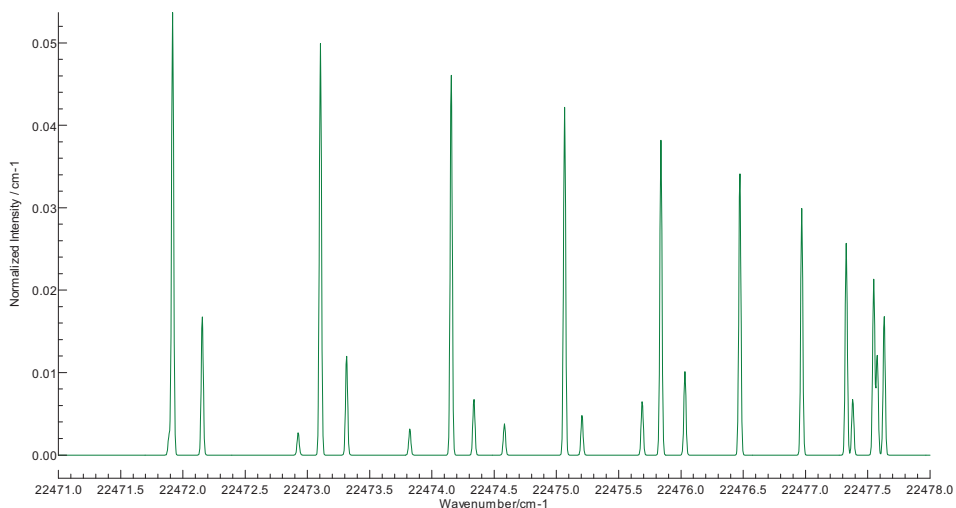
Avec T<sub>e</sub> l'énergie d'excitation, ω<sub>e</sub> la constante d'harmonicité, ω<sub>e</sub>x<sub>e</sub> la constante d'anharmonicité, B<sub>e</sub>, α<sub>e</sub>, γ<sub>e</sub> des constantes de rotation, D<sub>e</sub> et β<sub>e</sub> des constantes de distorsion, A la constante de couplage spin-orbit, γ<sub>0</sub> la constante de couplage spin-rotation.

Le spectre d'absorption simulé à l'aide du logiciel PGOPHER<sup>®</sup> [Green, 1996] pour la bande A-X(2,0) est présenté sur la Figure A2.10.



**Figure A2.10 :** Spectre d'absorption de la bande A-X(2,0) du radical IO entre 22272-22480 cm<sup>-1</sup> calculé à T=1800 K.

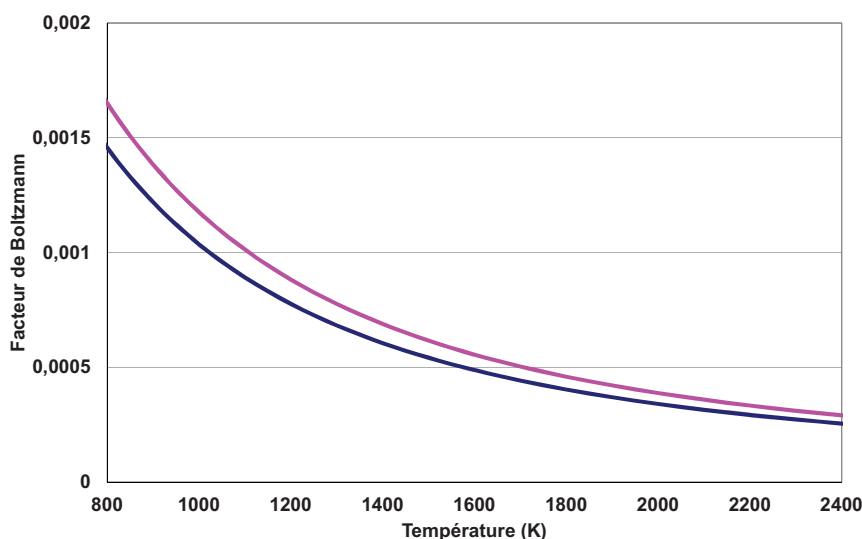
La simulation des spectres d'absorption à l'aide du logiciel PGOPHER permet de repérer la position des raies ainsi que leurs intensité relative en fonction de la température afin d'optimiser la mesure du radical IO par FIL. Cependant l'intensité des raies d'absorption sont différentes des intensités des raies d'excitation du fait des phénomènes tels que le quenching et du trapping qui influencent les mesures en émission. La reproduction pour une température de 1800 K avec un facteur de Gauss de 0,02 cm<sup>-1</sup> du spectre mesuré par Bloss [Bloss et al., 2002] est reportée sur la Figure A2.11.



**Figure A2.11 :** Spectre d'absorption de la bande A-X(2,0) du radical IO entre 22471-22478 calculé à T=1800 K.

Malgré des intensités des raies différentes la structure du spectre et la position des raies sont bien reproduites.

A titre d'exemple, l'évolution du facteur de Boltzmann pour les deux des raies isolées (A-X(2,0)R<sub>1</sub>(6) et A-X(2,0)R<sub>1</sub>(7) ) repérées sur le spectre mesurée expérimentalement par Bloss [Bloss *et al.*, 2002] (Figure A2.5) est reportée sur la Figure A2.12. On peut constater que le facteur de Boltzmann pour ces deux raies varie entre  $3.10^{-4}$  et  $17.10^{-4}$  (soit une variation de 82%). Ces raies ne peuvent donc pas être utilisées pour la mesure du radical IO par FIL. Une étude plus approfondie de ce spectre est donc nécessaire afin de sélectionner des raies dont le facteur de Boltzmann ne varie pas de manière importante avec la température.



**Figure A2.12 :** Variation du facteur de Boltzmann de la raie A-X(2,0)R<sub>1</sub>(7) (violet) et de la A-X(2,0)R<sub>2</sub>(6) (bleu) du radical OH en fonction de la température.

