

UNIVERSITE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIE

THESE *présentée par :*

Emmanuel MATHE

Présentée pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Spécialité : Physique Chimie

École doctorale : Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

**COMPORTEMENT DES RADIOCONTAMINANTS DANS LES
CONFINEMENTS D'UN RÉACTEUR À NEUTRONS RAPIDES
REFROIDI AU SODIUM EN SITUATION ACCIDENTELLE**

INSTITUT DE RADIOPROTECTION ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

LABORATOIRE DE PHYSICO-CHEMIE DES PROCESSUS DE COMBUSTION ET DE L'ATMOSPHÈRE

Soutenue publiquement le 17 octobre 2014

RAPPORTEURS :

SARTELET	Karine	CEREA
STREKOWSKI	Rafal	LCE Université Aix Marseille

JURY :

GASNOT	Laurent	PC2A Université Lille1
BOULAUD	Denis	IRSN/PRP-ENV
CARLUEC	Bernard	AREVA-NP
PAUL	Jean-François	UCCS Université Lille1
PETITPREZ	Denis	PC2A Université Lille1 - Directeur de thèse
KISSANE	Martin	OCDE/NEA - Co-directeur

RÉSUMÉ

Dans le cadre de l'initiative « Generation IV », les conséquences d'un accident grave (AG) sur un Réacteur à Neutrons Rapides refroidi au sodium (RNR-Na) doivent être étudiées. L'interaction entre le cœur chaud et le sodium liquide peut engendrer une explosion de vapeur qui pourrait créer une brèche dans le système primaire. Le sodium liquide contaminé pourrait être ainsi pulvérisé dans l'enceinte de confinement. Pour évaluer les conséquences d'une telle situation accidentelle en cas de perte du confinement, il faut au préalable pouvoir prévoir l'évolution de la quantité et de la spéciation chimique des radionucléides dans cette enceinte.

Un des risques principaux d'un AG est la production d'aérosols contaminés dans le confinement suite à un rejet pulvérisé de sodium primaire. Étant pyrophoriques, les gouttes de sodium s'oxydent puis s'enflamment au contact de l'oxygène, dégageant une chaleur de combustion significative. En plus d'évaluer les conséquences de la montée en pression dans le confinement, il faut analyser l'évolution du comportement du sodium car celui-ci est non seulement activé et contaminé par les produits issus de la fission du combustible nucléaire mais également sous forme d'oxydes, très toxiques. Ces aérosols portent un risque radiologique car ils constituent un vecteur du transport (mais pas le seul) de radionucléides vers l'environnement en cas de problème avec le confinement. De plus les produits de fission (PF) sous forme volatile peuvent aussi réagir dans l'enceinte de confinement avec les aérosols de sodium et ainsi changer de forme physico-chimique.

L'objectif de cette thèse a donc été de proposer un code de calcul validé d'une grande partie des événements du scénario de l'accident sur un RNR-Na depuis le feu de sodium dans l'enceinte de confinement jusqu'aux réactions entre aérosols de sodium et radio-contaminant (iode).

Dans un premier temps, nous avons développé le code NATRAC simulant les feux de sodium pulvérisé calculant ainsi la température et la pression dans l'enceinte mais également, et non réalisé dans la quasi-totalité des codes feux de sodium, la quantité d'aérosols produite durant un tel feu. Ce code a été validé grâce à différentes expériences reportées dans la littérature. Les calculs montrent que plus de la moitié du sodium pulvérisé dans l'enceinte de confinement (environ 60 %) est transformé en aérosols.

Dans une deuxième et troisième partie, nous avons développé la modélisation STARK basée sur le modèle de Cooper modélisant les transformations physico-chimiques des aérosols de sodium. Cependant, ce modèle n'a jamais été validé par manque de données expérimentales disponibles dans la littérature, notamment concernant le coefficient de diffusion des gaz au sein des aérosols. Nous avons réalisé nos propres expériences afin d'obtenir les données nécessaires pour déterminer la majorité des paramètres intervenant dans le modèle de Cooper. Cette étude expérimentale ESSTIA nous a permis de proposer une modélisation des transformations chimiques des aérosols de sodium améliorant le modèle de Cooper et qui soit plus robuste que les autres modélisations publiées dans la littérature.

La dernière partie de la thèse traite des interactions entre les aérosols de sodium (hydroxyde de sodium) et les PF (Iode). Pour cela, nous avons utilisé un code de calcul DFT (VASP) afin d'investiguer sur ces interactions. Ces calculs serviront à réaliser des calculs du terme source en prenant en compte le transport des PF par les aérosols de sodium.

L'ensemble des modélisations et données sera intégré dans le code de calcul de l'IRSN dédié à la simulation de la progression des accidents graves dans un RNR-Na et de leurs conséquences, ASTEC-Na.

ABSTRACT

In the context of the Generation IV initiative, the consequences of a severe-accident (SA) in a sodium-cooled fast reactor must be studied. A SFR (Sodium cooled Fast Reactor) severe accident involves the disruption of the core by super-criticality involving the destruction of a certain number of fuel assemblies. Subsequently the interaction between hot fuel and liquid sodium can lead to a vapor explosion which could create a breach in the primary system. Some contaminated liquid sodium would thus be ejected into the containment building. In this situation, the evaluation of potential releases to the environment (the source term) must forecast the quantity and the chemical speciation of the radiocontaminants likely to be released from the containment building.

One critical risk of a SA is the production of contaminated aerosols in the containment building by spray ejection of primary-system sodium. Being pyrophoric, the sodium droplets react with oxygen first oxidizing then burning, with significant heat of combustion. As well as evaluating the consequences of a pressure rise inside the containment, the evolution of the sodium must be assessed since not only is it activated and contaminated but, in oxide form, very toxic. Ultimately, the aerosols are the main radiological risk acting as the vector for radionuclide transport to the environment in the event of a problem with the confinement. These aerosols could evolve and interact with the FP (Fissile Products) and these interactions could modify the physical and chemical nature of the PF.

We model a large part of the events that occur during a SA inside a SFR from the sodium spray fire to the reaction between sodium aerosols and PF (iodine).

At first, we develop a numerical model (NATRAC) that simulates the sodium spray fire, calculates the temperature and the pressure inside the containment as well as the mass of aerosols produced during this kind of fire. The simulation has been validated with different experiments chosen in the literature. The mass of oxide aerosols produced by a sodium spray fire can involve more than 60% of the ejected sodium.

Then, we develop the numerical simulation STARK based on the Cooper model that model the physico-chemical transformations of the aerosols. However, this model has never been validated and the literature does not permit to do so. In these conditions, we designed and performed our own experiment to obtain the missing values of parameters that govern the Cooper model. The Cooper model has been improved with the results of this experimental study, ESSTIA, and we present a modified Cooper model that improves the accuracy of Cooper model to investigate the transformation of the sodium aerosols.

The last part of the manuscript deals with the interaction between sodium aerosols (hydroxide) and a key fission product (iodine). We use density functional theory numerical simulation (the VASP code) to discover the affinities that can be identified. The results will facilitate simulation of the source term evolution because the sodium aerosols will interact with this FP.

All the data and numerical simulations presented here will contribute to implementation of models in the future SFR SA numerical simulation of the IRSN, ASTEC-Na.

REMERCIEMENTS

La thèse présentée dans ce mémoire a été réalisée dans le cadre d'un contrat de thèse à l'IRSN à Cadarache, au Pôle Sûreté des installations et des systèmes Nucléaire (PSN), Service des Accidents Graves (SAG), au Laboratoire d'Étude du corium et du Transfert des Radioéléments (LETR) et à l'Université de Lille 1 au laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A). Je remercie l'ensemble des chefs d'établissement pour leur accueil.

Cette thèse fait partie d'une collaboration entre l'IRSN et AREVA sur l'étude des Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au sodium (Génération IV) et plus précisément sur la modélisation des Accidents Graves sur ce type de réacteur. La partie expérimentale de cette thèse a été financée par le projet européen JASMIN (Joint Advanced Severe accidents Modelling and Integration for Na-cooled fast neutron reactors). Je remercie les partenaires de ma thèse pour leur participation au financement.

Un immense merci à Martin KISSANE, expert senior à l'IRSN et maintenant à la NEA à l'OCDE pour avoir encadré ma thèse et Denis PETITPREZ, professeur à l'Université de Lille 1, pour avoir dirigé ma thèse.

Merci à Martin pour m'avoir fait confiance et permis de réaliser les stages et cette thèse à l'IRSN. Ce fût trois années passionnantes et très enrichissantes à travailler à tes cotés. Merci de m'avoir toujours écouté, motivé, conseillé, soutenu et orienté à tout moment. Travailler à tes cotés m'a permis de me dépasser. Merci pour tout.

Merci à Denis pour avoir dirigé cette thèse à l'Université Lille 1. Merci de m'avoir fait découvrir le monde de l'étude expérimentale au PC2A et m'avoir fait partager tes connaissances. J'ai appris énormément durant mes nombreux passages. Merci beaucoup.

Mes plus sincères remerciements à Karine SARTELET et Rafal STREKOWSKI pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit de thèse.

Je souhaite également remercier Laurent GASNOT, Denis BOULAUD, Bernard CARLUEC et Jean François PAUL pour avoir accepté de participer à mon jury.

Merci à Didier VOLA, chef du laboratoire LETR puis adjoint au chef de service, et Joëlle FLEUROT, chef du laboratoire LETR pour m'avoir accepté au sein de leur équipe. Merci d'avoir suivi avec attention ma thèse et merci pour tous leurs conseils durant ces trois années.

Merci à Nathalie GIRAULT pour m'avoir accompagné tout au long de ma thèse et particulièrement dans la dernière partie.

Merci à Sidi SOUVI pour avoir suivi toute la partie calculs DFT.

Je remercie également Bernard CARLUEC, expert international chez AREVA, pour avoir suivi les avancées de ma thèse.

Je remercie tous mes collègues du LETR pour leur sympathie et m'avoir transmis leur savoir faire : Corinne, Roland et Roland, Marc, Bénédicte, Bruno, Jean, Caroline, Valérie, Sidi, Alain, Tim, Fred, Michel, Loïc, Lionel, Karine, Katia, Catherine, François. Merci également aux thésards et post-doctorants : Adrien, Julien, Sylvain, Manon, Faoulat, Ahmed, Alexandre. Un merci tout particulier à Roland Dubourg pour avoir veillé sur moi.

Je remercie Jean-François PAUWELS et Laurent GASNOT pour m'avoir accueilli dans leur unité à Lille. Je remercie tous mes collègues du PC2A, pour leur accueil extrêmement chaleureux dans le Nord : Nicolas, Alessandro, Benjamin, Christa, Coralie, Guillaume, Pascale, Valérie, Jean-Jacques, Sébastien et Patrick. Merci à tous les doctorants : Guillaume, Symphorien, Damien, Marion, Maxence, Pauline, Romain, Thomas, Mohamed, Maramé. Un immense merci à Beatrice, Sylvie, Olivier, Pascal et Sébastien sans qui mon expérience n'aurait pas pu se réaliser. Et merci pour tous les moments de convivialité autour des barquettes de frites.

Je remercie toute ma famille pour m'avoir encouragé et soutenu.

Un grand merci à tous les membres de la Pootra.

Je dois aussi remercier Craby, alias Crabcat, et ses 8 kilos, qui m'ont appris la patience, le contrôle de soin et comment cicatriser plus vite tout au long de ma thèse.

Merci à Fanny, pour m'avoir encouragé, conseillé, accompagné et montré la voie pour réussir son doctorat. Merci également à sa famille.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	i
ABSTRACT	iii
REMERCIEMENTS	v
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES	xi
GLOSSAIRE	xvii
NOMENCLATURE	xviii
CHAPITRE I : INTRODUCTION - CONTEXTE DE L'ETUDE	1
I.1. Dossier de sûreté nucléaire	1
I.2. Réacteurs de IV ^{ème} génération	2
I.2.1. Contexte énergétique	2
I.2.2. Objectifs pour la IV ^{ème} génération	4
I.2.3. Les réacteurs de IV ^{ème} génération	6
I.3. Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au sodium (RNR-Na)	7
I.3.1. Les RNR-Na en France	7
I.3.2. Le fonctionnement d'un RNR-Na	8
I.3.3. RNR-Na : avantages et inconvénients	9
I.4. Accident Grave	11
I.4.1. Généralités	11
I.4.2. La phénoménologie de l'Accident Grave	12
I.5. Objectifs de la thèse	13
I.6. Plan du mémoire	14
Références bibliographiques du Chapitre I	15
CHAPITRE II : ETAT DE L'ART CONCERNANT LES FEUX DE SODIUM EN SPRAY	16
II.1. Chimie du sodium	16
II.2. Oxydation et combustion du sodium contaminé	17
II.2.1. Études expérimentales sur les gouttes de sodium	17
II.2.2. Phénoménologie de l'oxydation et de la combustion	24
II.3. Modélisation d'un feu de sodium contaminé	25
II.3.1. Modélisations	25
II.3.2. Physique de l'oxydation et de la combustion	33
II.4. Études expérimentales sur les aérosols de sodium	37
II.5. Modélisation des aérosols de sodium	41
Références bibliographiques du Chapitre II	49

CHAPITRE III : MODELISATIONS DE LA COMBUSTION DU SODIUM ET DE LA TRANSFORMATION DES AEROSOLS PRODUITS.....	51
III.1. Combustion du sodium : le code de calcul NACOM	51
III.1.1. Pourquoi NACOM ?	51
III.1.2. Vérification sur les résultats de NACOM : tests initiaux, reproductibilité	52
III.2. Amélioration du code de calcul NATRAC.....	55
III.2.1. Propriétés physiques du code	55
III.2.2. Modèles physico-chimiques : les difficultés, quelques solutions	56
III.2.3. Résultats du code de calcul NATRAC (expériences FAUNA)	65
III.2.4. Application à un Accident Grave	69
III.3. Transformations des aérosols de sodium : la modélisation STARK	71
III.3.1. Description de la modélisation.....	71
III.3.2. Applications à un Accident Grave.....	76
Références bibliographiques du Chapitre III	83
CHAPITRE IV : ETUDES EXPERIMENTALES SUR LE VIEILLISSEMENT DES AEROSOLS.....	85
IV.1. Conception de l'expérience	85
IV.2. Description et réalisation du dispositif expérimental	86
IV.2.1. Boîte à gants de préparation de la pastille (BG1).....	87
IV.2.2. Boîte à gants de l'expérimentation (BG2)	87
IV.2.3. Réceptacle de la pastille.....	88
IV.2.4. Système d'acquisition des données	89
IV.3. Phase probatoire	90
IV.3.1. Calibrage des sondes et des boîtes à gants	90
IV.3.2. Phase d'essais	92
IV.3.3. Choix de la poudre	97
IV.4. Protocole expérimental	97
IV.4.1. Préparation de la pastille	97
IV.4.2. Réalisation de l'expérience	98
IV.5. Résultats expérimentaux.....	100
IV.5.1. Campagne d'essais pour mesurer la consommation de CO ₂	100
IV.5.2. Campagne d'essais globaux.....	102
IV.5.3. Campagne d'essais pour mesurer la consommation de H ₂ O.....	105
IV.6. Études réalisées en parallèle	106
IV.6.1. Transmission Electron Microscopy.....	106
IV.6.2. Microscopie électronique à balayage.....	108
IV.7. Conclusions et perspectives	109
Références bibliographiques du Chapitre IV	110
CHAPITRE V : RETOUR DE L'EXPERIENCE ESSTIA SUR LA MODELISATION STARK	111
V.1. Comparaison des expériences et de la modélisation	111
V.1.1. Le coefficient de diffusion (campagne d'essais CO ₂)	111
V.1.2. Le modèle de Cooper modifié	113

V.1.3. Validation du modèle de Cooper modifié	115
V.2. Conséquences des modifications apportées	117
V.2.1. Nouveaux résultats : application à un AG	117
V.2.2. Durée de vie d'un aérosol de peroxyde de sodium dans l'atmosphère.....	121
V.3. Conclusions	124
Références bibliographiques du Chapitre V	126
CHAPITRE VI : INTERACTIONS AEROSOLS DE SODIUM ET PRODUITS DE FISSION :	
APPROCHE THEORIQUE.....	127
VI.1. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	127
VI.1.1. Pourquoi réaliser des calculs DFT ?	127
VI.1.2. Density Functional Theory	128
VI.1.3. Vienna Ab-initio Simulation Package.....	129
VI.2. Le cristal d'hydroxyde de sodium	129
VI.2.1. Structures cristallines de l'hydroxyde de sodium	129
VI.2.2. Interactions de Van Der Waals	131
VI.2.3. Stabilités des coupures du cristal	133
VI.3. Interactions avec l'hydroxyde de sodium en surface.....	140
VI.3.1. Hydroxyde de sodium et eau	140
VI.3.2. Hydroxyde de sodium et iode	142
VI.3.3. Hydrate d'hydroxyde de sodium et iode	145
VI.4. Interactions avec l'hydroxyde de sodium	146
VI.4.1. Formation d'hydrogène	148
VI.4.2. Réaction avec l'iode	149
VI.4.3. Réaction avec l'iodure d'hydrogène	150
VI.5. Conclusion	152
Références bibliographiques du Chapitre VI	153
CHAPITRE VII : SYNTHÈSE & CONCLUSION	154
VII.1. Discussion.....	154
VII.1.1. Modélisation feux de sodium en spray NATRAC	154
VII.1.2. Étude expérimentale ESSTIA	155
VII.1.3. Modélisation aérosols STARK.....	155
VII.1.4. Interactions aérosols de sodium et produits de fission.....	156
VII.2. Conclusion	157
VII.3. Perspectives	158
VII.3.1. Modélisation NATRAC.....	158
VII.3.2. Expérience ESSTIA	159
VII.3.3. Modélisation STARK	160
VII.3.4. Interactions aérosols de sodium et produits de fission.....	160
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	161
ANNEXES.....	165