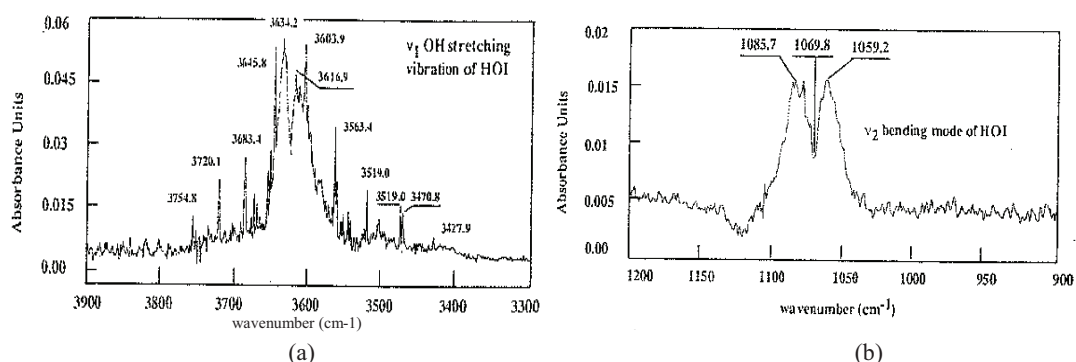
## A2.3 Mesure de I

Une seule étude significative a été répertoriée dans la littérature sur la mesure de l'iode atomique en phase gazeuse. Il s'agit des travaux de Lorenz [Lorenz *et al.*, 1979] qui a détecté l'atome I par FIL à l'état excité dans le cadre de l'étude de la vitesse de la réaction ( $\text{H} + \text{I}_2 \rightarrow \text{HI} + \text{I}^*$ ). La longueur d'onde d'excitation était calée sur la transition à 206,2 nm et le signal de fluorescence a été collecté sur la transition à 178,3 nm (transition entre les niveaux électroniques  $n=6$  et  $n=5$ ). Aucune valeur quantitative ou limite de détection sur la mesure du radical  $\text{I}^*$  n'est renseignée par les auteurs.

## A2.4 Mesure de HOI

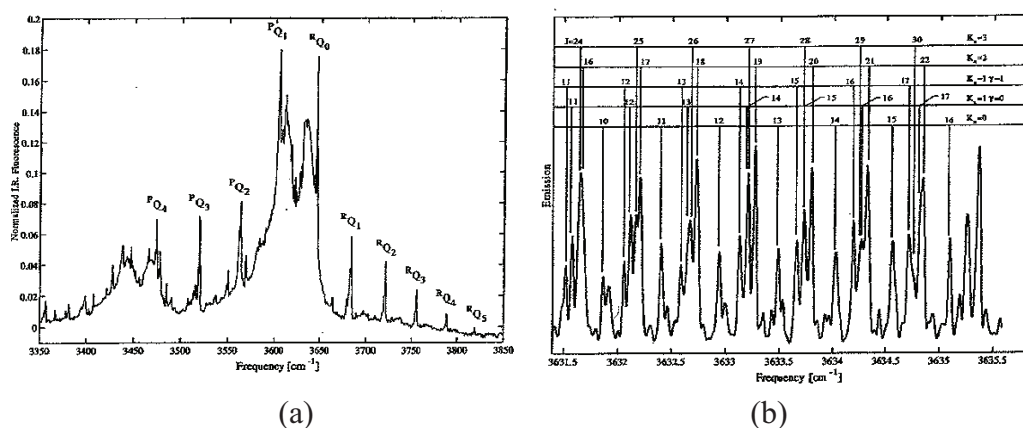
Dans la littérature, trois études significatives ont porté sur la détection de HOI principalement par IRTF.

HOI en phase gazeuse a été mesuré pour la première fois par IRTF par Barnes [Barnes *et al.*, 1992]. Deux bandes centrées sur  $3620 \text{ cm}^{-1}$  (Figure A2.8-a) et  $1070 \text{ cm}^{-1}$  (Figure A2.8-b) ont été attribuées respectivement à des modes d'élongation et de déformation impliquant la liaison OH de cette molécule. Les mesures ont été effectuées dans une cellule multi-passage avec un chemin optique de 492 m. Les spectres ont été enregistrés avec une résolution de  $1 \text{ cm}^{-1}$  à 1013 mbar et 298 K.



**Figure A2.8 :** Spectre d'absorption infrarouge de HOI centrés autour de  $3620$  et  $1070 \text{ cm}^{-1}$ , [Barnes *et al.*, 1992].

Klaassen [Klaassen *et al.*, 1996] a également étudié HOI par IRTF afin d'en déterminer le spectre IR. A titre d'exemple, la Figure A2.9 présente une partie du spectre obtenu d'une part à basse résolution ( $1 \text{ cm}^{-1}$ ) et d'autre part à haute résolution ( $0,03 \text{ cm}^{-1}$ ). La cellule gaz couplée à l'IRTf est pressurisée à 300 Pa et présente un trajet optique de 10 cm.



**Figure A2.9 :** Spectre d'émission infrarouge de HOI, basse résolution (a) et haute résolution (b), [Klaassen *et al.*, 1996].

Différents mécanismes de production de HOI dans son état excité ( $\nu=3$ ) ont été étudiés par Loomis [Loomis *et al.*, 1996]. Les auteurs indiquent que comparativement à ses homologues halogénés, HOI est une espèce instable, très réactive et à courte durée de vie. L'étude a également été réalisée par spectroscopie IRTF à des pressions comprises entre 30 et 130 Pa, la cellule gaz se caractérisant par un trajet optique de 10 cm. L'évolution temporelle du signal de fluorescence de HOI a également pu être enregistrée après excitation du milieu réactionnel à 193 nm.

Ces trois études montrent que HOI a été détecté dans une zone spectrale et avec une résolution spectrale accessible avec notre dispositif analytique (gamme spectrale 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  et résolution 0,1-1  $\text{cm}^{-1}$ ). La gamme de pression utilisée couvre largement la gamme de pression nécessaire pour des études dans notre réacteur. Cependant Loomis [Loomis *et al.* 1996] indique que HOI n'a pas pu être produit en phase gaz en faisant réagir de l'iode moléculaire avec de l'eau. La présence de quantité importante d'eau dans notre milieu réactionnel pourrait également être un frein pour la production de HOI dans notre milieu réactionnel. Enfin ces études ayant été réalisées à des fins spectroscopiques, les limites de détection de HOI par IRTF avec les différents dispositifs d'analyse ne sont pas renseignées par les auteurs.