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Temps de réaction théoriques du CO ₂ avec des aérosols de carbonate	42
Tableau 2 Temps caractéristiques du transport de masse de gaz/particule	45
Tableau 3 Temps caractéristiques de transformation dans une enceinte confinée	47
Tableau 4 Tableau récapitulatif des principales étapes de l'expérience	99
Tableau 5 Récapitulatif des essais réalisés	103
Tableau 6 Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques du coefficient de diffusion du CO ₂ en fonction des différentes pastilles	112
Tableau 7 Structure de maille α -NaOH déterminée expérimentalement et calculée	130
Tableau 8 Structure de maille β -NaOH déterminée expérimentalement et calculée	130
Tableau 9 Stabilité des coupures du cristal α -NaOH (eV)	136
Tableau 10 Stabilité des coupures du cristal β -NaOH (eV)	138
Tableau 11 Énergie d'absorption pour différentes formes d'hydrates (eV)	140
Tableau 12 Énergie d'absorption pour différentes formes iodées (eV)	143
Tableau 13 Énergie d'absorption pour différentes formes d'hydrates iodées (eV)	145
Tableau 14 Comparaison des modélisations de feux de sodium pulvérisé	176
Tableau 15 PIRT terme source d'un feu de sodium pulvérisé	177
Tableau 16 Coordonnées du cristal α	185
Tableau 17 Coordonnées du cristal β	185

LISTE DES FIGURES

Figure 1 Rôles de l'IRSN et de l'ASN	1
Figure 2 Émissions équivalent CO ₂ pour les sources d'énergie primaire (IAEA, 2001)	3
Figure 3 Scénario de l'évolution de l'offre et de la demande d'uranium (IEA., 2006)	4
Figure 4 Illustration des différentes générations de réacteurs	5
Figure 5 Les différents concepts de réacteurs	7
Figure 6 Schéma de fonctionnement d'un RNR.....	8
Figure 7 Schéma comparatif du bilan neutronique d'un REP et RNR	9
Figure 8 Réduction de la radioactivité par transmutation (IN2P3)	10
Figure 9 Schéma du générateur de gouttes de sodium.....	18
Figure 10 Gouttes collectées à 2,5 cm (gauche) et 45 cm (droite) de l'injecteur (Échelle-mm)	18
Figure 11 Distance de chute avant combustion de la goutte de sodium dans l'air (gauche) et fraction de la masse de sodium consommé durant la combustion à 14.73 m (droite)	19
Figure 12 Montage expérimental.....	20
Figure 13 Comportement de la combustion d'une goutte de sodium dans l'air	20
Figure 14 Variation du coefficient de traînée avant et après combustion (gauche) et variations en fonction du temps de la vitesse et la distance de chute d'une goutte de sodium	21
Figure 15 Schéma de l'expérience AI LTV	22
Figure 16 Schéma de l'expérience FAUNA	23
Figure 17 Phénoménologie de l'oxydation et de la combustion d'une goutte de sodium	25
Figure 18 Combustion du sodium en spray	26
Figure 19 Modèle du transfert de chaleur de SPRAY2.....	29
Figure 20 Schéma de la modélisation de la combustion d'une goutte de sodium de SPRAY2	29
Figure 21 SOFICOV expérience : comparaison de la température de l'atmosphère et de la pression de l'enceinte entre les différentes versions de NACOM	30
Figure 22 Retombée d'hydroxyde de sodium (gauche, échelle 400 µm) et bicarbonate de sodium (droite, échelle 500 µm)	37
Figure 23 Dispositif expérimental permettant la mesure de la taille des aérosols de sodium	39
Figure 24 Distribution en taille à t=0 (temps injection) et t=1 min d'aérosols d'oxyde de sodium ..	39
Figure 25 Formation d'aérosols de carbonates durant un feu de sodium.....	40

Figure 26 Comparaison des prédictions de NACOM/NATRAC V1 aux mesures de l'expérience LTV concernant l'augmentation de la pression (croix bleu : NACOM/NATRAC, point rouge : expérience).....	54
Figure 27 Résultats de NATRAC V1 avec les mesures expérimentales LTV reliant le diamètre de la goutte et sa distance de chute avant amorçage de sa combustion (croix bleu : NATRAC, point rouge : expérience).....	55
Figure 28 Rapport de puissance du rayonnement par la puissance de convection.....	58
Figure 29 Comparaison entre la pression calculée avec un modèle de rayonnement (croix vert), sans rayonnement (croix bleu) et les valeurs expérimentales (point rouge)	59
Figure 30 Résultats du calcul de la surpression de NATRAC et confrontations aux valeurs expérimentales (Kawabe, et al., 1982)	61
Figure 31 Comparaison entre le calcul de la fraction par NATRAC des gouttes brûlées et les résultats expérimentaux pour des gouttes de sodium (croix bleu : NATRAC, carré rouge : expérimental)	62
Figure 32 Comparaison entre le modèle standard de chute d'un corps sphérique et le modèle proposé par (Makino & Fukada, 2005) pour une goutte de 6 mm de diamètre en combustion	64
Figure 33 Évolution de la masse de sodium brûlé et taux d'oxygène dans l'enceinte de confinement en fonction du temps pour l'expérience FAUNA 66 (croix bleu : NATRAC, carré rouge : expérience).....	66
Figure 34 Évolution de la température des parois en fonction du temps pour l'expérience FAUNA 6 (croix bleu : NATRAC, carré rouge : expérience).....	66
Figure 35 Température du gaz en fonction du temps pour l'expérience FAUNA 6 (croix bleu : NATRAC, carré rouge : expérience en haut de l'enceinte, carré orange : expérience au milieu de l'enceinte, carré jaune : expérience en bas de l'enceinte).....	67
Figure 36 Surpression dans l'enceinte de confinement en fonction du temps (croix bleu : NATRAC, carré rouge : expérience).....	68
Figure 37 Évolution de la température en fonction du temps lors d'un AG sur RNR-Na.....	70
Figure 38 Évolution de la surpression en fonction du temps lors d'un AG sur RNR-Na.....	70
Figure 39 Distribution en classes de taille des aérosols de sodium.....	72
Figure 40 Schéma des différentes transformations d'un aérosol de sodium	73
Figure 41 Schéma de la modélisation STARK.....	75
Figure 42 Schéma des différentes transformations d'un aérosol de sodium dans le cas où $C_{H_2O} < C_{CO_2}$	76
Figure 43 Consommation de H_2O et de CO_2 en fonction du temps (RH 50% et $\tau=2$).....	77
Figure 44 Évolution des composés du sodium en fonction du temps (RH 50% et $\tau=2$)	78

Figure 45 Évolution de la composition d'un aérosol de sodium pour une classe d'injection (RH 50% et $\tau=2$).....	78
Figure 46 Consommation de H ₂ O et de CO ₂ en fonction du temps (RH 5% et $\tau=2$)	79
Figure 47 Évolution des composés du sodium en fonction du temps (RH 5% et $\tau=2$)	80
Figure 48 Évolution de la composition d'un aérosol de sodium pour une classe d'injection (RH 5% et $\tau=2$).....	80
Figure 49 Consommation de H ₂ O et de CO ₂ en fonction du temps (RH 5% et $\tau=60$)	81
Figure 50 Évolution de la composition d'un aérosol de sodium pour une classe d'injection (RH 50% et $\tau=60$).....	82
Figure 51 Image de l'animation en 3D du dispositif expérimental ESSTIA	88
Figure 52 Photographies du dispositif expérimental ESSTIA	88
Figure 53 Schéma du réceptacle étanche	89
Figure 54 Photographies du réceptacle.....	89
Figure 55 Interface Labview permettant l'acquisition des données.....	90
Figure 56 Schéma de l'expérience pour mesurer le volume de la boîte à gants	91
Figure 57 Évolution de l'atmosphère de la BG (peroxyde de sodium non compacté 0,50 g)	93
Figure 58 Évolution de la consommation de CO ₂ pour deux pastilles identiques de 3,65g.....	95
Figure 59 Évolution de la consommation de CO ₂ en fonction de la masse et de la compaction des pastilles.....	95
Figure 60 Problématique du choix de la poudre	96
Figure 61 Schéma du système de gestion des gaz d'ESSTIA	100
Figure 62 Évolution de la consommation de CO ₂ en fonction de la masse et de la compaction des pastilles réalisées à partir de la poudre broyée mécaniquement	101
Figure 63 Évolution de la consommation de CO ₂ en fonction de la masse et de la compaction des pastilles après traitement de données	102
Figure 64 Exemples de résultats expérimentaux des essais globaux.....	104
Figure 65 Photographie de la déformation et du soulèvement de la pastille de peroxyde de sodium	105
Figure 66 Dispositif transformant les aérosols de peroxyde de sodium en aérosols de carbonate.....	106
Figure 67 Photographie du TEM utilisé et schéma	107
Figure 68 Images TEM d'un aérosol à droite (échelle 200 nm) et de la surface d'un aérosol à gauche (échelle 10 nm).....	108
Figure 69 Images MEB de cristaux de bicarbonate de sodium	108

Figure 70 Détermination du coefficient de diffusion de STARK avec ESSTIA	112
Figure 71 Détermination de la correction du coefficient de diffusion du CO ₂ en fonction des résultats expérimentaux.....	114
Figure 72 Comparaison des résultats obtenus expérimentalement et avec la modélisation STARK	116
Figure 73 Transformation de l'atmosphère et des aérosols de peroxyde de sodium lors d'un AG dans une enceinte de confinement	118
Figure 74 Comparaison des résultats du modèle de Cooper modifié (gauche) et du modèle de Cooper original (droite)	118
Figure 75 Transformation des aérosols de peroxyde de sodium lors d'un AG pour différents taux d'humidité	119
Figure 76 Transformation de l'atmosphère et des aérosols de peroxyde de sodium lors d'un feu de sodium en nappe	120
Figure 77 Transformation des aérosols de peroxyde de sodium lors d'un feu en nappe	121
Figure 78 Transformation des aérosols en bicarbonate en fonction du temps	122
Figure 79 Probabilité d'occurrence de la vitesse des vents	123
Figure 80 Probabilité des distances de vol d'un aérosol pour différents taux de transformation en bicarbonate	124
Figure 81 Structure optimale de α -NaOH (gauche) et β -NaOH (droite)	131
Figure 82 Binding energies as a function of interlayer distance in graphite and hexagonal boron nitride with the AA' stacking (Graziano, et al., 2012)	132
Figure 83 Évolution de l'énergie de surface en fonction de la distance entre les feuillets d'un cristal α -NaOH.....	132
Figure 84 Schéma des calculs VASP réalisés (0 K).....	134
Figure 85 Différentes coupures étudiées : hydrogène (a), oxygène (b), sodium (c) de la structure α -NaOH	136
Figure 86 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface Na et Na-O de α -NaOH	137
Figure 87 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface Na-O et Na-O-H de α -NaOH.....	137
Figure 88 Différentes coupures étudiées : hydrogène (a), oxygène (b), sodium (c) de la structure β -NaOH	138
Figure 89 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface Na et Na-O de β -NaOH	139
Figure 90 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface Na-O et Na-O-H de β -NaOH.....	140
Figure 91 Introduction d'une molécule d'eau sur un cristal α -NaOH (1) et β -NaOH (2) et de plusieurs sur un cristal α (3) et β (4)	141

Figure 92 Diagrammes de stabilité de surface d'hydrates sur la surface α -NaOH.....	142
Figure 93 Diagrammes de stabilité de surface d'hydrates sur la surface β -NaOH.....	142
Figure 94 Introduction d'atomes d'iode sur un cristal α -NaOH (gauche) et β -NaOH (droite)	143
Figure 95 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface H et H-I2 de α -NaOH.....	144
Figure 96 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface H et H-I2 de β -NaOH.....	144
Figure 97 Introduction d'atomes d'iode sur un cristal hydraté α -NaOH	145
Figure 98 Diagrammes de stabilité de surface d'hydrates iodés sur la surface α -NaOH	146
Figure 99 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface H + H ₂ O et H-OH + 1/2 H ₂ de α -NaOH	148
Figure 100 Diagramme de stabilité de surface entre la surface H + H ₂ O et H-OH + 1/2 H ₂ de β -NaOH	149
Figure 101 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface NaOH + I et Na-I + OH de α -NaOH	149
Figure 102 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface NaOH + I et Na-I + OH de β -NaOH	150
Figure 103 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface NaOH + HI et Na-I + H ₂ O de α -NaOH	151
Figure 104 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface NaOH + HI et Na-I + H ₂ O de β -NaOH	151
Figure 105 Confrontation des différentes équations des propriétés physiques (en vert : expérience)	168
Figure 106 Résultats de NACOM/NATRAC V1 pour l'expérience LTV n°8 (Augmentation de pression, Températures du gaz et des murs, Taux de combustion du spray et Fraction molaire d'O ₂).....	169
Figure 107 Évolution de la vitesse de chute en fonction du diamètre de la goutte pour différents modèles du calcul du coefficient de traînée	171
Figure 108 Comparaison ente les résultats de la modélisation NATRAC et les données expérimentales pour H=14,73m (bleu x : NATRAC, rouge □ : expérimental).....	171
Figure 109 Schéma de la modélisation de la combustion d'une goutte de sodium de SPRAY2	173
Figure 110 Modèle du transfert de chaleur de SPRAY2.....	174
Figure 111 Images TEM d'aérosols de bicarbonate de sodium	181
Figure 112 Structures cristallines iodées coupures : H et Na en alignement I-Na	186
Figure 113 Structures cristallines iodées coupures : H (alignement I-Na)	186
Figure 114 Structures cristallines iodées coupures : O et Na (alignement I-O)	187

GLOSSAIRE

AG	Accident Grave
ASN	Autorité de Sûreté Nucléaire
ASTRID	Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration
BG	Boîte à gants
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives
DFT	Density Functional Theory
EFR	European Fast Reactor
EPR	Evolutionary Power Reactor
ESSTIA	Experimental Study on Sodium Transformations and Interactions with an Atmosphere
GFR	Gas-cooled Fast Reactor
IN2P3	Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules
IRSN	Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
JASMIN	Joint Advanced Severe accidents Modelling and Integration for Na-cooled fast neutron reactors
LETR	Laboratoire d'Étude du corium et du Transfert de Radioéléments
LFR	Lead-cooled Fast Reactor
MSR	Molten Salt Reactor
NATRAC	Sodium Transformation in Realistic Accident Conditions
PF	Produits de Fission
REB	Réacteur à Eau Bouillante
REP	Réacteur à Eau Pressurisée
RESC	Réacteur à Eau Super Critique
RH	Relative Humidity (Taux d'Humidité)
RNR-Na	Réacteur à Neutrons Rapides refroidi au Sodium
RSF	Réacteur Sels Fondus
SCWR	Super-Critical Water-cooled Reactor
SFR	Sodium-cooled Fast Reactor
STARK	Sodium Transformation Aerosol and Reaction Kinetics
VHTR	Very High Temperature Reactor

NOMENCLATURE

<i>Symbole</i>	<i>Description</i>	<i>Unité (SI)</i>
α	Diffusivité thermique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
B	Nombre de transfert	
c	Concentration du gaz porteur	$\text{mol}.\text{m}^{-3}$
Cbg_{CO_2}	Rapport de mélange en CO_2 de la BG avant ouverture du sas	ppm
C_D	Coefficient de traînée	
C_0	Taux d'oxygène	
C_{psl}	Chaleur spécifique du sodium liquide	$\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
C_{psv}	Chaleur spécifique du sodium vapeur	$\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
C_{totCO_2}	Rapport de mélange en CO_2 de la BG et du sas	ppm
d	Diamètre de l'aérosol	m
d_l	Diamètre du cœur de l'aérosol	m
d'	Diamètre primaire des aérosols	m
D^*	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_g	Diamètre de la goutte de sodium liquide	m
D_{gc}	Diamètre de la goutte avec la croûte	m
D_m	Coefficient de diffusion massique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
Δh	Quantité de chaleur mise en jeu lors de la combustion du sodium	$\text{J}.\text{kg}^{-1}$
e	Fraction de porosité	
f	Modèle de Fuchs-Sutugin	
g	Constante de gravité	$\text{m}.\text{s}^{-2}$
i	Rapport stœchiométrique	
K	Constante d'évaporation	
Kn	Nombre de Knudsen	
l	Chaleur latente de vaporisation du sodium	$\text{J}.\text{kg}^{-1}$
λ_{sv}	Conductivité thermique du sodium vapeur	$\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
m	Masse de la goutte	kg
M	Masse molaire du gaz	$\text{kg}.\text{mol}^{-1}$
μ	Viscosité dynamique	$\text{kg}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
n_α	Nombre de moles produites si $n > 0$ ou nombre de moles consommées si $n < 0$ de l'espèce chimique α	mol
ν	Viscosité cinématique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
Pr	Nombre de Prandtl	

R_T	Traînée	m.kg.s^{-2}
Re	Nombre de Reynolds	
ρ	Masse volumique moyenne	kg.m^{-3}
ρ_g	Masse volumique de la goutte de sodium	kg.m^{-3}
Sc	Nombre de Schmidt	
T	Température du milieu	K
T_{eb}	Température d'ébullition du sodium liquide	K
τ	Tortuosité	
U_g	Vitesse de la goutte	m.s^{-1}
V_{bg}	Volume de la BG	m^3
V_{sas}	Volume du sas	m^3
W	Flux du gaz à la particule	mol.s^{-1}
Y	Fraction molaire du dioxygène dans l'air	

CHAPITRE I : INTRODUCTION - CONTEXTE DE L'ETUDE

I.1. Dossier de sûreté nucléaire

Lors de tout nouveau projet de réacteur nucléaire, l'exploitant qui va construire et travailler sur ce projet doit obtenir une autorisation de l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN).

L'ASN a été créée en 2006 (succédant à la Direction Générale de la Sûreté Nucléaire et de la Radioprotection) et a pour rôle d'élaborer la réglementation, en donnant son avis aux ministres de tutelle chargés des questions concernant la sûreté nucléaire ou la radioprotection et de délivrer les autorisations concernant les installations nucléaires, le transport de matière radioactive ou les activités médicales, industrielles et de recherche, et d'informer le public. Elle doit également assurer le contrôle des différentes activités citées ci-dessus. Pour remplir ses missions, l'ASN s'appuie sur l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), support technique des missions de l'ASN (cf. Figure 1).