# Bibliographie

**Barnes I., Becker K.H., Starcke J. (1992)**, Chemical Physics Letters 196, 578-582: “FTIR spectroscopic observation of gaseous HOI”

**Bekooy J.P., Meerts W.L., Dymanus A. (1983)**, Journal of Molecular Spectroscopy 102, p 230-342: “High-Resolution Laser-rf Spectroscopy of Iodine Oxide (IO)”

**Bloss W.J., Gravestock T J., Heard D. E., Ingham T., Johnson G. P., Lee J. D. (2002)**, J. Environ. Monit., 2003, 5, 21–28: “Application of a compact all solid-state laser system to the in situ detection of atmospheric OH, HO<sub>2</sub>, NO and IO by laser-induced fluorescence”

**Cecil E., McDaniel J. C. (2005)**, 38th AIAA Thermophysics Conference 6-9 June, 4695, Toronto, Ontario Canada: “Planar Velocity and Temperature Measurements in Rarefied Hypersonic Flow Using Iodine LIF”

**Dillon T.J. Tucceri M. E., Sander R., Crowley J. N. (2008)**, Phys. Chem. Chem. Phys., 10, p 1540–1554: “LIF studies of iodine oxide chemistry”

**Doizi D., Dauvois V., Roujou J.L., Lorin V., Fauvet P., Larousse B., Carles P., Hartmann J.M. (2009)**, International Journal of Hydrogen Energy 34 4275 – 4282: “Experimental study of the vapour–liquid equilibria of HI–I<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O ternary mixtures, Part 1: Experimental results around the atmospheric pressure”

**Durie R.A., Ramsay D. A. (1958)**, Can. J. Phys. 36, p 35: “Absorption spectra of the halogen monoxides”

**Durie R. A., Legay F., Ramsay D. A. (1960)**, Can. J. Phys. 38, p 444: “An emission system of the IO molecule”

**Gerstenkorn S., Luc P. (1978)**, CNRS, Paris : “Atlas du Spectre d’absorption de la molécule de l’iode entre 14,800–20,000 cm<sup>-1</sup>”

**Gravestock T.J., Blitz M. A., Heard D. E. (2009)**, Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 823–834: “A laser induced fluorescence study relating to physical properties of the iodine monoxide radical”

**Green M. E., Western C. M., (1996)**, J. Chem. Phys., 104, 848: “PGOPHER spectral simulation program”

**Hassanzadeh P., Irikura K K., Johnson R. D. (1997)**, J. Phys. Chem. A, Vol. 101, No. 37 : “Ab Initio Ionization and Excitation Spectra Involving IO and IO

**Herzberg G. H. (1950)**, Van Nostrand, (New York), p. 208: “Molecular spectra and molecular structure 1, spectra of diatomic molecules”

**Inoue G. Suzuki M., Washida N. (1983)**, J. Chem. Phys., Vol. 79, No.10, 15 November: “Laser induced fluorescence of IO radical and rate constant of the reaction IO+NO”

**Kato H. (2000)**, Japan Society for the Promotion of Science: “Doppler-Free High Resolution Spectral Atlas of Iodine Molecule”

**Klaassen J.J., Lindner J., S.R Leone. (1996)**, J. Chem. Phys. 104 (19), 15 May : “Observation of the  $\nu_1$  OH (OD) stretch of HOI and DOI by Fourier transform infrared emission spectroscopy”

**Knöckel H., Bodermann B., Tiemann E. (2004)**, Eur. Phys. J. D 28 p 199: “High precision description of the rovibronic structure of the I2 B-X spectrum”

**Loomis R.A, Klaassen J.J., Lindner J, Christopher P. G., S. R Leone., (1996)**, J. Chem. Phys. 106 (10), 8 March 1997: “Fourier transform infrared emission study of the mechanism and dynamics of HOI formed in the reaction of alkyl iodides with O ( $^3P$ )”

**Lorenz K. Wagner H.G., Zellner R. (1979)**, Berichte der Bunsen-Gesellschaft, 83(6), 556-60: “Rate measurements for the reactions atomic hydrogen + molecular iodine  $\rightarrow$  hydrogen iodide + atomic iodine and atomic hydrogen + hydrogen iodide  $\rightarrow$  molecular hydrogen + atomic iodine by Lyman  $\alpha$ -fluorescence”

**Lucht R.P., Peterson R.C., Laurendeau N.M. (1978)**, National Science Foundation, Report N° PURDU CL 78 06: “Fundamentals of Absorption Spectroscopy for Selected Diatomic Flame Radicals”

**Miller C. E., Cohen E. A (2001)**, J. Chem. Phys., Vol. 115, No. 14, 8 October : “Rotational spectroscopy of IO X2i”

**Minaev B., Loboda O., Vahtras O., Agren H., Bilan E. (2002)**, Spectrochimica Acta Part A 58 p1039–1053 : “Physical properties and spectra of IO, IO– and HOI studied by ab initio methods”

**Newman S. M., Howie W. H., Lane I C., Upson M R., Orr-Ewing A. J. (1998), J. Chem. Soc., Faraday T rans., 94, 2681-2688: “Predissociation of the  $A^2\Pi_{3/2}$  state of IO studied by cavity ring-down spectroscopy”**

**Reinhardt S., Saathoff G., Karpuk S., Novotny C., Huber G., Zimmermann M., Holzwarth R., Udem T., Hänsch T.W., Gwinner G. (2006), Optics Communications 261 p 282–290 : “Iodine hyperfine structure and absolute frequency measurements at 565, 576, and 585 nm”**

**Rozzak S., Krauss M., Alekseyev A. B., Liebermann H.-P., Buenker R. J. (2000), J. Phys. Chem. A, 104, p 2999-3003: “Spin-Orbit Configuration Interaction Calculation of the Potential Energy Curves of Iodine Oxide”**





## **Annexe 3**

# **PROTOCOLE D'ANALYSE DES ECHANTILLONS PAR ICP-MS ET EVALUATION DES INCERTITUDES DE MESURE**



L'évaluation des incertitudes de mesures par ICP-MS pour un ensemble d'éléments (I, Cs, Mo) couramment analysé a été réalisée par le Laboratoire d'Expérimentation Environnement et Chimie (L2EC) de l'IRSN situé sur le Centre d'Etudes Nucléaires de Cadarache. La procédure mise en œuvre est synthétisée dans les paragraphes suivants.

### A3.1 Caractéristiques et paramètres d'analyse

Les analyses dans les solutions aqueuses sont effectuées sur un appareil de type Bruker 810 MS. Les caractéristiques de l'appareil ainsi que les paramètres d'optimisation de la méthode d'analyse de l'iode sont présentés dans le Tableau A3.1.

Instrument ICP-MS	Bruker 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
Interface	Cônes en nickel
<b>Détection</b>	
Dwell time	80 ms
Balayage	12 s
Lectures	10
Réplicats	10

**Tableau A3.1 :** Paramètres d'optimisation de l'ICP-MS.Bruker 810 MS pour l'analyse de l'iode en milieu alcalin (NaOH 0,1 M)

## A3.2 Protocole d'analyse

Après allumage du plasma, un temps de stabilisation de 30 minutes est nécessaire. Pendant ce temps, l'appareil est rincé en continu avec une solution d'acide nitrique 2% (en volume) afin de le nettoyer et d'éliminer toute contamination résiduelle.

On teste ensuite les performances de l'appareil à partir d'une solution multiélémentaire à 10 ppb, contenant les éléments  $^9\text{Be}$ ,  $^{12}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Co}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{58}\text{Ce}$ ,  $^{56}\text{Ba}$ ,  $^{82}\text{Pb}$ ,  $^{90}\text{Th}$ , à partir d'une solution mère commerciale de 10 ppm préconisée par Bruker (dilution dans l'eau ultra pure). 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  $\text{CeO/Ce} < 3\%$ ), 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...).

Après une stabilisation d'environ une demi heure dans la matrice d'analyse (ici NaOH 0.1 mol/l), l'instrument est étalonné à partir de 5 solutions étalons d'iode dans NaOH 0.1 mol/l, de concentration 5, 10, 25, 50 et 100 ppb et un blanc. 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.

## A3.3 Evaluation des incertitudes de mesure sur la détermination de la quantité d'iode dans les solutions de lixiviation

L'incertitude de mesure représente l'étendue des valeurs dans laquelle se situe la valeur vraie de la grandeur mesurée. Elle comprend en général plusieurs composantes et peut être calculée de différentes manières.

Le nombre de moles d'iode dans chaque solution de lixiviation ou chaque prélèvement est calculé à partir d'une concentration en solution  $C_a$  (mesure ICP MS), d'un volume de solution  $V_{\text{solution}}$  et d'un facteur de dilution  $F$  si nécessaire selon la formule suivante :

$$n_i = C_a \times V_{\text{solution}} \times F \quad \text{Eq.A3.1}$$

La concentration en I en solution est déterminée principalement par ICP-MS.

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].

Les cinq étapes de l'approche EURACHEM/CITAC sont :

- la définition du mesurande ;
- l'identification des sources d'incertitude ;
- la quantification des composantes de l'incertitude ;
- le calcul de l'incertitude composée et de l'incertitude élargie ;
- l'expression du résultat final.

### **A3.3.1 Définition du mesurande**

Dans ce travail, le mesurande correspond au nombre de mole de l'élément  $^{127}\text{I}$ , présents dans les solutions analysées après essai dans le banc GAEC (prélèvements dans les bulleurs, solutions des filtres, solutions de rinçage). Le nombre de mole est calculé selon la relation (Eq.A3.1).

### **A3.3.2 Identification et analyse des sources d'incertitude**

Trois sources d'incertitude sont identifiées :

- la méthode d'analyse (ICP-MS) ;
- le facteur de dilution ;
- l'évaluation des volumes réalisés par pesées pour les essais.

### **A3.3.3 Quantification de l'incertitude liée à chaque composante**

La détermination de la justesse et de la fidélité ont été effectuées pour quantifier l'incertitude de chaque composante : méthodes d'analyse, volume d'échantillonnage (pesées) et dilution.

La justesse permet d'évaluer l'écart entre une valeur certifiée et un résultat mesuré. La fidélité permet d'évaluer la reproductibilité d'une mesure.

#### **A3.3.3.1 Evaluation de la composante analyse**

##### **A3.3.3.1.1 Limite 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.A3.2):

$$\text{Ecart-type : } \sigma_{\text{blancs}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Eq.A3.2}$$

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. Une LD en  $^{127}\text{I}$  de  $0,53 \cdot 10^{-9}$  mol/l et une LQ de  $1,78 \cdot 10^{-9}$  mol/l ont été obtenues pour l'étude des 10 blancs de la matrice soude 0,1 mol/l.

### A3.3.3.1.2 Justesse de l'analyse

Quatre solutions étalon multi-élémentaires (iode, césium, molybdène), dites solutions de contrôle (valeurs certifiées 5, 25, 50 et 100 ppb) ont été analysées quinze fois chacune. Ces mesures ont permis de déterminer :

$\bar{X}_{\text{biais}}$  : moyenne des concentrations mesurées (ng/g) ;

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

et de calculer  $u_{\text{biais}}$ , l'incertitude type associée à la moyenne des concentrations mesurées (ng/g) selon l'équation :

$$u_{\text{biais}} = \frac{S_{\text{biais}}}{\sqrt{n_{\text{biais}}}} \quad \text{Eq.A3.3}$$

Chaque solution de contrôle a une valeur certifiée de référence  $x_{\text{CQ}}$  (ng/g) et une tolérance  $u_{\text{C}}$  données par le fournisseur. Le tableau ci-dessous regroupe pour chaque élément et chaque solution de contrôle les valeurs de  $u_{\text{CQ}}$  et  $u_{\text{biais}}$ .