L'IRSN a été créé en 2001 et s'organise autour de 3 pôles opérationnels : un pôle "défense, sécurité et non-prolifération", un pôle "radioprotection, environnement, déchets et crise" et un pôle "sûreté nucléaire". Le champ de compétences de l'IRSN couvre l'ensemble des risques liés aux rayonnements ionisants utilisés dans l'industrie ou dans la médecine. Aujourd'hui, l'IRSN est un institut de recherche et d'expertise de stature internationale, spécialiste des risques dans le domaine du nucléaire et de la radioprotection.

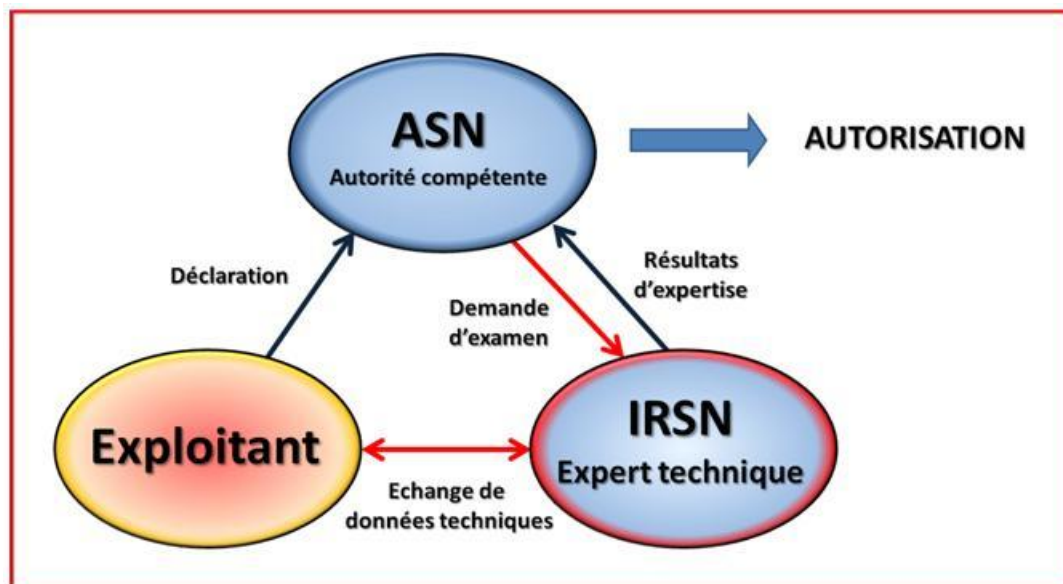


Figure 1 Rôles de l'IRSN et de l'ASN

Après étude du projet de l'exploitant par l'IRSN, celle-ci remet un avis technique à l'ASN qui autorisera ou refusera le projet.

Dans cette optique, le CEA demandera l'autorisation de l'ASN¹ concernant son nouveau projet de RNR-Na (Réacteur à Neutrons Rapides refroidi au Sodium), ASTRID (Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration - réacteur d'essai de IV^{ème} génération) dont la construction pourrait débuter en 2020. Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la capacité de l'IRSN à instruire le dossier de sûreté d'ASTRID que le CEA réalise avec son partenaire principal AREVA.

I.2. Réacteurs de IV^{ème} génération

I.2.1. Contexte énergétique

Le monde a besoin de plus en plus d'énergie mais émet également de plus en plus de gaz à effet de serre qui ont pour conséquence un changement du climat.

La production de gaz à effet de serre a augmenté entre 1970 et 2004 de 70%. Malgré les politiques entreprises (protocole de Kyoto, ...), cette production continue à augmenter impliquant une hausse des températures, des précipitations, augmentation du niveau de la mer, une perturbation des courants marins, la fonte des glaces, augmentant la puissance et la fréquence des tempêtes et l'intensification de la désertification (www.grida.no).

Les sources d'énergies qui émettent le moins de CO₂ dans l'atmosphère sont donc à privilégier (cf. Figure 2).

¹ La première demande formelle devrait être faite avant fin 2015, elle ne concernera que le choix des options de sûreté.

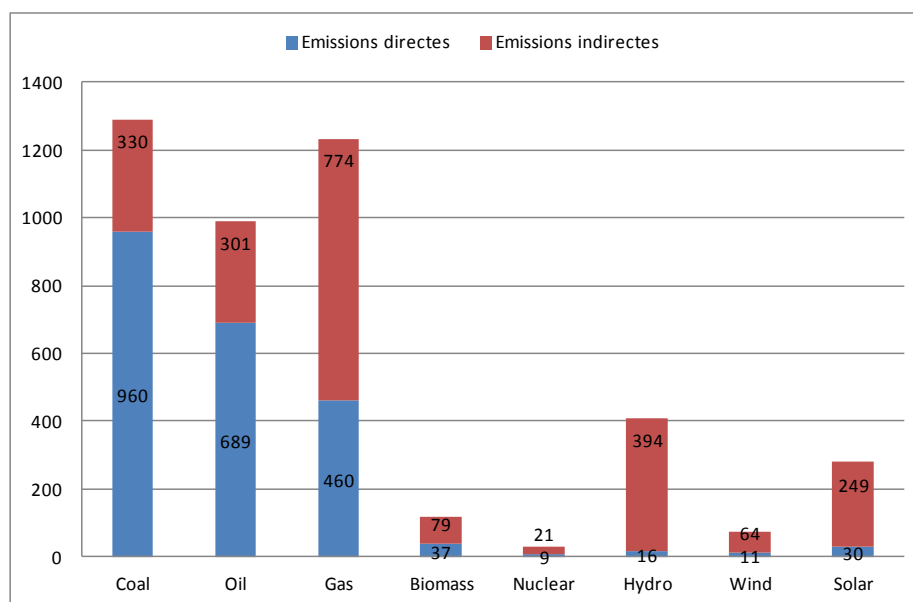


Figure 2 Émissions équivalent CO₂ (g/kV/h) pour les sources d'énergie primaire (IAEA, 2001)

Bien que produisant peu de CO₂, l'éolien a besoin d'une surface gigantesque pour subvenir aux besoins d'un pays. Il est souvent rappelé qu'un réacteur nucléaire de dernière génération (EPR) équivaut à une ligne ininterrompue d'éoliennes (d'environ 40 m de diamètre) de Monaco à Brest, soit 1200 km (chaque éolienne doit être espacée de 300 m conformément à la loi). De plus une éolienne ne fonctionne que 20% du temps en moyenne pour des raisons climatiques ce qui n'est pas toujours optimal pour la production d'électricité. La France compte aujourd'hui 58 réacteurs nucléaires, une puissance énergétique que l'éolien ne peut remplacer.

Toutefois, à l'échelle locale, pour un complément énergétique, les énergies vertes représentent la meilleure solution d'alimentation électrique verte. De plus, le développement d'une seule source d'énergie est plus qu'aléatoire et le développement d'un mix énergétique autour des différentes sources d'énergie émettant peu de CO₂ est à privilégier.

Un équilibre doit donc être trouvé entre les différentes sources d'énergies qui émettent le moins de CO₂ (nucléaire, éolien, biomasse, solaire, hydraulique). Évidemment, le coût du kWh a une grande importance sur le choix de la ressource en énergie qui va être privilégiée. Selon l'ELSPOT, la bourse scandinave du kWh, l'étude finlandaise de mars 2002 montre que le nucléaire est la source d'énergie la plus économique avec un coût de 24,1 €/MWh (pour une centrale fonctionnant plus de 6000 h/an, de durée de vie de 40 ans, de 1250 MW) contre 32,1 €/MWh pour le charbon, 30,5 €/MWh pour le gaz ou 50,1 €/MWh pour l'éolien (2200 h/an).

Il est à souligner que la gestion des déchets nucléaires reste le principal point négatif de la technologie nucléaire et que seul le stockage est envisageable, aujourd'hui.

Mais une centrale nucléaire a besoin d'uranium pour fonctionner, ressource qui n'est pas inépuisable (cf. Figure 3).

Figure: Past and projected uranium production. Forecasts are based on reasonably assured resources below 40 \$/kgU (red area), below 130 \$/kgU (orange area) and additionally including inferred resources. The black line shows the fuel demand of reactors currently operating together with the latest scenarios in the World Energy Outlook (WEO 2006) of the International Energy Agency.

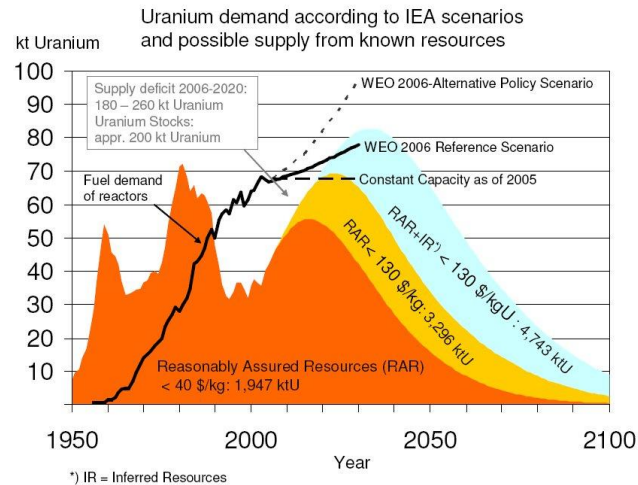


Figure 3 Scénario de l'évolution de l'offre et de la demande d'uranium (IEA., 2006)

Le manque d'uranium pourrait intervenir entre 2050 et 2080. L'industrialisation internationale à grande échelle des centrales à fusion pourrait intervenir d'ici 150 ans, celle-ci permettrait de fournir une quantité d'énergie "quasi-illimitée". Mais entre la fin de l'uranium et le début des centrales à fusion, un laps de temps d'environ 100 ans est à combler. La solution pourrait être les centrales de IV^{ème} génération.

Dans cette optique d'assurer la transition énergétique entre les centrales actuelles et les futures centrales à fusion et de limiter la production des déchets nucléaires (voir de réduire ceux existants), en France la loi de programme du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et des déchets radioactifs qui impose une échéance et une évaluation des perspectives industrielles en 2012 et la mise en exploitation d'un prototype (Gen IV) avant 2021, a été votée (Chirac, 2006).

1.2.2. Objectifs pour la IV^{ème} génération

Le développement de la R&D sur les réacteurs de IV^{ème} génération (cf. Figure 4) se déroule dans le cadre du Forum International Génération IV (www.gen-4.org). Cette coopération internationale a débuté en 2000 et a pour rôle d'établir la faisabilité des futurs réacteurs Gen IV. Treize pays participent à ce forum (Afrique du Sud, Argentine, Brésil, Canada, Chine, Corée du Sud, Euratom, États Unis d'Amérique, France, Japon, Royaume Uni, Russie, Suisse ...)

Ce forum a permis d'identifier six types de réacteurs nucléaires capables de répondre aux objectifs de la génération IV. Cette génération IV de réacteurs pourrait être commercialisée entre 2015 et 2030 (avant une pénurie en uranium).

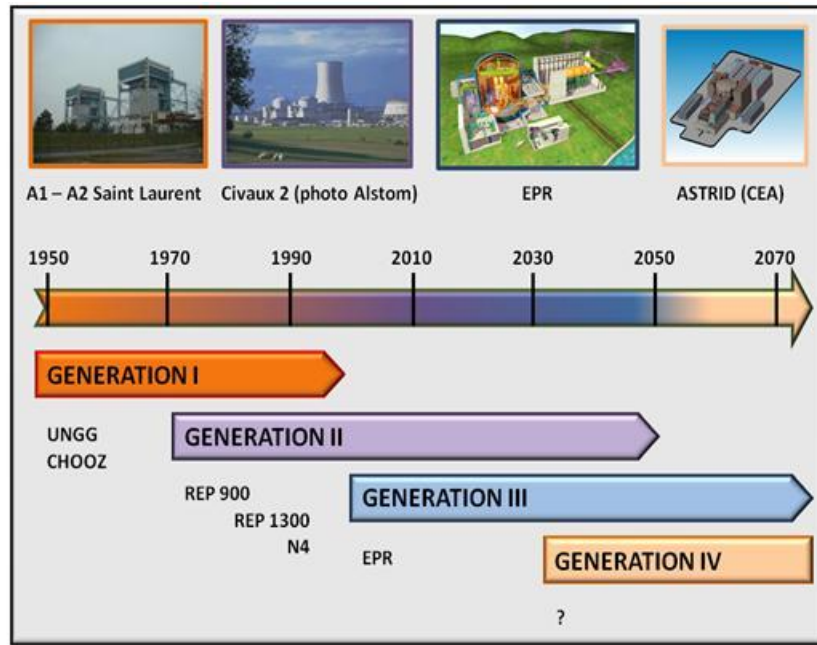


Figure 4 Illustration des différentes générations de réacteurs

Objectifs (Gen IV., 2001):

- Développer une filière de production d'énergie viable tout en rendant l'uranium disponible à long terme
- Minimiser la production de déchets nucléaires et la quantité d'actinides (à demi-vie longue)
- Exceller dans la sûreté et la fiabilité
- Avoir une très faible probabilité de fusion du cœur
- Éliminer les besoins de secours venant de l'extérieur
- Avoir un coût inférieur aux autres sources d'énergie
- Limiter la possibilité de prolifération ou le vol de matière fissile et assurer la protection du site contre toute attaque terroriste

I.2.3. Les réacteurs de IV^{ème} génération

Six types de réacteurs de IV^{ème} génération ont été sélectionnés dans le cadre du Forum International Génération IV (cf. Figure 5) :

1°) Réacteur à très haute température (VHTR) :

Le VHTR dispose d'un cœur (uranium, plutonium) modéré en graphite et utilise comme caloporteur l'hélium en cycle direct ou en deux cycles pour alimenter un procédé industriel ou thermochimique iode soufre pour produire de l'hydrogène (une ou deux boucles). Ce réacteur est le seul des six qui n'est pas un surgénérateur.

2°) Réacteur à eau super critique (RESC ou SCWR) :

Le RESC, hybride entre REP et REB avec comme caloporteur de l'eau supercritique (surgénérateur modéré en version rapide, une boucle).

3°) Réacteur à sels fondus (RSF ou MSR) :

Le caloporteur du RSF est du sel fondu et le modérateur du cœur est en graphite (trois boucles).

4°) Réacteur rapide à caloporteur gaz (RNR-gaz ou GFR) :

Le RNR-gaz possède comme caloporteur de l'hélium (une boucle).

5°) Réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium (RNR-Na ou SFR) :

Le RNR-Na possède comme caloporteur du sodium liquide dont le circuit primaire peut être intégré (trois boucles) dans la cuve principale.

6°) Réacteur rapide à caloporteur plomb (RNR-Pb ou LFR) ou l'eutectique plomb-bismuth :

Le RNR-Pb possède comme caloporteur du plomb liquide. La circulation du caloporteur se fait par convection forcé (deux boucles).

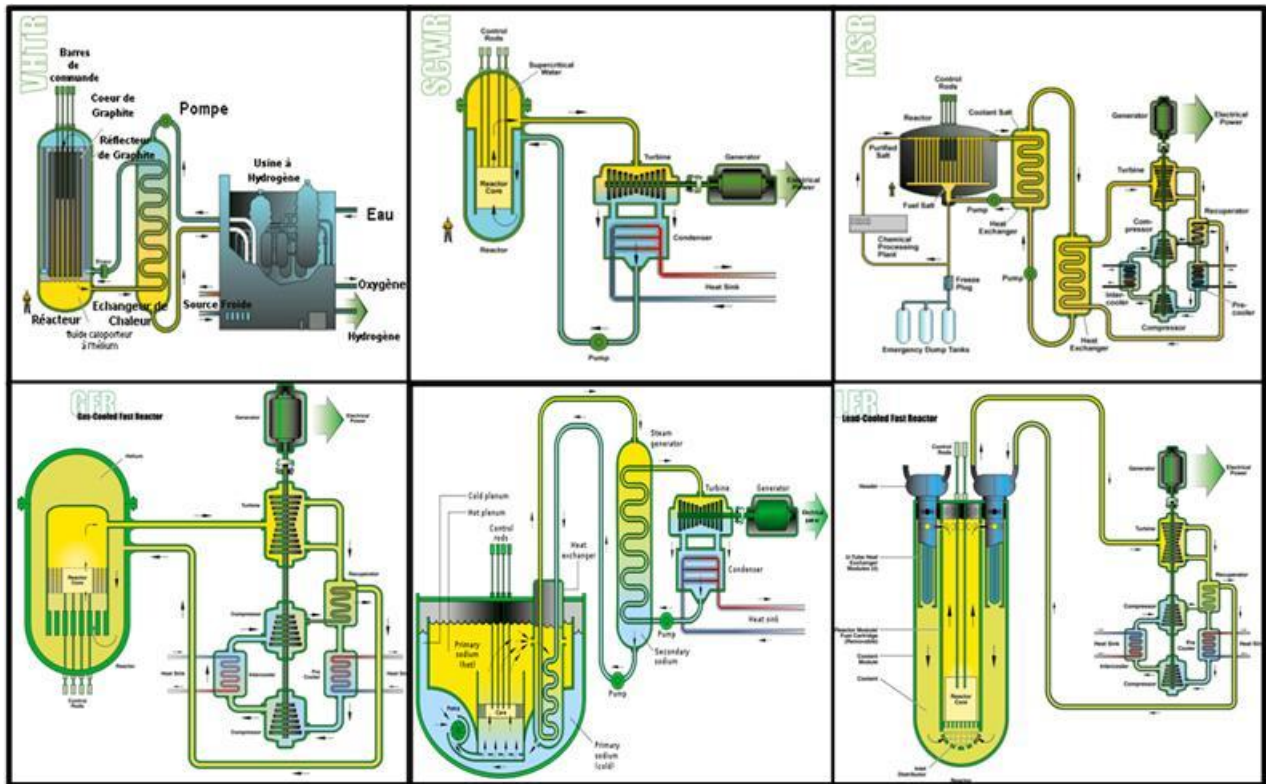


Figure 5 Les différents concepts de réacteurs

I.3. Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au sodium (RNR-Na)

I.3.1. Les RNR-Na en France

Dans le cadre du forum international Génération IV, la France a fait le choix de réétudier les RNR-Na en raison de sa grande expérience concernant cette technologie.

Le premier RNR-Na en France, Rapsodie (40 MW), a été construit en 1959 par le CEA à Cadarache dans l'optique de l'utilisation civile du plutonium. Il a été arrêté en 1983.

Le prototype Phénix (250 MWe) a été construit en 1968 à Marcoule. Le but de ce réacteur a été de démontrer la transmutation des déchets nucléaires, de réaliser des recherches sur la technologie RNR-Na (notamment sur le combustible) et de fournir de l'électricité. Il a fonctionné pendant 36 ans sous le contrôle du CEA et d'EDF jusqu'en 2009.

Le réacteur de démonstration Superphénix (1240 MWe) a été construit en 1976 à Creys-Malville. L'objectif était de démontrer le passage à l'industrialisation de ce type de réacteur nucléaire. Pour raisons économiques, les pouvoirs politiques ont décidé d'arrêter le réacteur en 1997.

La construction du démonstrateur ASTRID (600 MWe) pourrait commencer à l'horizon 2020, probablement sur le site de Marcoule avec pour objectif de prouver que cette technologie peut être industrialisée et pour cela prouver que les améliorations qui ont été proposées permettent d'éviter les problèmes de Superphénix et permettent d'élever le niveau de sûreté aux normes des réacteurs de la génération III (EPR).

I.3.2. Le fonctionnement d'un RNR-Na

Un RNR-Na se compose de trois circuits de refroidissement en série (circuits fermés, cf. Figure 6).

Le premier circuit (circuit primaire) se compose d'une cuve dans laquelle se trouve le cœur du réacteur. Cette cuve se divise en deux parties. La première partie (inférieure) renferme le sodium froid (liquide caloporteur, c'est à dire qui transporte la chaleur) (400°C) qui est injecté par des pompes au niveau du cœur pour en extraire sa chaleur, le sodium s'échauffe (550°C) et circule dans la deuxième partie de la cuve (supérieure). Le sodium chaud transfère de la chaleur dans un échangeur de chaleur qui réinjecte ce sodium redevenu plus froid dans la partie inférieure de la cuve. Il est à noter que le circuit primaire est intégré dans la cuve, ce qui n'est pas le cas des REP par exemple, mais il existe des conceptions non-intégrées qui ressemblent davantage à la configuration habituelle d'un REP.

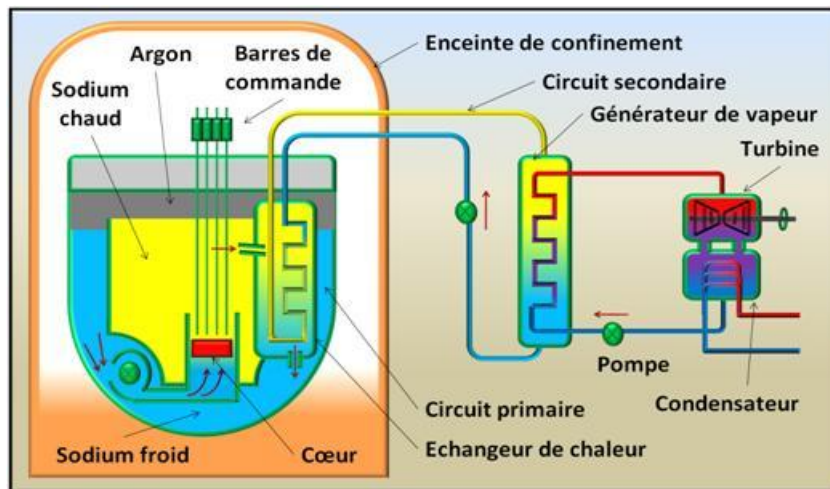


Figure 6 Schéma de fonctionnement d'un RNR

Le deuxième circuit (dit secondaire) est constitué de l'échangeur de chaleur qui enlève de la chaleur au sodium du circuit primaire en échauffant le sodium ou le gaz caloporteur du circuit secondaire. Le caloporteur chauffé est refroidi par un autre échangeur de chaleur (qui envoie de la chaleur vers le circuit tertiaire) qui est un générateur de vapeur. Si le circuit secondaire utilise de

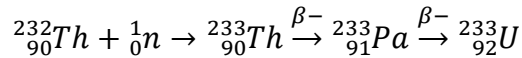
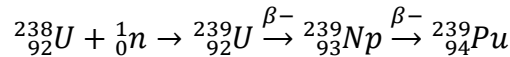
l'eau, le sodium ou gaz secondaire refroidi est redirigé à l'aide d'une pompe vers l'échangeur de chaleur primaire-secondaire pour être à nouveau réchauffé.

Dans le circuit tertiaire, le générateur de vapeur chauffe de l'eau qui passe sous forme vapeur et actionne des turbines qui produisent l'électricité. Un système de condensation refroidit l'eau qui est renvoyée vers le générateur de vapeur.

I.3.3. RNR-Na : avantages et inconvénients

Comme il a été mentionné précédemment, l'uranium deviendra une denrée rare pour les décennies à venir. Les REP ne consomment pratiquement uniquement que de l'uranium 235 (^{235}U présent à 0,7% dans l'uranium naturel et à 3 à 5% dans l'uranium enrichi pour les REP).

Le RNR-Na a l'avantage de consommer plus de matière fissile ^{233}U , ^{235}U et ^{239}Pu . L'uranium est principalement composé de ^{238}U (présent à 99,3% dans l'uranium naturel) et grâce aux neutrons rapides, ^{238}U est transformé en ^{239}Pu matière fissile. Ce gain permet ainsi d'augmenter la durée d'utilisation des centrales de plusieurs siècles. La surgénération (création dans le cœur de matière fissile) est un des grands avantages du RNR (cf. Figure 7).



Pour tout réacteur, on peut calculer le taux de régénération, c'est-à-dire le rapport des produits de la transformation fertile (P_f) sur la consommation de matière fissile (C_f).

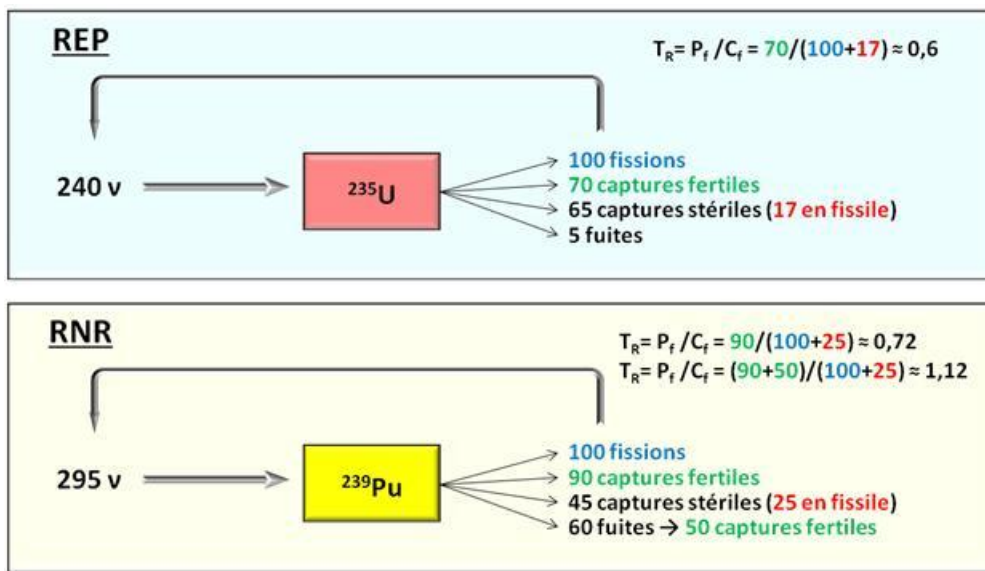


Figure 7 Schéma comparatif du bilan neutronique d'un REP et RNR

On peut rendre consommable dans un RNR « tout » l'uranium présent dans le cœur. L'uranium appauvri existant en France résultant de l'exploitation des REP correspond à 2500 voir 3500 années de production à capacité constante suivant les estimations. Le RNR est donc une solution viable pour un prix de l'uranium plus élevé (Dufour).

Le RNR a également le potentiel d'incinérer les actinides à demi-vies longues, on appelle cela la transmutation (le bombardement des neutrons rapides provoque la fragmentation des actinides créant des noyaux à demi-vies courtes). Cela permettrait l'entrée en activité de centrales plus propres et même de recycler les déchets d'autres réacteurs conformément à la loi de programme du 28 juin 2006 (les actinides les plus dangereux n'auraient besoin d'être stockés que pendant 300 à 500 ans à comparer avec plusieurs dizaines de milliers d'années pour les actinides créés dans un REP actuellement, cf. Figure 8).

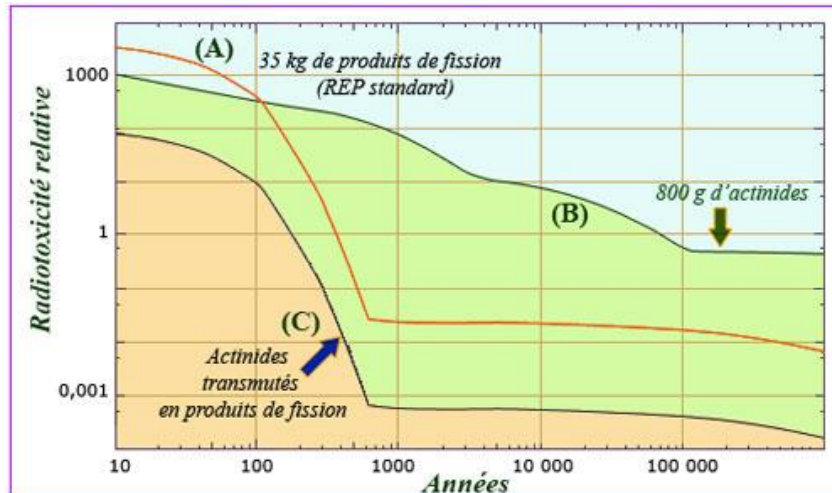


Figure 8 Réduction de la radioactivité par transmutation (IN2P3)

Selon les pays, les choix d'utilisation des RNR sont différents. La France choisira certainement les RNR comme centrales de production d'énergie (surgénération) qui consommeront plus l'uranium et créeront moins d'actinides. Les USA utiliseront les RNR afin de brûler leurs stocks de plutonium (civil et militaire) et d'actinides (pas de surgénération).

Ainsi, nous avons mis en évidence de nombreux avantages d'un RNR mais il présente aussi des désagréments liés surtout au sodium. Ce choix de fluide caloporteur a des avantages et des inconvénients présentés ci-dessous (Lo Pinto & Carluéc, 2010) (Lapiente, 2003) :

Avantages du sodium :

- Le sodium est un excellent caloporteur (haute conductivité thermique et grande capacité calorifique) et il est non modérateur (transparent aux neutrons),
- Il n'a pas besoin de pressurisation pour remplir son rôle de caloporteur,
- Les canalisations sont entretenues par le sodium lui-même car il est non corrosif, donc très compatible avec certains aciers (mais pas tous),
- Sa température de vaporisation est de 883°C et le volume de sodium présent dans le circuit primaire permet un délai confortable avant l'ébullition en cas de perte de circulation du sodium primaire.

Inconvénients du sodium :

- Il réagit fortement avec l'oxygène et l'eau, et donc le béton, l'air, d'où une possibilité d'incendies (**matériau pyrophorique**),
- Sa chimie produit des composés hautement toxiques (monoxyde, hydroxyde de sodium, peroxyde de sodium, ...),
- Lors d'un incendie, le sodium se consume sous forme de feu en spray ou en nappe et peut créer une surpression dans l'enceinte de confinement par effet d'échauffement de l'atmosphère,
- Le sodium étant légèrement opaque au passage de neutrons rapides, les bulles de sodium (ébullition impliquant un changement de densité) créent une **réactivité positive au vide du cœur** qui a pour conséquence l'éclatement des aiguilles (par augmentation violente de la pression).

Néanmoins des solutions existent pour prévenir les feux de sodium (doubles parois avec systèmes de détection), ainsi que pour les contenir (MARCALINA ou bacs étouffoirs pour étouffer le feu) (Casselman & Soucille, 2009) et des travaux de conception de cœur sont en cours au CEA pour minimiser la réactivité positive au vide notamment en l'aplatissant.

I.4. Accident Grave

I.4.1. Généralités

Un accident grave (AG) est le pire des accidents qui puisse arriver sur un réacteur nucléaire. L'étude présentée ici n'a pas pour rôle de comprendre les dysfonctionnements qui peuvent mener à l'AG mais uniquement de développer des modèles pour les conséquences d'un tel accident.

Les objectifs retenus par l'association Western European Nuclear Regulators Association (WENRA, 2008), sont apparus comme objectifs de réglementation les plus pertinents pour la génération IV (IRSN, 2012). Notamment elle régit la **prise en compte d'accidents avec fusion du cœur** lors de la conception.

L'AG est donc pris en compte dès la conception du réacteur ainsi que tous les enseignements tirés des incidents ou accidents qui ont eu lieu dans le passé comme celui de Fukushima-Daiichi en 2011.

I.4.2. La phénoménologie de l'Accident Grave

Il est indispensable de connaître l'enchaînement des événements qui se déroulent lors d'un AG. Le scénario d'un accident est développé ci-dessous, en prenant en compte la graduation des conséquences sur un RNR-Na (système intégré).

Tout scénario d'accident grave sur un réacteur commence par une défaillance du système de fonctionnement de refroidissement du cœur avec l'inopérabilité des barres de commande². On peut supposer, par exemple que les pompes ne sont plus en état de marche. Sans pompe, le refroidissement par convection forcée n'existe plus. Sans chute des barres de commande, le cœur s'échauffe depuis sa température maximale de fonctionnement (au maximum de 550°C) jusqu'à sa température d'ébullition de 831°C. Étant donnée la masse importante de sodium primaire (plus de mille tonnes), le temps nécessaire pour que le sodium atteigne sa température d'ébullition est inférieur à une heure (variable autour de cet ordre de grandeur en fonction des conceptions).

Dans cette situation, après une heure sans circulation forcée, ni chute des barres de commande, des bulles de vapeur de sodium peuvent se former et monter le long des aiguilles du combustible du cœur. La présence de ces bulles provoque instantanément (inférieur à une seconde) l'accélération locale des réactions neutroniques (prompte-criticité) d'une aiguille de combustible nucléaire. Cela aura pour conséquence l'augmentation locale de la réactivité, la dégradation violente de l'aiguille et la propagation de ces phénomènes aux aiguilles voisines, voire les assemblages voisins. Dans ces conditions, la cuve du cœur a été a priori dimensionnée pour résister à cette excursion énergétique mais un éclatement violent du cœur peut conduire à une explosion de vapeur, c'est-à-dire une ébullition extrêmement rapide affectant le sodium dans le cœur, provoquée par la projection des débris très chauds des aiguilles.

² Pour la conception intégrée de RNR-Na utilisée pour Phénix, Superphénix et prévue pour ASTRID, l'accident grave « classique » doit comprendre ces deux conditions. En effet, après la perte des pompes primaires, si l'un des systèmes indépendants de descente de barres de commande restait en fonctionnement il n'y aurait pas d'accident car une transition dans le circuit primaire de convection forcée en convection naturelle suffirait par la suite à refroidir le cœur en évacuant la chaleur résiduelle. D'ailleurs, pour le RNR-Na de conception intégrée, le « loss-of-coolant accident » (LOCA) des REP avec brèche dans le système primaire et perte du liquide caloporteur est palliée par une double cuve qui limiterait la perte et préviendrait le dénoyage du cœur ; de cette manière, le LOCA devient extrêmement improbable et certainement moins prioritaire à étudier que d'autres incidents graves.

Une sédimentation des débris du cœur a lieu dans la partie basse de la cuve. Un système d'anti recriticité doit fonctionner pour éviter l'accumulation de toutes les matières fissiles. S'il y a accumulation, une recriticité se produit à l'intérieur de la cuve.

La cuve est a priori conçue pour résister à ce type d'explosion, mais des parties plus fragiles comme le couvercle de cette cuve (permettant d'accéder au cœur pour le recharger en combustible) ou le système de traitement de l'argon (gaz de remplissage inerte) de la partie supérieure de la cuve pourraient subir des dommages. Des brèches pourraient se former laissant passer du sodium dans un premier temps puis un mélange de sodium sous forme vapeur et liquide et de produits de fission (PF) sous forme de vapeurs, d'aérosols et en suspension dans le sodium liquide.

Le sodium au contact de l'air s'oxyde puis entre en combustion (feu en spray ou en nappe), et crée par échauffement une surpression dans l'enceinte de confinement. Au dessus d'une certaine limite, une dépressurisation est nécessaire pour garder l'intégrité de l'enceinte (bien que le confinement soit dimensionné pour un feu majeur). Cette dépressurisation peut donc libérer des PF dans l'environnement, la filtration prévue n'étant pas efficace à 100% (notamment pour les gaz et vapeurs).

Il y a donc une très faible probabilité que des aérosols toxiques et contaminés (PF) soient libérés dans l'environnement mais il est nécessaire d'évaluer la quantité et la forme chimiques prise par les radioéléments issus de la fusion du combustible nucléaire susceptibles d'être relâchés.

I.5. Objectifs de la thèse

Dans le cadre de l'instruction du dossier de sûreté sur le futur réacteur de démonstration ASTRID, l'IRSN se doit d'identifier les conséquences d'un Accident Grave sur ce type de réacteur. L'IRSN est en train de développer un code de calcul, ASTEC-Na, qui simulera un AG de RNR-Na et en déterminera les conséquences.

Cette thèse a pour but de répondre à une partie de cet objectif en étudiant et modélisant une partie de l'AG : de la pulvérisation de sodium dans l'enceinte de confinement jusqu'aux réactions entre les aérosols d'oxyde de sodium issus de la combustion du sodium et les produits de fission issus du cœur du réacteur. L'étude de feux de sodium pulvérisé permettra de déterminer notamment la température, la surpression et la quantité d'aérosols relâchés dans l'enceinte de confinement. L'étude des aérosols de sodium permettra de connaître la nature et les vitesses de transformations de ces aérosols (notamment le temps pendant lequel ceux-ci resteront chimiquement toxiques). Et enfin, l'étude des interactions entre ces aérosols et les produits de fission permettra de mieux évaluer le terme source.

Les modélisations issues de cette thèse seront par la suite intégrées au code ASTEC-Na, qui permettra d'estimer le terme source de ce type d'AG.