	Mo100, Mo95, Mo98			I127			Cs133		
$x_{\text{CQ}}$	$u_{\text{CQ}}$	$u_{\text{biais}}$	$u_{\text{justesse}}$	$u_{\text{CQ}}$	$u_{\text{biais}}$	$u_{\text{justesse}}$	$u_{\text{CQ}}$	$u_{\text{biais}}$	$u_{\text{justesse}}$
5 ppb	0,14	0,14	0,20	0,12	0,19	0,22	0,10	0,10	0,14
20 ppb	0,22	0,23	0,32	0,37	0,37	0,53	0,36	0,36	0,51
50 ppb	0,70	0,71	1,00	0,90	0,92	1,29	0,90	0,91	1,28
100 ppb	1,30	1,59	2,05	1,10	1,20	1,63	0,70	0,79	1,06

**Tableau A3.2 :** Incertitude liée à la justesse de l'analyse (en ppb).

Ces déterminations permettent de calculer l'écart-type normalisé  $E_N$  selon la formule suivante :

$$E_N = \frac{|\bar{X}_{\text{biais}} - x_{\text{CQ}}|}{\sqrt{u_{\text{biais}}^2 + u_{\text{CQ}}^2}} \quad \text{Eq.A3.4}$$

Pour chaque élément analysé  $E_N$  est inférieur à 2 et selon le guide ISO "Expression of Uncertainty in Measurement", l'expression de la justesse est :

$$u_{\text{justesse}} = \sqrt{u_{\text{CQ}}^2 + u_{\text{biais}}^2} \quad \text{Eq.A3.5}$$

Pour chaque élément et pour chaque concentration, la justesse est ainsi calculée et reportée dans le tableau précédent.

### A3.3.3.1.3 Fidélité de l'analyse

La fidélité de la mesure d'analyse, ou reproductibilité analytique, est estimée à partir de l'écart-type sur les concentrations en éléments mesurées dans les solutions multi-élémentaires (iode, césium, molybdène) de contrôle (valeurs certifiées 25, 50 et 100 ppb), sur le long terme (un an).

Elle prend en compte les effets aléatoires qui influencent la mesure (conditions de température, de pression, de conservation des échantillons, de fiabilité de la méthode au cours du temps, préparation des solutions...). Elle est calculée selon l'équation suivante :

$$u_{\text{fidélité}} = \frac{S_{\text{reproductibilité}}}{\sqrt{n_{\text{reproductibilité}}}} \quad \text{Eq.A3.6}$$

$S_{\text{reproductibilité}}$  : écart-type des différentes mesures ;

$n_{\text{reproductibilité}}$  : nombre de mesures.

La fidélité de l'analyse a été estimée à partir de quatorze mesures de trois solutions multi-élémentaires de contrôle (25, 50 et 100 ppb). Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

$C_a$	Mo100	Mo95	Mo98	I127	Cs133
25 ppb	0,83	0,86	0,82	0,64	0,80
50 ppb	1,25	1,32	1,22	0,79	1,28
100 ppb	1,93	2,11	1,96	2,07	1,96

**Tableau A3.3:** Incertitudes liées à la fidélité en ppb.

### A3.3.3.1.4 Incertitude liée à l'analyse

L'incertitude de l'analyse par ICP-MS (résultat de la combinaison justesse + fidélité) est donc :

$$u_{C_a} = \sqrt{u_{\text{fidélité}}^2 + u_{\text{justesse}}^2} \quad \text{Eq.A3.7}$$

Les incertitudes relatives  $U_{C_a}^2/C_a^2$  sont présentées dans le tableau suivant.

$C_a$	Mo100	Mo95	Mo98	I127	Cs133
25 ppb	0,0013	0,0014	0,0013	0,0011	0,0014
50 ppb	0,0010	0,0011	0,0010	0,0009	0,0013
100 ppb	0,0008	0,0009	0,0008	0,0007	0,0005

**TableauA3.4 :** Incertitude relative  $u_{C_a}^2/C_a^2$  liée à l'analyse par ICP-MS.

**La valeur maximale (0,0014) sera retenue pour évaluer l'incertitude globale relative quel que soit l'élément considéré.**

### A3.3.3.2 Evaluation de la composante dilution

Le facteur de dilution F peut être calculé en utilisant l'équation suivante :

$$F = \prod \left( \frac{V_i}{v_i} \right) \quad \text{Eq.A3.8}$$

- Avec :
- $\prod$  : produit ;
  - F : le facteur de dilution ;
  - $V_i$  : le volume de la solution-matrice prélevé avec la pipette ;
  - $v_i$  : le volume de la solution échantillon prélevé avec la pipette.

L'incertitude relative sur le facteur de dilution peut donc s'écrire :

$$\frac{u_F^2}{F^2} = \sum \frac{u_{v_i}^2}{v_i^2} + \frac{u_{V_i}^2}{V_i^2} \quad \text{Eq.A3.9}$$

Les dilutions se font uniquement avec les pipettes. Le volume de la solution finale est toujours de 10 ml. La valeur de l'incertitude est déterminée en calculant l'incertitude des pipettes utilisées à partir des données fournisseur (justesse+reproductibilité) et selon la relation (10). Quatre pipettes ont été utilisées.

$$u_{\text{pipette}} = \sqrt{u_{\text{fidélité}}^2 + u_{\text{reproductibilité}}^2} \quad \text{Eq.A3.10}$$

Les données sont présentées dans le tableau suivant.