I.6. Plan du mémoire

Suite à cette introduction générale, le manuscrit se divise en cinq grandes parties :

- Chapitre II : état de l'art concernant les feux de sodium pulvérisé et les aérosols de sodium (modélisations et études expérimentales)
- Chapitre III : réalisation des codes de calcul NATRAC (simulant les feux de sodium pulvérisé en milieu confiné) et STARK (simulant le vieillissement des aérosols d'oxyde de sodium en milieu confiné ou atmosphérique)
- Chapitre IV : étude expérimentale ESSTIA visant à déterminer la vitesse de transformation des aérosols d'oxyde de sodium et plus précisément les coefficients de diffusion à travers les différentes couches de l'aérosol (le phénomène limitant comme il sera expliqué par la suite)
- Chapitre V : retour de l'expérience ESSTIA sur la modélisation STARK
- Chapitre VI : réalisation de calculs Density Functional Theory (calculs à l'aide du code VASP) pour enquêter sur les interactions entre les aérosols d'oxyde de sodium et les produits de fission (Iode étant le PF prioritaire)

Ces cinq parties seront suivies d'une conclusion récapitulant les principaux résultats et les perspectives de la thèse.

Références bibliographiques du Chapitre I

- Casselmann, C., & Soucille, M. (2009). Les risques liés au sodium dans un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium : Etat des lieux des logiciels et des connaissances acquises par les programmes expérimentaux. *Rapport technique, IRSN/DPAM/SEMIC/2009-0113*.
- Chirac, J. (2006). *France, Loi n°2006-739 du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs*.
- Dufour, P. La conception des Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au Sodium. [présentation].
- Gen IV. (2001). Generation IV International Forum. *www.gen-4.org*.
- IAEA. (2001). Sustainable development and nuclear power. *Vienna: International Atomic Energy Agency*.
- IEA. (2006). World Energy Outlook. *International Energy Agency, www.worldenergyoutlook.org*.
- IN2P3. Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules. *www.in2p3.fr*.
- IRSN. (2012). Panorama des filières de réacteurs de génération IV : appréciations en matière de sûreté et de radioprotection. *Rapport IRSN/DG/2012-00002*.
- Lapouente, A. (2003). Facteur de mise en suspension : sodium contaminé, Rapport Interne Terme Source. *IRSN*.
- Lo Pinto, P., & Carlucci, B. (2010). Spécificité du RNR à sodium, Evolution de la démarche de sûreté et Impact sur la conception. [présentation].
- WENRA. (2008). WENRA statement on safety objectives for new power plants. *WENRA Reactor Harmonization Group, document faisant suite au rapport "Safety objectives for new power reactor*.

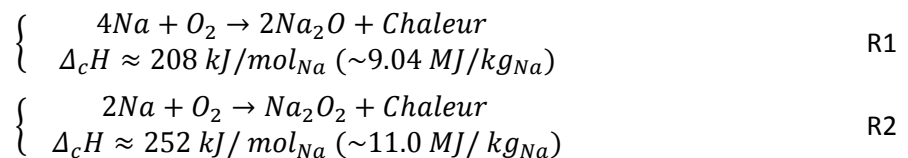
CHAPITRE II : ETAT DE L'ART CONCERNANT LES FEUX DE SODIUM EN SPRAY

La problématique de la thèse repose essentiellement sur le comportement du sodium lors d'un feu de sodium pulvérisé et sur les transformations physico-chimiques du sodium et des produits de combustion dans le contexte d'un AG sur RNR-Na.

Ce chapitre bibliographique a donc pour but de faire l'état des connaissances sur le sodium. Une première partie traite de sa chimie d'un point de vue général, puis une deuxième traite de l'oxydation et de la combustion de gouttelettes de sodium, d'un point de vue expérimental et théorique, enfin une dernière partie porte sur les aérosols d'oxyde de sodium, également d'un point de vue expérimental et théorique.

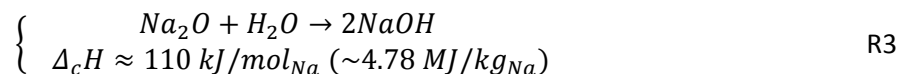
II.1. Chimie du sodium

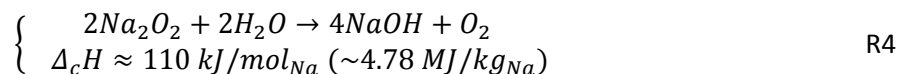
Le sodium au contact de l'air réagit violemment et crée des oxydes (Na_2O) et des peroxydes de sodium (Na_2O_2). Ces deux réactions produisent une grande quantité de chaleur :



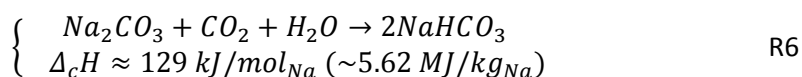
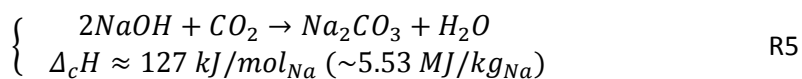
Il faut distinguer la réaction hétérogène (gaz-Na liquide) et homogène (gaz-vapeur de Na), cette dernière caractérisant la combustion du sodium si sa température (donc sa pression partielle) est suffisamment élevée.

Le sodium peut être rejeté sous deux formes, sous la forme de gouttelettes et de nappe. Lorsque l'évaporation du sodium est faible, il y a oxydation à l'interface liquide-gaz avec formation d'une croûte d'oxyde(s). Lorsque l'évaporation devient importante, la combustion en phase gaz commence. En présence d'eau, l'oxyde et le peroxyde peuvent réagir pour donner de l'hydroxyde de sodium (NaOH) :





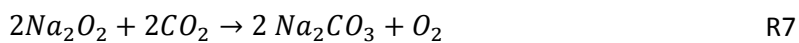
Toutes ces espèces chimiques (Na_2O , Na_2O_2 et $NaOH$) sont très toxiques pour l'être humain [KIS], et seules les transformations en carbonate et bicarbonate réduisent significativement la dangerosité de ces espèces. Pour cela, il faut du dioxyde de carbone et de nouveau de la vapeur d'eau, et on obtient du carbonate puis du bicarbonate :



En fonction de la quantité de sodium rejeté, toutes ces réactions peuvent ne pas être complètes dans une enceinte fermée en raison de la faible teneur relative de H_2O et de CO_2 et de la diminution, pouvant aller jusqu'à l'épuisement total de O_2 au cours du feu. Donc la toxicité et corrosivité des aérosols à l'intérieur de l'enceinte de confinement peut rester très importantes (Clough & Garland, 1971; Hofmann, Jordan, & Lindner, 1979; Okano & Yamaguchi, 2009; Subramanian, et al., 2009; Tsai, 1979).

De plus, il peut y avoir une interaction entre le sodium rejeté et du béton de la structure (si ce dernier n'est pas protégé par un revêtement métallique), mais ce phénomène dépasse l'objectif du travail actuel.

Une dernière réaction peut avoir lieu entre le peroxyde de sodium et le CO_2 si celui-ci est en excès :



II.2. Oxydation et combustion du sodium contaminé

II.2.1. Études expérimentales sur les gouttes de sodium

Dans cette partie, tous les graphiques, photos, schémas, équations et résultats sont tirés des documents cités en sous-titre.

i) MOREWITS et al. (Morewitz, 1977)

Morewits et al. (1977) ont étudié la combustion d'une goutte de sodium en chute libre (14,7 m de distance de chute). On peut voir ci-dessous, Figure 9, le schéma de l'expérience. Les gouttes de sodium ont un diamètre de 0,2 à 0,9 cm (barre d'erreur de 5%) et une température de 555°C à la sortie de l'injecteur. Elles sont recueillies à la suite de leur chute dans un collecteur saturé en argon.

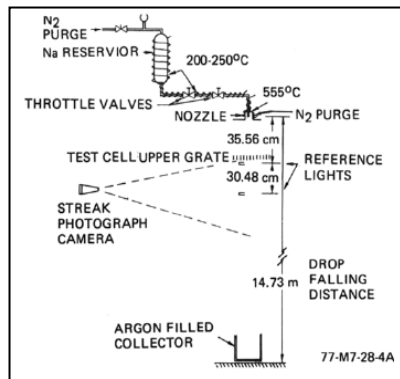


Figure 9 Schéma du générateur de gouttes de sodium

Chaque chute de goutte a été filmée (Figure 10) et analysée. Il en résulte que :

- les gouttes d'un diamètre inférieur à 0,3 cm finissent leur combustion avant la distance de chute de 14,7 m,
- les gouttes d'un diamètre supérieur à 0,8 cm sont instables et se divisent en gouttes de diamètre inférieur jusqu'à atteindre un diamètre stable.

La taille des gouttes de sodium est un paramètre très important, impactant fortement la quantité d'aérosols produits.

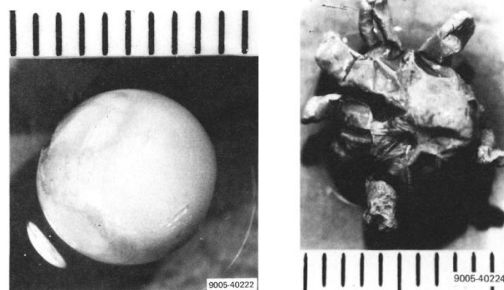


Figure 10 Gouttes collectées à 2,5 cm (gauche) et 45 cm (droite) de l'injecteur (Échelle-mm)

Une estimation fiable de la taille des gouttes est primordiale pour calculer la quantité d'aérosols libérés durant la combustion.

Les distances de chute avant combustion et la fraction de la masse de sodium consommé lors de la chute libre ont été mesurées lors de l'expérimentation et les mesures sont disponibles ci-dessous, Figure 11.

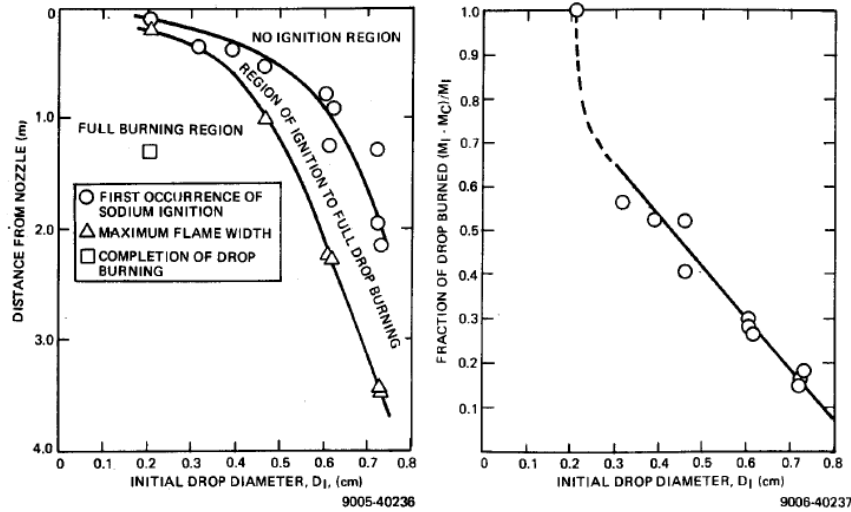


Figure 11 Distance de chute avant combustion de la goutte de sodium dans l'air (gauche) et fraction de la masse de sodium consommé durant la combustion à 14.73 m (droite)

Les résultats des expériences réalisées par Morewits *et al.* sont d'un très grand intérêt concernant la cinématique de chute et la fraction de la masse de sodium consommé (diamètre > 0,3 cm) lors de la chute libre. Ils serviront de base à la validation du code de calcul, déterminant si le modèle de transfert de chaleur et de cinématique déclenchant la combustion est bien adapté. Cependant, les résultats concernant la fraction de la masse de sodium consommé des gouttes d'un diamètre inférieur à 0,3 cm ne sont pas assez précis et ceux concernant les variations de température du sodium durant la chute sont très insuffisants (trop grande incertitude sur les résultats) pour servir à la validation d'un modèle théorique.

En déterminant l'instant précis du départ de la combustion, on détermine également le début de la production d'aérosols ; en déterminant la masse de sodium brûlé, on détermine la quantité d'aérosols produits ; le tout étant déterminé par la taille des gouttes de sodium.

ii) MAKINO et al. (Makino & Fukada, 2005)

Comme pour l'expérience précédente, le montage expérimental consiste à filmer la chute libre d'une goutte de sodium dans une atmosphère d'oxygène à l'aide d'une caméra (cf. Figure 12).

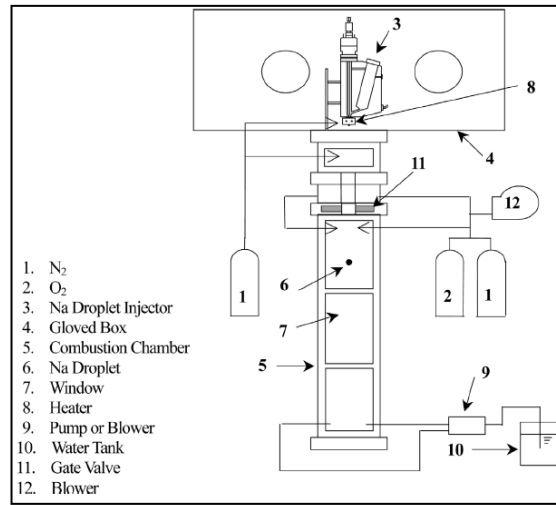


Figure 12 Montage expérimental

La cinématique de la chute des gouttes a été étudiée et accrédite le modèle théorique de la chute d'une sphère dans une atmosphère donnée (Figure 13, II.3.2.i).

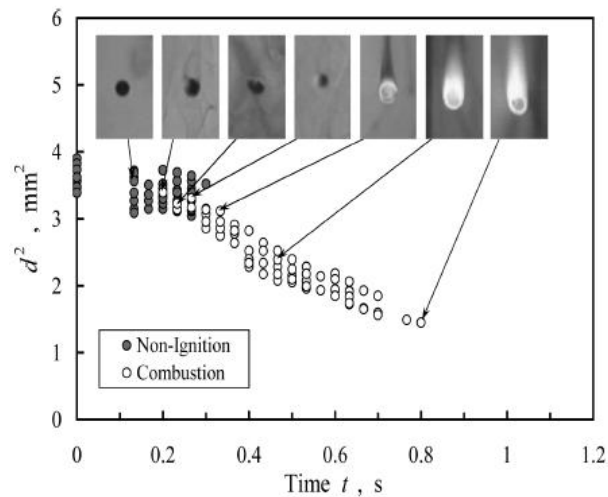


Figure 13 Comportement de la combustion d'une goutte de sodium dans l'air

L'expérience montre que le temps d'oxydation n'est pas négligeable et qu'il doit être pris en compte dans la modélisation afin de ne pas surestimer la quantité d'aérosols produite. En effet durant ce laps de temps d'oxydation, il n'y a pas production d'aérosols, ce phénomène a lieu uniquement lors de la combustion.

Cependant, l'étude montre une lacune lors de la combustion. La création de la flamme a pour effet d'augmenter artificiellement le diamètre de la goutte, d'augmenter le coefficient de traînée et donc de ralentir sa chute. L'étude montre que le coefficient de traînée a une valeur supérieure lorsqu'il y a combustion et que le nombre de Reynolds est supérieur à 500. Dans ces conditions, l'étude préconise un changement de la valeur du coefficient de traînée théorique, de 0,44 ultérieurement, à une valeur de 2 (cf. Figure 14).

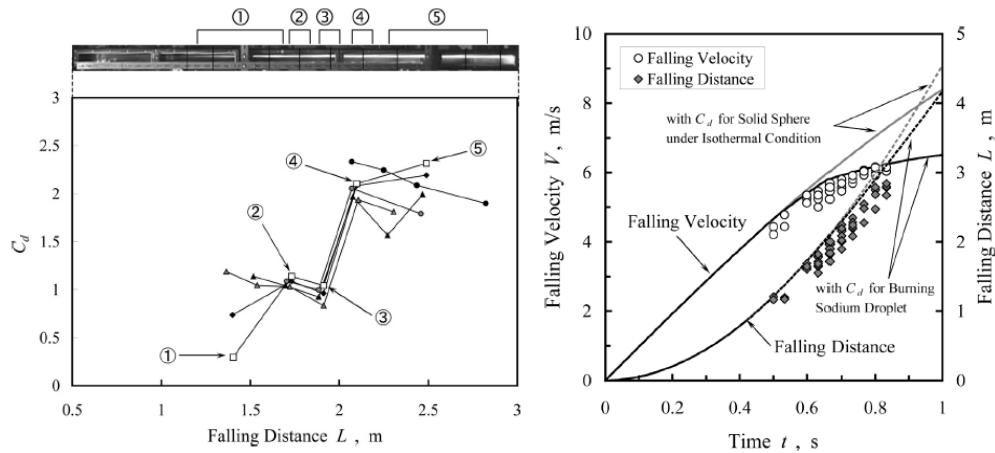


Figure 14 Variation du coefficient de traînée avant et après combustion (gauche) et variations en fonction du temps de la vitesse et la distance de chute d'une goutte de sodium

Les résultats présents ci-dessus montrent que la correction du coefficient de traînée coïncide parfaitement avec les résultats expérimentaux.

Cette étude de la cinématique sera précieuse pour comparer les différentes modélisations qui ont été réalisées dans les codes de calcul.

iii) AI LTV (Tsai, 1979)

Atomics International (AI) a conduit une série d'expériences sur les feux de sodium pulvérisé. Quelques kilogrammes de sodium (de 1,72 à 5,62 kg) ont été pulvérisés dans une enceinte (Large Test Vessel – LTV) avec différentes concentrations en oxygène (0 à 21%) et à différents taux d'humidité (48 à 8000 ppm vol).

Des mesures de pression, de concentration en oxygène et de quantité de sodium brûlé ont été faites.

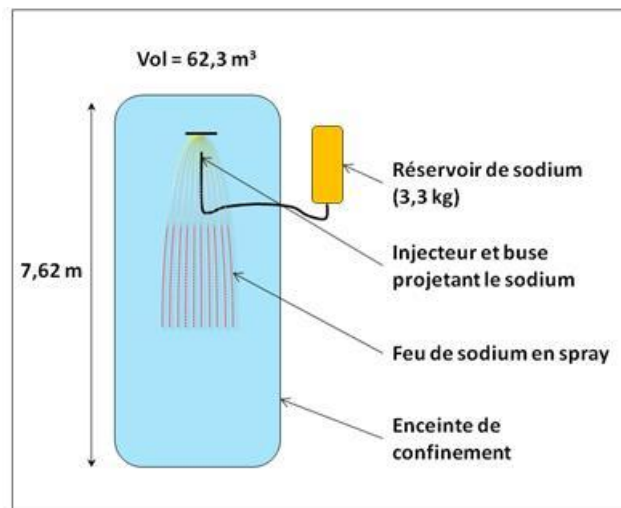


Figure 15 Schéma de l'expérience AI LTV

Les expériences AI LTV (cf. Figure 15) possèdent une documentation concernant les données d'entrée pour confronter ou valider les codes de calcul assez complète. On connaît notamment la taille moyenne des gouttes de sodium, donnée absente dans la plupart des expériences.

Cependant, les expériences réalisées ne sont pas représentatives de celles des AG (AG : pulvérisation possible de 2 tonnes de sodium). L'expérience servira donc la validation pour les feux de sodium de l'ordre de quelques kilogrammes.

iv) FAUNA (Cherdon, 1985)

Les expériences FAUNA (cf. Figure 16) consistent à injecter de 10 à 60 kg de sodium dans une enceinte de 200 m³ en 1 seconde. Les données d'entrée sont très complètes (masse de sodium, débit, températures, taux d'oxygène, ...) mais une donnée primordiale manque, la taille moyenne des gouttes de sodium.

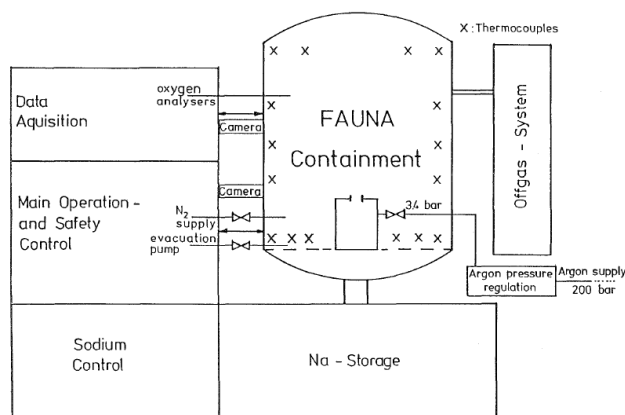


Figure 16 Schéma de l'expérience FAUNA

Les données de sortie des expériences sont également très pertinentes. La quantité de sodium brûlé y est détaillée ainsi que la concentration en oxygène mais aussi les variations de température de l'atmosphère de l'enceinte et de ses murs en fonction du temps et à différents points de l'enceinte. La plupart des expériences donne une température moyenne plus ou moins fiable. La pression est elle aussi mesurée en fonction du temps.

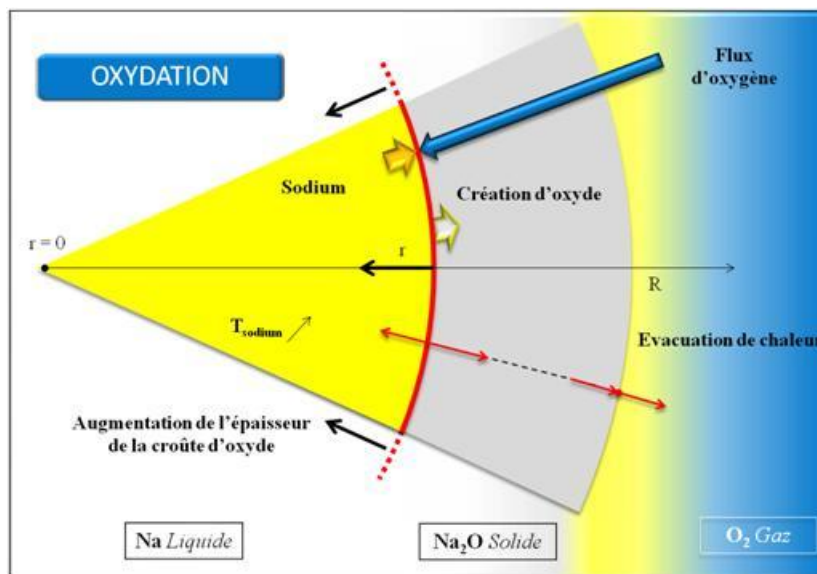
Bien que ne possédant pas d'information sur la taille moyenne des gouttes de sodium, l'expérience FAUNA est très riche et constitue l'expérience pour laquelle la plus grosse quantité de sodium a été pulvérisée un temps très court (situation se rapprochant le plus d'un AG).

L'expérience FAUNA fait le lien entre la proportion d'oxyde/peroxyde formée durant la combustion et l'évolution de la concentration en oxygène durant les expériences réalisées. Cependant il n'apparaît pas simple de dégager des tendances claires permettant d'envisager sur cette seule base de développer une modélisation empirique de l'évolution des concentrations des espèces formées en fonction de la quantité d'O₂. Or ce modèle a une importance non négligeable dans la construction d'une modélisation destinée à calculer la quantité d'aérosols de sodium produit lors d'un feu.

II.2.2. Phénoménologie de l'oxydation et de la combustion

Comme il a été dit précédemment (I.4.2), le sodium peut être éjecté de la cuve en spray, il sera donc sous forme de gouttelettes de sodium. Il faut étudier l'évolution du comportement de ces gouttelettes qui aura une influence sur les transformations physico-chimiques.

La goutte de sodium va donc être libérée (projetée puis en chute libre) dans une enceinte ayant une certaine concentration d'oxygène. Une première phase d'oxydation hétérogène commence qui a pour effet essentiel d'échauffer la goutte (ainsi que l'atmosphère de l'enceinte) et de former une couche d'oxyde de sodium à la surface de celle-ci (Ramsdale, 1989) qui s'épaissit au cours de la chute (perméabilité de la couche à l'oxygène qui permet à la réaction d'oxydation de se poursuivre à l'interface oxyde/sodium). De l'énergie est libérée sous forme de chaleur distribuée par convection à l'atmosphère de l'enceinte et au sodium liquide contenu dans la couche d'oxyde de la goutte. Le sodium liquide va s'échauffer jusqu'à ce que la pression partielle de la goutte permette d'évacuer du sodium sous forme vapeur à travers (ou en brisant) la couche d'oxyde. Ayant atteint un flux suffisant, cette vapeur s'enflamme au contact de l'air (cf. Figure 17), c'est la deuxième phase, celle de la combustion qui produit les aérosols d'oxydes de sodium. La goutte se consume jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de sodium à l'intérieur ou qu'elle se dépose et poursuive son oxydation mais plus lentement (régime de convection naturelle).



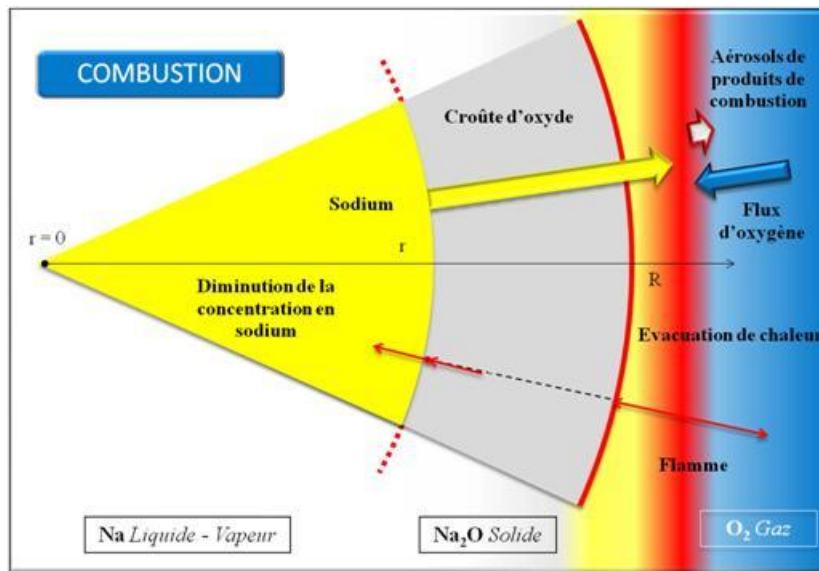


Figure 17 Phénoménologie de l'oxydation et de la combustion d'une goutte de sodium

Les aérosols d'oxyde de sodium, créés à la suite de la combustion des gouttes de sodium, réagissent avec l'atmosphère et se transforment en hydroxyde, carbonates et bicarbonate.

II.3. Modélisation d'un feu de sodium contaminé

II.3.1. Modélisations

Différentes modélisations ont été réalisées dans le passé. La partie, ci-dessous, résume les avantages et les inconvénients des modélisations des feux de sodium existant dans la littérature.

i) **NEWMAN (Newman, 1983)**

Dans cet article, Newman présente une série de modèles utilisables dans le cadre des feux de sodium. Les modèles les plus intéressants sont présentés ici.

Newman présente un modèle de taux de combustion essentiellement empirique. Un modèle plus théorique, et donc plus physique, semble plus efficient dans notre modélisation.

$$Br = r \left[9,95 \cdot 10^{-2} \left(\frac{T}{573} \right)^{1,75} X_{O_2} - 2,12 \cdot 10^{-3} \right]$$

Eq. 1

Br : Taux de combustion ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot 10^{-3}$)

r : Rayon de la goutte ($\text{m}\cdot 10^{-2}$)

X_{O_2} : Fraction molaire d'oxygène

T : Température (K)

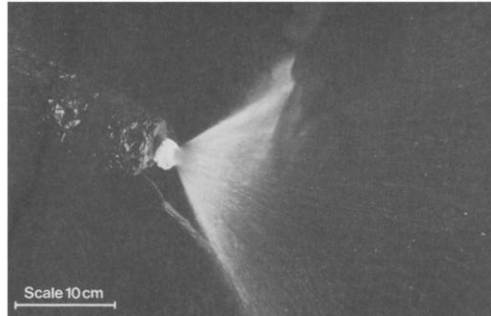


Figure 18 Combustion du sodium en spray

Une étude expérimentale (Koontz, Hubner, & Greenfield, 1969) montre qu'après la combustion de 181g de sodium dans une enceinte confinée de $0,89\text{m}^3$, à une concentration en oxygène 21% au départ de l'expérience, il est retrouvé 70% de peroxyde et 30% d'oxyde (cf. Figure 18).

Une autre expérience du même type (Chalot *et al.*, 1974) donne une proportion de 60% de peroxyde et 40% d'oxyde.

Ces expériences prouvent qu'il y a formation d'oxyde et de peroxyde mais aucune loi ne se dégage de manière à relier la proportion d'oxyde et de peroxyde formé durant la combustion à la concentration en oxygène de l'expérience.

Un modèle est proposé afin de déterminer le diamètre moyen des gouttes de sodium à partir de paramètres du jet ou de l'injecteur :

$$d_p = 36(d)^{0,56}(Re)^{-1}$$

Eq. 2

d_p : Diamètre de la goutte (μm)

d : Diamètre de l'injecteur (μm)

Re : Nombre de Reynolds

Malheureusement, dans de nombreux cas, les jets pulvérisés entrent en collision avec une surface très rapidement. Pour cette situation, un autre modèle est également proposé dépendant lui uniquement de propriétés du fluide :

$$d_p = \frac{500(\mu)^{1/5}}{v}$$

Eq. 3

μ : Viscosité cinématique ($\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

v : Vitesse du jet ($\mu\text{m}.\text{s}^{-1}$)

Ces deux modèles ont été évalués et comparés à des études expérimentales (expérience Al LTV), et les résultats ne sont pas concordants. On observe une large différence (facteur 3) entre les résultats théoriques et expérimentaux concernant les diamètres des gouttes. Ce type de modèle est très rare dans la littérature, et malheureusement, ces modèles ne sont pas concluants, la mesure expérimentale est la seule donnée tangible et utilisable.

ii) NACOM (Tsai, 1979)

NACOM est le seul code à notre connaissance qui simule la phase d'oxydation des gouttes de sodium dans un feu en spray pourtant basé des réactions thermiques dans l'enceinte de confinement ou des locaux de la centrale. Le choix d'ignorer l'oxydation a pour but de simplifier les codes (SPRAY) tout en surestimant légèrement les effets de température et de surpression. Il est donc conservatif³ de ne pas tenir compte de l'oxydation et ne présente pas d'effet négatif pour l'évaluation de la sûreté des installations. Dans le cadre de l'étude de la quantité d'aérosols libérés dans l'enceinte de confinement, ignorer l'oxydation conduit à surestimer fortement cette quantité. Il est donc nécessaire de prendre en compte ce phénomène afin d'avoir une estimation précise de la quantité d'aérosols rejetée dans l'enceinte de confinement.

La taille des gouttes a une très grande influence sur les résultats des codes de calcul. NACOM utilise un modèle empirique. Les coefficients sont donc liés aux caractéristiques des expériences tests et les valeurs mêmes de ces coefficients sont donc discutables lorsqu'on confronte le modèle à d'autres expériences.

Cependant, NACOM sous-estime fortement la part de sodium pulvérisée qui brûle de plusieurs dizaines de kilogrammes de sodium (30 kg de sodium injecté, sous estimation de NACOM de 76% (Scholtyssek & Murata, 1993)). Le modèle de combustion est responsable de cette sous-évaluation et est donc à revoir (*cf.* II.3.2.iii) :

³ Avec l'approche conservatrice, les conséquences du point de vue de la sûreté sont maximisées en choisissant des valeurs conservatives pour les modèles physiques incertains ainsi que pour les conditions initiales et limites. Ces conservatismes sont choisis de façon quasi certaine que les conséquences calculées sont largement supérieures, du point de vue de la sûreté, aux conséquences réelles en cas d'accidents (*cf.* projet BEMUSE).

$$K = \frac{8 \lambda_{sv}}{C_{psv} \rho_g} \ln(1 + B)$$

Eq. 4

ρ_g : Masse volumique de la goutte de sodium ($kg.m^{-3}$)

λ_{sv} : Conductivité thermique du sodium vapeur ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

C_{psv} : Chaleur spécifique du sodium vapeur ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

B : Nombre de transfert (cf. II.3.2.iii)

Le code de calcul NACOM ne prend pas en compte le rayonnement des gouttes de sodium pendant leur chute.

Les réactions chimiques implémentées dans le modèle se limitent aux réactions entre sodium et oxygène donnant de l'oxyde ou du peroxyde de sodium. La proportion de production oxyde/ peroxyde est une donnée utilisateur, la version étudiée ne prend en compte que la création d'oxyde. Le code ne prend pas compte la création d'hydroxyde et des carbonates de sodium, ainsi que la composition chimique de l'atmosphère de l'enceinte en dioxyde de carbone et eau.

iii) SPRAY (Shire, 1977)

SPRAY est un code de calcul simulant les feux de sodium en spray. Il a pour but de calculer la température et la surpression dans une enceinte confinée soumise à un feu de sodium. A ce titre et par soucis de rapidité de calcul, il ne modélise pas l'oxydation des gouttes de sodium (conservatif). Cela a pour effet de surestimer fortement la quantité d'aérosols produite, lacune majeure pour notre problématique.

Le code SPRAY2 utilise une loi de distribution de type "log normal" pour le calcul des diamètres des gouttes de sodium. Le diamètre moyen des gouttes est toujours une donnée utilisateur, mais ce modèle de distribution logarithmique semble plus fiable que le modèle utilisé par NACOM, modèle réalisé à partir d'expériences et dépendant de constantes liées au matériel d'injection utilisé. La fonction de distribution est présentée ci-dessous (Shire, 1977) :

$$f(d) = \frac{1}{d \ln \sigma_G \sqrt{2\pi}} \exp - \left[\frac{(\ln d - \ln d_G)^2}{2 \ln^2 \sigma_G} \right]$$

Eq. 5

d : Diamètre de la goutte

d_G : Diamètre médian

σ_G : Déviation géométrique standard

Contrairement à NACOM, SPRAY modélise le rayonnement des gouttes de sodium et également la flamme produite durant la combustion. Le modèle de transfert de chaleur est bien plus abouti que celui de NACOM par exemple (cf. Figure 19).

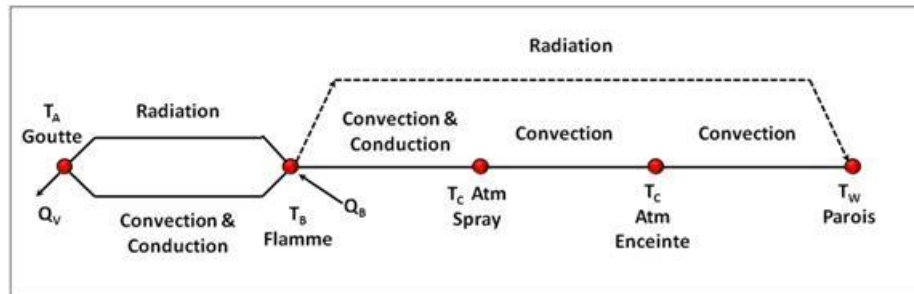


Figure 19 Modèle du transfert de chaleur de SPRAY2

SPRAY modélise aussi la création d'hydroxyde et donc les variations du taux d'humidité dans l'enceinte de confinement.