Pipette	Volume considéré	Justesse	Reproductibilité	Incertitude de la pipette $u_{\text{pipette}}$
EPPENDORF 3111/2-20 $\mu\text{l}$	10 $\mu\text{l}$	0,042 $\mu\text{l}$	0,044 $\mu\text{l}$	0,060 $\mu\text{l}$
EPPENDORF 3111/20-200 $\mu\text{l}$	100 $\mu\text{l}$	0,34 $\mu\text{l}$	0,33 $\mu\text{l}$	0,474 $\mu\text{l}$
EPPENDORF 3110/100-1000 $\mu\text{l}$	500 $\mu\text{l}$	2,3 $\mu\text{l}$	0,4 $\mu\text{l}$	2,334 $\mu\text{l}$
EPPENDORF 3111/500-5000 $\mu\text{l}$	2500 $\mu\text{l}$	5,0 $\mu\text{l}$	1,7 $\mu\text{l}$	5,281 $\mu\text{l}$
EPPENDORF 3111/500-5000 $\mu\text{l}$	5000 $\mu\text{l}$	3,3 $\mu\text{l}$	4,6 $\mu\text{l}$	5,661 $\mu\text{l}$

**Tableau A3.5** : Détermination de l'incertitude de la pipette en fonction du volume considéré.

Toutes les combinaisons de pipettes sont possibles en fonction de la dilution.

La dilution maximale réalisée est de 10000. Cette dilution se réalise en deux étapes : deux dilutions successives d'un facteur 100 (soit un prélèvement de 100  $\mu\text{l}$  d'échantillon complété par 4900  $\mu\text{l}$  + 5000  $\mu\text{l}$  de matrice).

L'incertitude relative  $u^2F/F^2$  est calculée selon l'équation Eq.A3.11. Elle vaut  $5 \cdot 10^{-5}$ . C'est cette valeur que nous prendrons en considération pour le calcul de l'incertitude composée sur le nombre de mole.



$$\frac{u_F^2}{F^2} = 2 \times \frac{u^2(100\mu\text{l})}{(100\mu\text{l})^2} + 2 \times \frac{u^2(5000\mu\text{l})}{(5000\mu\text{l})^2} + 2 \times \frac{u^2(4900\mu\text{l})}{(4900\mu\text{l})^2} \quad \text{Eq.A3.11}$$

### A3.3.3.3 Evaluation de la composante volume

Tous les volumes d'échantillons ont donc été déterminés à partir de leur masse. Le volume de la solution  $V_{\text{solution}}$  est déterminé selon l'équation suivante :

$$V_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{pesée}} - m_{\text{tare}}}{\rho_{\text{solution}}} \quad \text{Eq.A3.12}$$

- Avec :
- $V_{\text{solution}}$  : le volume de la solution (L) ;
  - $m_{\text{pesée}}$  : la masse de la solution et de son contenant (g) ;
  - $m_{\text{tare}}$  : la masse du contenant de la solution (g) ;
  - $\rho_{\text{solution}}$  : la masse volumique de la solution ( $\text{g.L}^{-1}$ ).

La masse volumique de l'hydroxyde de soude 0,1 M, solution de piégeage des bulleux et matrice, est proche de 1000 g/l à 20°C. Nous considérerons l'incertitude sur cette valeur négligeable.

L'incertitude relative sur le volume de la solution est donc liée aux incertitudes sur les pesées et peut donc être définie selon l'équation suivante.

$$\frac{u_{V_{\text{solution}}}^2}{V_{\text{solution}}^2} = \frac{u_{\text{pesée}}^2 + u_{\text{tare}}^2}{(m_{\text{pesée}} - m_{\text{tare}})^2} \quad \text{Eq.A3.13}$$

L'incertitude liée aux pesées prend en compte la reproductibilité, la tolérance de la masse étalon utilisée (EMT), la résolution de la balance, la masse volumique de l'air et la masse volumique de l'objet à peser. L'influence de la masse volumique de l'air a été considérée comme négligeable. L'influence de la masse volumique de l'objet pesé, soit le poids étalon, est également considéré comme négligeable car la masse étalon a été construite dans un matériau de masse volumique 8000 kg/m<sup>3</sup>.

Pour estimer la reproductibilité, une série de dix mesures (voir tableau ci-dessous) à l'aide d'une masse étalon de 2 g a été réalisée. L'écart-type calculé à la suite de cette série est de 0,0738 mg.

Numéro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ecart en mg	-0,1	0	0	-0,1	0,1	0	0,1	0	0	-0,1

**Tableau A3.6** : Mesure de reproductibilité de la balance.

Le rapport de vérification de la balance nous fournit l'EMT et la résolution qui permettent de calculer deux incertitudes associées. L'erreur sur la masse de référence n'étant pas connue, il est possible de retrouver l'EMT défini par les normes à partir de masse et de sa

classe. Le poids étalon de 2 g appartient à la classe de précision E2, par conséquent, son EMT est de  $\pm 4.10^{-2}$  mg.

L'erreur maximale tolérée (EMT), soit la contribution à la linéarité est donnée à  $\pm 4.10^{-2}$  mg. L'incertitude type liée à la linéarité est calculée selon l'équation suivante [Louvel].

$$u_{\text{référence}} = \frac{\text{E.M.T}}{\sqrt{3}} = \frac{4.10^{-2}}{\sqrt{3}} = 0,02\text{mg} \quad \text{Eq.A3.14}$$

La résolution de la balance est de  $q = 0.1$  mg et permet de calculer l'incertitude-type  $u_{\text{résolution}}$  selon l'équation suivante.

$$u_{\text{résolution}} = \frac{q}{2\sqrt{3}} = \frac{0,1}{2\sqrt{3}} = 0,029\text{mg} \quad \text{Eq.A3.15}$$

Le tableau ci-dessous regroupe l'ensemble des données permettant de déterminer l'incertitude élargie de la balance. L'incertitude relative sur le volume de la solution  $u^2_{V_{\text{solution}}}/V^2_{\text{solution}}$  est de  $1,87.10^{-8}$ .