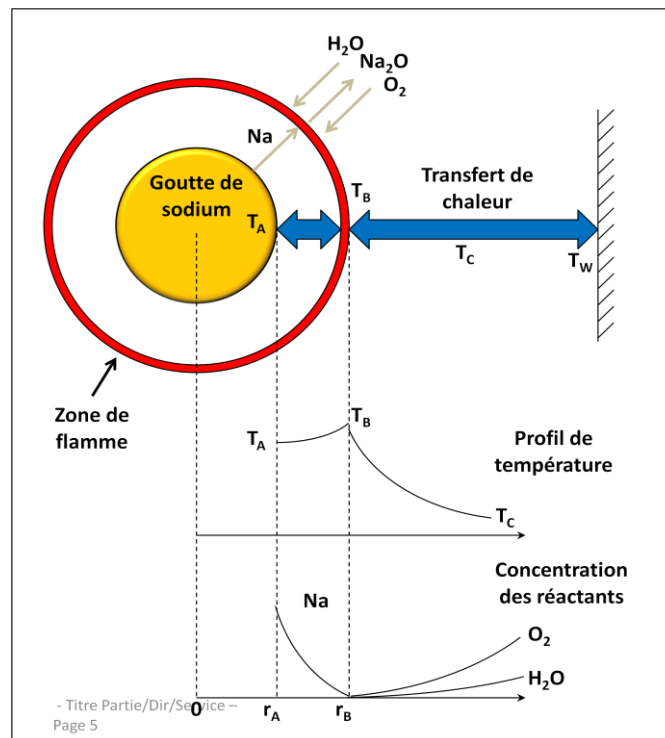


Figure 20 Schéma de la modélisation de la combustion d'une goutte de sodium de SPRAY2

N'ayant pas pu faire de calcul avec SPRAY-FORTRAN sur les expériences AI LTV et FAUNA, on ne peut pas conclure sur la validité des atouts de SPRAY par rapport à NACOM.

iv) CONTAIN-LMR (Murata, 1993)

CONTAIN-LMR est un code de calcul simulant toutes les étapes d'un AG d'un RNR-Na. En ce qui concerne la partie feu de sodium pulvérisé, ce code reprend une version améliorée de NACOM. Le modèle de combustion a été changé, un modèle de rayonnement a été ajouté et l'ensemble des réactions chimiques a été pris en compte. Une série de données fixe le taux de production oxyde/peroxyde en fonction du taux d'oxygène.

N'ayant pas accès au code en lui-même, il n'a pas été possible de tester l'ensemble de ces modifications par manque de données. Cependant, (Scholtyssek & Murata, 1993) a montré les nettes améliorations des résultats entre la version NACOM et la version NACOM améliorée dans CONTAIN concernant l'estimation de la température et la surpression dans l'enceinte.

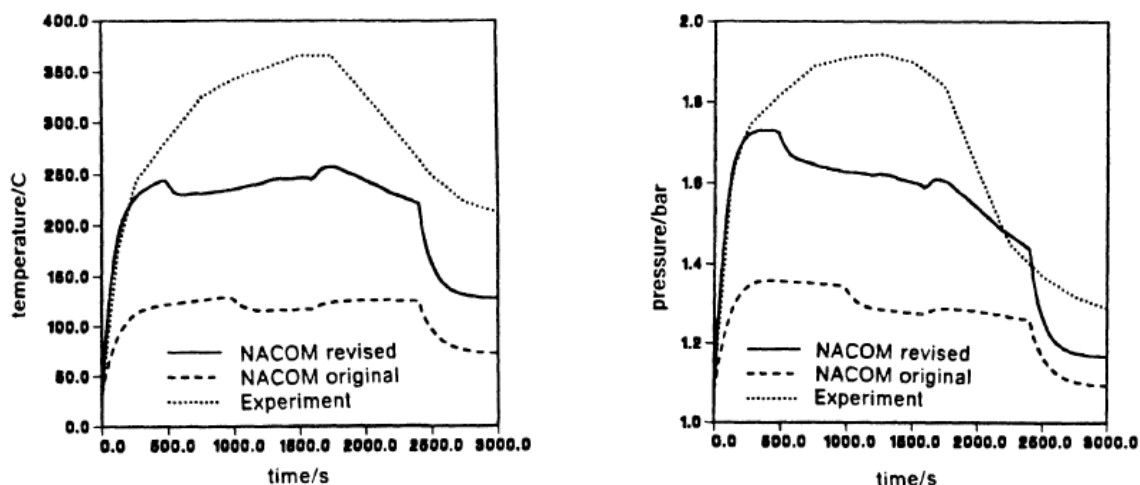


Figure 21 SOFICOV expérience : comparaison de la température de l'atmosphère et de la pression de l'enceinte entre les différentes versions de NACOM

v) FEUMIX-PULSAR (Labracherie & Le Saux, 1998)

FEUMIX-PULSAR est l'association de deux codes de calcul pour modéliser la combustion d'un feu de sodium dans un ou plusieurs locaux. FEUMIX calcule les conséquences thermodynamiques et PULSAR traite de l'interaction des gouttes de sodium avec l'atmosphère de l'enceinte de confinement dans le cas d'un AG.

Le code de calcul PULSAR utilise le modèle standard du taux de combustion modifié par rapport à NACOM, prenant en compte l'interaction de la flamme sur le taux de combustion. Cette correction est infime du modèle standard pour les expériences de quelques kilogrammes de

sodium injecté mais devient non négligeable pour celles où il est question de plusieurs dizaines de kilogrammes.

Modèle standard :

$$K = \frac{8 \lambda_{sv}}{C_{psv} \rho_g} \ln(1 + B)$$

Eq. 4

ρ_g : Masse volumique de la goutte de sodium ($kg.m^{-3}$)

λ_{sv} : Conductivité thermique du sodium vapeur ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

C_{psv} : Chaleur spécifique du sodium vapeur ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

B : Nombre de transfert

Modèle standard modifié :

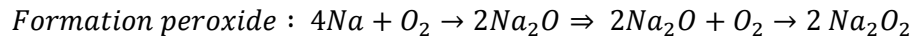
$$K = \frac{8 \lambda_{sv}}{C_{psv} \rho_g} \ln(1 + B) \left[1 + \left(0,17 Re^{1/2} Sc^{1/3} \frac{B}{\ln(1 + B)} \right) \right]$$

Eq. 6

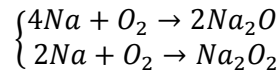
Re : Nombre de Reynolds

Sc : Nombre de Schmidt

Une loi présente dans FEUMIX fixe le rapport entre la production d'oxyde et de peroxyde en fonction du taux d'oxygène. On considère que la réaction sodium/oxygène génère en premier lieu de l'oxyde. Cet oxyde peut réagir avec l'oxygène pour donner du peroxyde si la concentration en oxygène est suffisante.



Réactions qui peuvent avoir lieu :



R1, R2

La loi présente dans FEUMIX prévoit :

$$\begin{cases} \text{Si } C_0 \geq 21\%, & \text{Seul le peroxyde est présent} \\ \text{Si } C_0 \leq 10\%, & \text{Seul l'oxyde est présent} \\ \text{Si } 21\% \geq C_0 \geq 10\%, & \text{Une loi linéaire de corrélation s'applique} \end{cases}$$

C_0 : Taux d'oxygène

Effectivement des études montrent qu'à une concentration en oxygène de 21%, seul le peroxyde est créé, et que lorsque la concentration en oxygène est faible, seul l'oxyde est créé. Néanmoins, aucun article ne montre qu'il y a une loi linéaire entre une concentration à 21% et 10%. Une erreur de cette corrélation par rapport à la réalité peut avoir des conséquences non négligeables sur les résultats (température et pression). La plupart des codes de calcul ont une donnée utilisateur indépendante de la concentration en oxygène.

vi) DISCUSSION

La phénoménologie des transformations physico-chimiques d'une goutte de sodium en interaction avec une atmosphère confinée est globalement bien connue, bien que peu de codes de calcul ne la traitent dans son intégralité (oxydation/combustion et chimie de l'ensemble des produits de combustion). Cependant différents points restent à éclaircir.

Peu d'articles traitent de la fissure de la cuve du RNR. Cette fissure pourrait provenir d'une rupture dans le système de filtration de l'argon, due à la surpression au moment de l'accident ou à une brèche de la cuve elle-même. Les dimensionnements de la brèche de ces deux scénarios sont très mal connus. Une surestimation de la fuite serait de considérer une masse de 2 tonnes de sodium sous forme pulvérisée dans l'enceinte de confinement en un laps de temps d'une seconde. La méconnaissance du scénario type de l'accident nécessite la réalisation de calculs dans une large gamme de fuites (jusqu'à 2 t, limite supérieure). La définition des paramètres d'entrée d'un AG sur un RNR-Na prête donc à discussion.

Le modèle de taux de combustion CONTAIN n'est pas publié et il serait nécessaire de le connaître afin de le comparer à celui de PULSAR. La connaissance du modèle de combustion est très importante afin de calculer avec précision la température et la surpression dans l'enceinte de confinement. NACOM présente un modèle de taux de combustion qui sous-estime très fortement la température et la surpression pour des feux de plusieurs dizaines de kilogrammes de sodium. Ce modèle de combustion doit donc être fiable pour tous les feux de sodium.

La part d'oxyde/peroxyde formé doit aussi être connue avec bien plus de précision. Seul FEUMIX précise une loi logique de cette fraction. Une étude expérimentale sur ce taux de formation de l'oxyde et du peroxyde de sodium en fonction du taux d'oxygène doit être réalisée afin de modéliser de façon satisfaisante cette transformation. Les connaissances sur la fraction oxyde/peroxyde ne peuvent pas être négligées dans la modélisation.

Des zones d'ombres subsistent, le dimensionnement de l'AG dans le confinement primaire devrait être mieux connu et donc prêter à davantage de recherche, donnant ainsi accès à des données jusqu'ici inconnues (hypothèse plus affinée par exemple de la masse de sodium pulvérisée et de son temps d'injection). La proportion d'oxyde/peroxyde devrait faire l'objet d'études expérimentales afin d'être déterminée expérimentalement.

vii) CONCLUSION PRELIMINAIRE

Des codes plus ou moins valides servent à simuler l'AG dans le confinement primaire mais ne présentent pas, au vu des informations collectées, la rigueur scientifique nécessaire à l'élaboration d'un véritable code de calcul validant la sûreté nucléaire.

On observe que la phénoménologie des feux de sodium pulvérisé est globalement connue et est donc susceptible d'être modélisée avec précision (oxydation/combustion, cinématique, chimie de base liée à l'oxydation et la combustion, ...). Cependant des zones d'ombre doivent être éclaircies.

- L'étude du confinement primaire, lors d'un AG, doit être approfondie afin de donner un scénario plus précis sur ce qui se passe dans la cuve du réacteur.
- L'étude de la formation de l'oxyde/péroxyde doit être réalisée, car réalisable en théorie par l'étude de la consommation des gaz en espace confiné.
- Les deux suggestions d'études devraient apporter au code envisagé une finesse (modélisation des différents modèles physiques nécessaires) et une précision (diminution de l'incertitude sur les résultats), non atteinte pour les codes de calcul existants aujourd'hui.

II.3.2. Physique de l'oxydation et de la combustion

La phénoménologie de la combustion et de l'oxydation des gouttes de sodium est aujourd'hui connue et maîtrisée. L'ensemble des équations qui régissent cette phénoménologie est présenté dans ce sous paragraphe (Plumecocq & Layly, 2007; Tsai, 1979) :

i) Cinématique

Un des premiers éléments qu'il faut calculer est la relaxation dynamique des gouttes de sodium (chute libre de gouttes considérées comme sphériques) :

$$m \frac{d U_g}{dt} = mg - R_T$$

Eq. 7

U_g : Vitesse de la goutte ($m.s^{-1}$)

g : Constante de gravité ($m.s^{-2}$)

R_T : Traînée ($m.kg.s^{-2}$)

m : Masse de la goutte (kg)

$$R_T = \frac{\pi D_{gc}^2}{8} \rho_{air} C_D(Re) U_g^2$$

Eq. 8

D_{gc} : Diamètre de la goutte avec la croûte (m)

C_D : Coefficient de traînée

ρ_{air} : Masse volumique moyenne de l'air ($kg.m^{-3}$)

Or

$$m = \frac{\pi}{6} \rho_g D_{gc}^3$$

Eq. 9

ρ_g : Masse volumique moyenne de la goutte de sodium ($kg.m^{-3}$)

D'où

$$\frac{d U_g}{dt} = g - \frac{3 \rho_{air} C_D(Re)}{4 \rho_g D_{gc}} U_g^2$$

Eq. 10

Où le nombre de Reynolds est donné par :

$$Re = \frac{U_g D_{gc}}{\nu} = \frac{U_g D_{gc} \rho_{air}}{\mu(T)}$$

Eq. 11

ν : Viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$)

μ : Viscosité dynamique ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)

ii) Phase d'oxydation

- Le transfert de masse d'oxygène vers une goutte de sodium en chute libre est calculé par :

$$\frac{d m_{cl}}{dt} = \pi D_{gc} \frac{Y}{i} D_m C_{psv} (2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3})$$

Eq. 12

D_m : Coefficient de diffusion massique ($m^2.s^{-1}$)

Sc : Nombre de Schmidt

C_{psv} : Chaleur spécifique du sodium vapeur ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

Y : Fraction molaire du dioxygène dans l'air

i : Rapport stœchiométrique

m_{cl} : Masse de la goutte de sodium avec la croûte

$$Sc = \frac{\nu}{D_m}$$

Eq. 13

Le premier terme représente la diffusion $(2 \pi D_{gc} \frac{Y}{i} D_m C_{psv})$ et le deuxième terme la convection $(0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \pi D_{gc} \frac{Y}{i} D_m C_{psv})$.

- Le transfert de chaleur entre la goutte et l'atmosphère est donné par :

$$m_g C_{v,g} \frac{dH_{tot}}{dt} = \pi \lambda_{sl} D_g (2 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3})(T_{eb} - T_g)$$

Eq. 14

D_g : Diamètre de la goutte de sodium liquide (m)

T_g : Température de la goutte de sodium (K)

T_{eb} : Température d'ébullition du sodium (K)

λ_{sl} : Conductivité thermique du sodium liquide ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

Pr : Nombre de Prandtl

$$Pr = \frac{\mu C_{psv}}{\lambda_{sv}} = \frac{\frac{\mu}{\rho_g}}{\frac{\lambda_{sv}}{\rho_g C_{psv}}} = \frac{\nu}{\alpha}$$

Eq. 15

α : Diffusivité thermique ($m^2.s^{-1}$)

iii) Phase de combustion

- La combustion de la goutte est prise en compte (D^2 -Law) (Godsave, 1953) :

$$\frac{dD_g^2}{dt} = -K$$

Eq. 16

$$K = \frac{8 \lambda_{sv}}{C_{psv} \rho_g} \ln(1 + B) \left[1 + \left(0,17 Re^{1/2} Sc^{1/3} \frac{B}{\ln(1 + B)} \right) \right]$$

Eq. 4

λ_{sv} : Conductivité thermique du sodium vapeur ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

$$B = \frac{1}{l} \left[\frac{\Delta h Y}{i} + C_{psl}(T - T_{eb}) \right]$$

Eq. 17

l : Chaleur latente de vaporisation du sodium ($J.kg^{-1}$)

Δh : Quantité de chaleur mise en jeu lors de la combustion du sodium ($J.kg^{-1}$)

C_{psl} : Chaleur spécifique du sodium liquide ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

T : Température du milieu (K)

T_{eb} : Température d'ébullition du sodium liquide (K)

- Le transfert de masse vers une goutte Na en chute libre en phase combustion est donné par :

$$\frac{d m_{cl}}{dt} = \frac{\pi \lambda_{sv} D_g}{C_{psv}} (2 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3}) \ln(1 + B)$$

Eq. 18

De même ici, le premier terme représente la diffusion et le deuxième terme la convection.

Et enfin, le transfert de chaleur est donné par :

$$m_g C_{v,g} \frac{dH_{tot}}{dt} = \frac{\pi \lambda_{sv} D_g}{C_{psv}} (2 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3}) \ln(1 + B) (\Delta h - l)$$

Eq. 19

L'ensemble de ces équations est utilisé pour calculer l'oxydation puis la combustion du feu de sodium en spray en fonction des paramètres physiques déterminés expérimentalement.

Une étude des paramètres physiques utilisés par NACOM a été réalisée (cf. Annexe : Propriétés physiques). Les expressions utilisées par NACOM datent des années 70, et depuis des expériences ont permis d'affiner les données (chaleur spécifique du sodium, densité volumique, chaleur latente, ...) utiles pour le modèle.

Cette étude de la cinématique d'une goutte est indispensable afin de déterminer le déclenchement de la combustion, et donc le déclenchement de la production des aérosols. On ne présente pas la manière dont cette modélisation traite la chaleur dégagée pour calculer la température et la pression dans l'atmosphère (avec transferts de chaleur entre atmosphère et parois). Cette modélisation assez classique n'est pas le but principal du présent travail. En effet, notre intérêt ne concerne que les gouttes.

II.4. Études expérimentales sur les aérosols de sodium

Les expériences référencées ici traitent principalement de l'aspect physique des aérosols (les aspects physico-chimiques ayant été très peu traités dans la littérature).

i) MOREWITZ et al. (Morewitz, 1977)

Morewitz a analysé expérimentalement la forme, le diamètre et les textures des aérosols issus de la combustion du sodium dont des photographies sont reproduites ci-dessous (Figure 22).

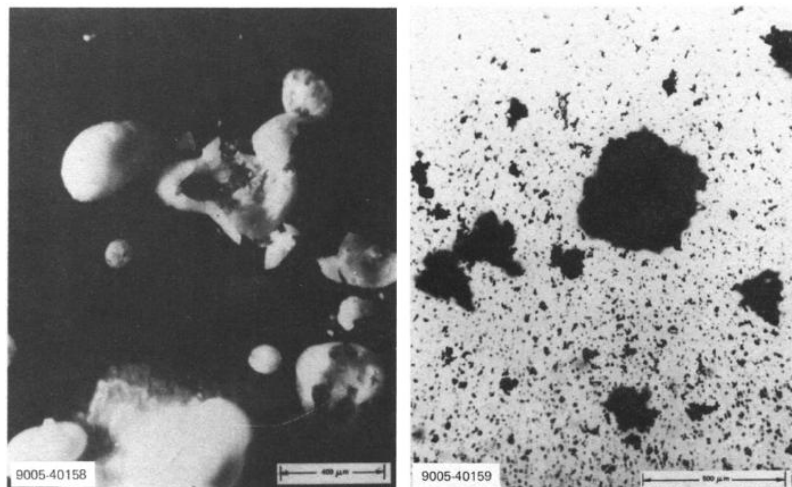


Figure 22 Retombée d'hydroxyde de sodium (gauche, échelle 400 µm) et bicarbonate de sodium (droite, échelle 500 µm)

Les aérosols d'oxyde de sodium produits sont constitués de couches qui se forment à la suite des réactions chimiques (hydroxyde, carbonate et bicarbonate). L'étude montre la grande complexité des couches qui se forment, pouvant aller d'une couche liquide lors de la formation de l'hydroxyde de sodium pour un rapport élevé entre le nombre de moles d'eau et d'oxyde, à une couche de carbonate solide et craquelé. L'étude a mis en lumière la taille micrométrique et la structure complexe des aérosols créés durant un feu de sodium, aérosols pouvant être respirés par l'homme suite à un accident.