	I	$u_i$	$u_i^2$
Reproductibilité			0,0738
Tolérance	$\pm 4.10^{-2}$ mg	0,02	0,0004
Résolution	$q = 0,1$ mg	0,029	0,00084
Masse volumique de l'air	négligeable	–	–
Masse volumique matériau	négligeable	–	–
Total des variances $\sum u_i^2 = 0,075$			

**Tableau A3.7 :** Tableau récapitulatif du calcul de l'incertitude-type de la balance.

### A3.3.3.4 Incertitude de type composé et incertitude élargie

Après avoir calculé la contribution de chaque composante (analyse, dilution, pesée), l'incertitude composée associée à la détermination du nombre de moles est calculée par l'équation Eq.A3.16 :

$$u(c) = \sqrt{\frac{u_{n_i}^2}{n_i^2}} = \sqrt{\frac{u_{C_a}^2}{C_a^2} + \frac{u_{V_{\text{solution}}}^2}{V_{\text{solution}}^2} + \frac{u_F^2}{F^2}} \quad \text{Eq.A3.16}$$

$$\frac{u_{n_i}^2}{n_i^2} = 1,40.10^{-3} + 1,87.10^{-8} + 5,00.10^{-5} = 1,45.10^{-3} \quad \text{Eq.A3.17}$$

L'incertitude liée à la concentration mesurée par ICP-MS est la plus importante et l'incertitude due à la détermination du volume de solution est négligeable.

**L'incertitude relative  $u^2_{n_i}/n_i^2$  est de  $1,45.10^{-3}$ .**

Pour la plupart des applications en chimie analytique une incertitude élargie  $U$  est utilisée. L'incertitude élargie définit un intervalle dans lequel on estime que la valeur du mesurande est située avec un niveau plus élevé de confiance. L'incertitude élargie relative  $U_{\text{élargie}}$  est obtenu en multipliant  $u(C)$ , l'incertitude-type composée, par un facteur d'élargissement  $k$  (Eq.A3.18).

$$U_{\text{élargie}} = k \times \sqrt{\frac{u_{n_i}^2}{n_i^2}} = 2 \times \sqrt{1,45 \cdot 10^{-3}} = 0,07 \quad \text{Eq.A3.18}$$

Le choix du facteur  $k$  dépend du niveau de confiance désiré. Pour un niveau de confiance de 95 %,  $k$  est égal à 2.

L'incertitude élargie exprimée en % sur la détermination du nombre de moles est de 7,6 %.

# Bibliographie

**Eurachem CITAC**, guide Euracem – quantifié l’incertitude dans les mesures analytiques – deuxième édition 2000 – téléchargeable sur le site du LNE

**Lamaison, L (2006)**, Thèse Université Lille 1 : “caractérisation des particules atmosphériques et identification de leurs sources dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle”

**Louvel. D**, R1734 – Techniques de l’ingénieur : Etalonnage d’une balance par les utilisateurs

## **Annexe 4**

# **BILANS DE MASSE DANS LES LIGNES DE PRELEVEMENT (ZONE C)**



Les quantités d'iode mesurées dans les différents composants des lignes de prélèvement ainsi que leurs identifications sous forme I<sub>2</sub> ou HI sont présentés dans les tableaux suivants pour les essais 2 et 3, dont les concentrations sont proches. Les mesures effectuées dans les solutions aqueuses des bulleurs (Bx\_vi\_aq) sont attribuées à HI et les analyses effectuées dans les solutions organiques (Bx\_vi\_org) sont attribuées à I<sub>2</sub>. Bien que l'iode soit piégé de manière indifférenciée dans la soude nous constatons que les quantités d'iode mesurées dans les solutions de rinçage des bulleurs (Bx\_lixi) et des filtres (filtre Fx) pour l'essai 2 sont dix fois supérieures à celles de l'essai 3. L'iodure d'hydrogène se formant de manière prépondérante dans l'essai 2 nous avons donc attribué les dépôts dans les bulleurs et sur les filtres à du HI.

## Essais 2

Ligne aval L0	quantité tot I (mg)	qqté I (mol)	identification
B0_vi	5,90E-01	4,65E-06	I2+HI
B0_prélèvement	6,95E-02	5,47E-07	I2+HI
rinçage B0 : BO_lixi	1,20E-01	9,43E-07	I2+HI
B'0_vi	1,45E-02	1,14E-07	I2+HI
B'0_prélèvement	3,10E-03	2,44E-08	I2+HI
rinçage B'0 : B'O_lixi	1,32E-02	1,04E-07	I2+HI
filtres F0	1,71E-01	1,35E-06	I filtre = HI
total L0	9,82E-01	7,73E-06	

Ligne aval L1	quantité tot I (mg)	qqté I (mol)	identification
B1_vi_aq	4,57E-01	3,60E-06	HI
B1_vi_org	1,38E-01	1,09E-06	I2
rinçage B1 : B1_lixi	1,62E-01	1,28E-06	HI
B'1_vi_aq	2,88E-02	2,27E-07	HI
B'1_vi_org	0,00E+00	0,00E+00	I2
rinçage B'1 : B'1_lixi	1,24E-01	9,79E-07	HI
filtres F1	3,13E-02	2,46E-07	I filtre = HI
total L1	9,42E-01	7,42E-06	

Ligne aval L2	quantité tot I (mg)	qqté I (mol)	identification
B2_vi_aq	4,10E-01	3,23E-06	HI
B2_vi_org	2,01E-01	1,58E-06	I2
rinçage B2 : B2_lixi	2,21E-01	1,74E-06	HI
B'2_vi_aq	4,37E-02	3,44E-07	HI
B'2_vi_org	0,00E+00	0,00E+00	I2
rinçage B'2 : B'2_lixi	3,29E-01	2,59E-06	HI
filtre F2	1,86E-01	1,46E-06	I filtre = HI
total L2	1,39E+00	1,09E-05	

Ligne aval L3	quantité tot I (mg)	qqté I (mol)	identification
B3_vi_aq	2,14E-01	1,69E-06	HI
B3_vi_org	8,81E-02	6,94E-07	I2
rinçage B3 : B3_lixi	1,69E-01	1,33E-06	HI
B'3_vi_aq	1,77E-02	1,39E-07	HI
B'3_vi_org	0,00E+00	0,00E+00	I2
rinçage B'3 : B'3_lixi	1,49E-01	1,18E-06	HI
filtres F3 -	2,71E-02	2,13E-07	I filtre = HI
total L3	6,66E-01	5,24E-06	



## Essai 3

Ligne aval L0	quantité tot I (mg)	qqté I (mol)	identification
tubulure L0 Co Lixi	0,00E+00	0,00E+00	
B0_vi	9,94E-01	7,83E-06	I2+HI
B0_prélèvement	1,67E-01	1,31E-06	I2+HI
rinçage B0 : BO_lixi	1,96E-02	1,54E-07	I2+HI
B'0_vi	8,51E-03	6,70E-08	I2+HI
B'0_prélèvement	6,75E-03	5,32E-08	I2+HI
rinçage B'0 : B'O_lixi	9,30E-04	7,32E-09	I2+HI
filtres F0	3,14E-03	2,47E-08	I filtre = HI
total L0	1,20E+00	9,45E-06	

Ligne aval L1	quantité tot I (mg)	qqté I (mol)	identification
tubulure L1 Co Lixi	0,00E+00	0,00E+00	HI+I2
B1_vi_aq	5,34E-02	4,20E-07	HI
B1_vi_org	1,74E+00	1,37E-05	I2
rinçage B1 : B1_lixi	1,58E-02	1,25E-07	HI
B'1_vi_aq	9,54E-04	7,51E-09	HI
B'1_vi_org	7,69E-03	6,06E-08	I2
rinçage B'1 : B'1_lixi	2,27E-03	1,79E-08	HI
filtres F1	2,02E-03	1,59E-08	I filtre = HI
total L1	1,82E+00	1,43E-05	

Ligne aval L2	quantité tot I (mg)	qqté I (mol)	identification
tubulure L2 Co Lixi	0,00E+00	0,00E+00	I2+HI
B2_vi_aq	4,64E-02	3,66E-07	HI
B2_vi_org	1,85E+00	1,46E-05	I2
rinçage B2 : B2_lixi	2,09E-02	1,64E-07	HI
B'2_vi_aq	8,48E-04	6,68E-09	HI
B'2_vi_org	1,40E-02	1,10E-07	I2
rinçage B'2 : B'2_lixi	2,65E-03	2,09E-08	HI
(filtre F2)	6,66E-03	5,25E-08	I filtre = HI
total L2	1,95E+00	1,53E-05	

Ligne aval L3	quantité tot I (mg)	qqté I (mol)	identification
tubulure L3 Co Lixi	0,00E+00	0,00E+00	HI+I2
B3 vi aq	2,06E-02	1,62E-07	HI
B3 vi org	8,95E-01	7,05E-06	I2
rinçage B3 : B3 lixi	6,96E-03	5,48E-08	HI
B'3 vi aq	3,45E-04	2,72E-09	HI
B'3 vi org	4,63E-03	3,64E-08	I2
rinçage B'3 : B'3 lixi	1,70E-03	1,34E-08	HI
filtres F3	1,95E-03	1,54E-08	I filtre = HI
total L3	9,31E-01	7,33E-06	







## Résumé

En cas d'accident grave dans un réacteur à eau pressurisée (REP), des Produits de Fission sont susceptibles d'être rejetés dans l'enceinte de confinement. Le manque de données expérimentales validées sur la chimie de l'iode dans ce type de conditions constitue un frein au développement de codes de calculs prédictifs. Pour remédier à ces lacunes, un réacteur expérimental de type brûleur à flamme plate a été développé afin d'établir une base de données expérimentales caractéristiques du système {I,O,H} via l'étude de flammes H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/Ar enrichies en iode (HI). Les profils d'évolution de la température et d'espèces chimiques (HI, H<sub>2</sub>O, OH) présentes dans le milieu réactionnel ont été mesurés par différentes méthodes analytiques appropriées (IRTF, FIL, absorption laser). Des essais complémentaires ont été réalisés sur un réacteur à écoulement permettant l'injection d'iode moléculaire dans un flux d'hydrogène ou de vapeur d'eau dans des conditions de température représentatives. Les espèces iodées gazeuses formées ont été quantifiées par ICP-MS et par spectrométrie UV-Visible. La base de données expérimentale établie a servi de base pour le développement d'un mécanisme cinétique détaillé capable de rendre compte de la chimie de l'iode dans des conditions représentatives d'une situation accidentelle. La modélisation cinétique a été réalisée à l'aide du code PREMIX pour les essais en condition de flamme et avec le code SOPHAEROS pour les essais sur réacteur. La comparaison expérience-modélisation a permis de valider le mécanisme et une analyse des voies réactionnelles a également permis de mettre en évidence les réactions prépondérantes impliquées dans la chimie de l'iode.

## Abstract

To assess kinetics aspects of iodine chemistry in an environment of a severe accident in a Pressurized Water Reactor (PWR), at the laboratory scale, an experimental reactor named "flat flame burner" has been implemented. Low pressure flames of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar premixed gas seeded with known amounts of iodhydric acid and steam were studied. The quantification of chemical species (HI, H<sub>2</sub>O, OH) in such environment was obtained by specific analytical techniques (Fourier Transform InfraRed absorption spectrometry, FTIR and Laser Induced Fluorescence, LIF), the evolution of the temperature was determined by LIF and by thermocouple measurements. Further assays were performed in a flow reactor in which gaseous molecular iodine was injected and transported in a stream of hydrogen flow and a strong temperature gradient, representative of the primary circuit in the case of a severe accident. The resulting gaseous species (I<sub>2</sub> and HI) were quantified by ICP-MS and UV-Visible spectrometry. This experimental database has been used as a support to develop a detailed kinetic mechanism for the {I, O, H} system. It is composed of 37 reversible reactions involving 5 iodinated species. The thermokinetic parameter database has been actualized by using theoretical chemistry tools and also completed with data found in the literature. Modelling was performed by using the PREMIX code for flame assays, and with the IRSN's severe accident simulation code ASTEC/SOPHAREOS code for flow reactor assays. The comparison between experiment and modelling shows that this detailed mechanism is able to reproduce the iodine chemistry in conditions representative of a PWR severe accident.

## Mots clés:

Combustion-Hydrogène

Cinétique chimique - Modélisation

Accidents Nucléaires

Analyse de Flammes

Réactivité de l'Iode

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Fluorescence induite par laser