Aucune étude n'a traité, jusqu'à ce jour, des caractéristiques physiques des aérosols formés suite à la combustion de sodium (structure, porosité, tortuosité, ... pour les cinq différentes natures possibles de ces aérosols).

ii) BARBE (Barbe, 1985)

Le travail mené durant la thèse de Barbe met en avant les grandes difficultés à déterminer et donc à étudier une seule espèce des différents composés du sodium, oxyde, peroxyde, hydroxyde et carbonates. Néanmoins, la thèse a permis de faire une analyse assez complète des aérosols de peroxyde de sodium (aérosols prédominants pour une atmosphère constituée à 21% d'oxygène).

Diamètre aérodynamique (μm)	Diamètre observé au microscope à titre indicatif (μm)	Nbre de particules par mm^2	Masse de Na_2O_2 par cm^2 (g)	Facteur de forme dynamique κ	Diamètre du volume équivalent calculé (μm)	Diamètre du volume équivalent si $\kappa = 1$ et $\rho = 2,805$ (μm)
0,255	0,25 à 0,3	51840	$2,49 \cdot 10^{-8}$	$1,27 \Rightarrow \alpha = 0,64$	0,148	0,125
0,415		140350	$1,851 \cdot 10^{-7}$	0,95	0,21	0,22
0,44	0,30 (net)	57856	$9,61 \cdot 10^{-8}$	0,95	0,225	0,23
0,575		71600	$1,780 \cdot 10^{-7}$	0,73		
1,9	1,65 \pm 0,5	30453	$5,198 \cdot 10^{-6}$	0,92	1,05	1,1

Barbe montre expérimentalement que les aérosols de peroxyde de sodium ont un diamètre aérodynamique moyen de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ et un facteur de forme aérodynamique est proche de 1. Ces aérosols sont donc essentiellement sphériques et ont une densité proche de celle du composé de peroxyde de sodium.

En l'absence d'informations supplémentaires, nous ferons l'hypothèse que les aérosols d'oxyde, et donc d'hydroxyde et de carbonate ont les mêmes caractéristiques que celles citées ci-dessus.

iii) BASKARAN et al. (Baskaran, 2006)

L'étude expérimentale menée par Baskaran vise à déterminer, notamment le diamètre des aérosols de sodium, estimé par le passé entre $1,6$ à $1 \mu\text{m}$. Cette étude est une des plus récentes menées et est concordante avec les résultats obtenus avec d'autres études ces dix dernières années (Subramanian, et al., 2009).

L'expérimentation consiste à mesurer le diamètre des aérosols de sodium, circulant dans une chambre, à l'aide d'un laser et d'un programme de traitement des données, MASTERSIZER (cf. Figure 23 et Figure 24).

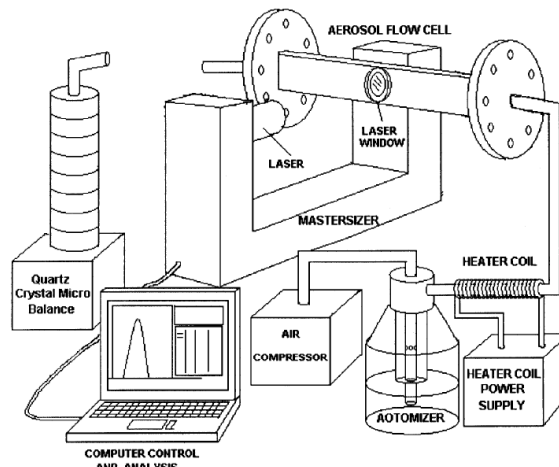


Figure 23 Dispositif expérimental permettant la mesure de la taille des aérosols de sodium

Les résultats de l'étude sont présentés ci-dessous :

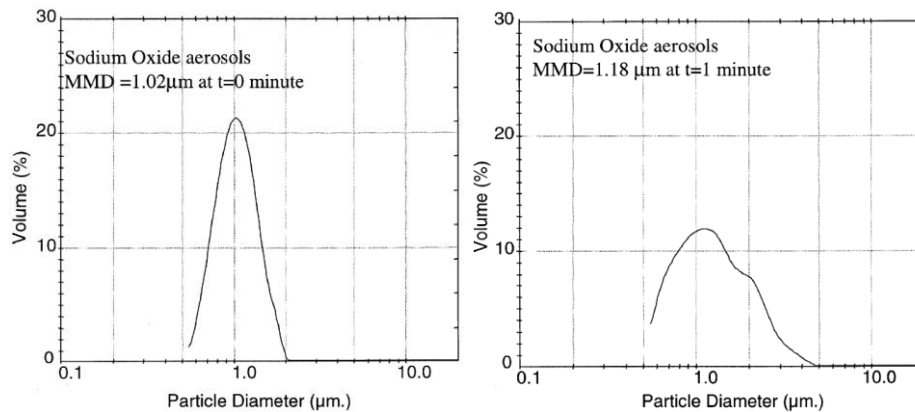


Figure 24 Distribution en taille à t=0 (temps injection) et t=1 min d'aérosols d'oxyde de sodium

La taille moyenne des aérosols d'oxyde de sodium libéré durant cette expérience simulant un feu de sodium est de $1,02 \mu\text{m}$ (MMD) à t=0 avec un écart type logarithmique de 1,2. Ce résultat est concordant avec les autres études menées sur le sujet.

On peut donc conclure que les aérosols libérés lors d'un feu de sodium ont un diamètre de $1 \mu\text{m}$ et une distribution avec un écart type de 1,2 (distribution très piquée sur $1 \mu\text{m}$).

On observe sur le deuxième graphique (t = 1 min), la progression d'un deuxième pic à $2 \mu\text{m}$ résultant de processus d'agglomérations.

Un grand nombre d'études des aérosols de sodium tend vers les conclusions citées ci-dessus. L'étude de Baskaran étant l'une des plus précises et des plus récentes, il a été choisi de la mettre en avant dans ce rapport, néanmoins bien d'autres études ont été publiées :

- (Ettinger, Moss, & Busey, 1966)
- (Morewitz, 1977)
- (Fermadjian, 1979)
- (Barbe, 1985)
- (Subramanian & Baskaran, 2007)

iv) CHERDRON (Cherdron, Jordan, & Lindner, 1984)

Le travail de Cherdron (Cherdron, et al., 1984) vise à caractériser les propriétés et transformations chimiques des aérosols issus d'un feu de sodium pulvérisé. L'article montre clairement les transformations en peroxyde, hydroxyde et carbonates ainsi que l'influence forte du taux d'humidité dans les transformations. Le point le plus important est la différence entre les vitesses de transformations chimiques attendues (de l'ordre de la seconde) et les vitesses mesurées (cf. Figure 25) même pour des taux d'humidité relative élevés.

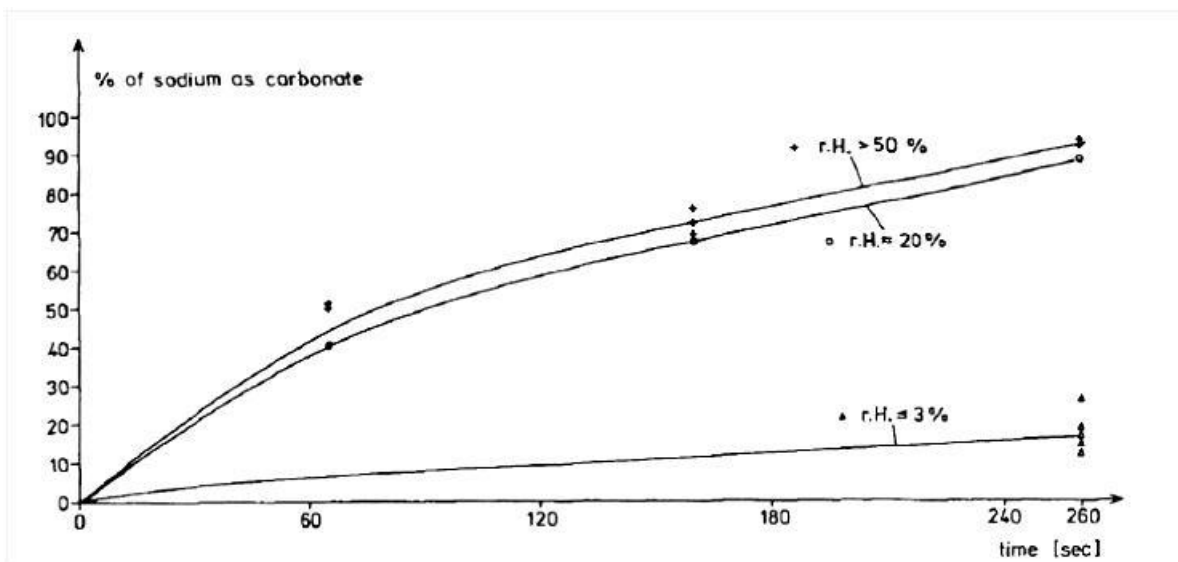


Figure 25 Formation d'aérosols de carbonates durant un feu de sodium

Cet article (Cherdron, et al., 1984) éclaire sur les temps de transformation des aérosols de sodium. Mais le manque de précision sur les mesures des tailles des aérosols et des densités à l'intérieur de l'enceinte de confinement de l'expérience n'est pas suffisant.

Cet article donne des tendances claires de transformations chimiques des aérosols de sodium mais ne peut être une référence de validation pour une modélisation ou un code de calcul.

II.5. Modélisation des aérosols de sodium

La partie ci-dessous présente les modélisations du comportement des aérosols de sodium publiées dans la littérature **sachant que très peu d'articles ont été écrits sur le sujet.**

i) CLOUGH et GARLAND (Clough & Garland, 1971)

Dans l'étude de Clough et Garland, la vitesse de réaction entre l'eau et l'oxyde de sodium n'a pas été étudiée car extrêmement rapide. Dans les conditions d'un AG, ce taux diminue au fur et à mesure de l'accident, mais pas assez pour atteindre un faible taux d'humidité dans l'air. Le dioxyde de carbone, lui, va être totalement consommé par l'hydroxyde pour former du carbonate et par le carbonate pour former du bicarbonate. La vitesse de réaction entre l'hydroxyde et le dioxyde de carbone se doit donc d'être étudiée en priorité.

En réalité, trois phénomènes interviennent lors de l'interaction de l'eau avec l'hydroxyde de sodium : la diffusion dans l'air, la diffusion dans le carbonate et la réaction chimique en elle-même. Si on calcule le rapport des vitesses par rapport à la diffusion dans le carbonate, on obtient un rapport de 1 pour la diffusion dans le carbonate, de 106 pour la réaction chimique et un rapport supérieur à 50000 pour la diffusion dans l'air (Gilardi, et al., 2013). Donc seule la diffusion dans la couche est prise en compte dans la modélisation, élément sous-entendu par Clough et Garland ou par Cooper.

Le modèle décrit par CLOUGH et GARLAND de la vitesse de réaction entre le dioxyde de carbone et l'hydroxyde de sodium par diffusion est présenté ci-dessous :

$$\frac{da}{dt} = \frac{4 \pi r D C}{\frac{D}{r \vartheta \alpha} + \frac{r}{r + \Delta}}$$

Eq. 20

a : Nombre de molécules absorbées durant le temps t (mol)

D : Coefficient de diffusion du gaz considéré dans l'air ($m^2.s^{-1}$)

C : Concentration du gaz ($mol.m^{-3}$)

r : Rayon de l'aérosol (m)

α : Probabilité de capture d'une molécule du gaz par la surface de la couche considérée de l'aérosol

Δ : Distance du libre parcours moyen de la molécule (m)

$$\vartheta = \left(\frac{R T}{2 \pi M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Eq. 21

ϑ : Vitesse moyenne de la molécule (m.s⁻¹)

M : Masse molaire du gaz (g.mol⁻¹)

La difficulté avec un tel modèle est que ses coefficients et notamment le coefficient de diffusion seront assez difficiles à déterminer expérimentalement.

Calcul du taux de diffusion du dioxyde de carbone :

$$Qt = 4 \pi D t \frac{a b}{b - a} (C_2 - C_1)$$

Eq. 22

Qt : Taux de diffusion durant le temps t (mol.s⁻¹)

a : Rayon de la couche de l'aérosol au sein de laquelle les molécules diffusent (m)

b : Rayon total de la goutte (m)

C_2 : Concentration à la surface de la goutte

C_1 : Concentration à la surface de la sphère de rayon a

Comme précédemment, le coefficient de diffusion semble très difficile à déterminer et cela implique donc de tenir compte des incertitudes associées.

Tableau 1 Temps de réaction théoriques du CO₂ avec des aérosols de carbonate

Masse de sodium (g)	R.H. (%)	Rayon de la goutte d'hydroxyde de sodium (μm)	Temps de réaction (s)
7x10 ⁻¹⁷	99	0.1	10 ⁻⁴
5x10 ⁻¹⁴	99	1.0	10 ⁻²
5x10 ⁻¹¹	99	10	1
1x10 ⁻¹⁵	40	0.1	10 ⁻²
1x10 ⁻¹²	40	1.0	1
1x10 ⁻⁹	40	10	100

En ce qui concerne la transformation du carbonate de sodium en bicarbonate, il y a peu d'informations concernant la vitesse de réaction. McCoy (1903) donne un temps de 70 h pour

transformer le carbonate mais cela n'est qu'une approximation car la vitesse de réaction est très différente suivant la taille des aérosols.

Une des informations fondamentales dans le cadre de l'étude du comportement des aérosols de sodium dans une enceinte confinée est de connaître l'impact du taux d'humidité sur leur rayon. Le rayon des aérosols est une propriété d'une grande influence sur les résultats. Le modèle de calcul du diamètre de l'aérosol hydraté est donc d'une très grande importance et est à souligner dans cet article.

ii) COOPER (Cooper, 1980)

Cooper a été un des premiers à développer un modèle complet sur le comportement physico-chimique des aérosols issus de la combustion du sodium. Cooper intègre le modèle de diffusion tel que l'ont développé Cherdron et Jordan, mais il prend également en compte l'effet de la couche qui ralentit la diffusion des gaz en fonction de l'épaisseur de celle-ci. La difficulté de cette modélisation étant maintenant de quantifier ce ralentissement, en d'autres termes de calculer les coefficients de diffusion.

Dans les hypothèses prises par Cooper, les aérosols de sodium ne sont pas pris en compte, considérant que la transformation en oxyde ou peroxyde est immédiate. Cela est vrai pour un taux d'oxygène constant. Or si le taux d'oxygène vient à être faible, cette considération n'est plus valable (dans le scénario de l'AG, il est impossible de consommer tout l'oxygène).

Un premier modèle théorique basique de transfert du gaz à la particule est admis, il s'agit de :

$$W = 2 \pi c D^* y d \text{ pour } RH > 0,35$$

Eq. 23

W : Flux du gaz à la particule (mol/s)

c : Concentration du gaz porteur (mol/m^3)

D^* : Coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)

y : Fraction molaire

d : Diamètre de l'aérosol (m)

Le modèle peut être amélioré par une interpolation (Fuchs & Sutugin, 1970), modèle ajouté pour tenir compte du faible rayon des aérosols, qui peuvent être (en théorie) plus petits que le libre parcours moyen du gaz ($\lambda=0,065\mu m$ pour l'air) :

$$f = \left[\frac{1 + Kn}{1 + 1,71 Kn + 1,333 Kn^2} \right]$$

Eq. 24

f : Modèle de Fuchs-Sutugin

Kn : Nombre de Knudsen

$$Kn = \frac{2\lambda}{d}$$

Eq. 25

λ : Libre parcours moyen du gaz

On a une correction de 0,42 pour un diamètre de 0,1 μ m, de 0,72 pour 0,3 μ m et de 0,91 pour 1 μ m.

Lorsque le taux d'humidité est inférieur à 35%, l'aérosol d'hydroxyde de sodium doit être considéré comme susceptible d'intégrer des couches extérieures solides et, dans certaines conditions un cœur liquide. Le modèle évolue de la manière suivante :

$$W = \frac{2 \pi c_i D_K^* d_l d f}{d - d_l} \text{ pour } RH < 0,35$$

Eq. 26

W : Flux du gaz à la particule (mol/s)

c_i : Concentration molaire du gaz considéré (mol/m^3)

D_K^* : Coefficient de diffusion dans la couche ($m^2.s^{-1}$)

d : Diamètre de l'aérosol (m)

d_l : Diamètre du cœur (m)

f : Modèle de Fuchs-Sutugin

On remarque que ce modèle est très proche du modèle développé par Clough et Garland (Clough & Garland, 1971) avec une simplification en ce qui concerne la concentration à la surface de l'aérosol, simplification indiquée dans leur article.

La difficulté est de connaître le coefficient de diffusion. Un modèle théorique est développé ici afin de contourner cette difficulté :

$$D_K^* = \frac{194 e^2 d'}{6 \tau (1 - e)} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

Eq. 27

D_K^* : Coefficient de diffusion

e : Fraction de porosité

τ : Tortuosité

T : Température (K)

M : Masse molaire du gaz ($g.mol^{-1}$)

d' : Diamètre primaire des aérosols (m)

Le coefficient de tortuosité est généralement compris entre 1,5 et 2 pour les solides de cette nature. La valeur exacte de la tortuosité des composés du sodium est difficilement vérifiable expérimentalement ou défendable théoriquement.

La fraction de porosité est évaluée à 50% (Hilliard, McCormack, Hassberger, & Muhlestein, 1977). De même que la tortuosité, il est difficile de valider cette valeur.

Le modèle calculant le coefficient de diffusion est un modèle simplifié utilisant donc un coefficient de tortuosité et la fraction de porosité. Ne pouvant valider ces deux valeurs, le modèle de coefficient de diffusion ne peut pas être ni validé ni écarté pour le moment.

Tableau 2 Temps caractéristiques du transport de masse de gaz/particule

<i>Mécanismes Physiques</i>	<i>0.1 μm</i>	<i>1.0 μm</i>	<i>10 μm</i>
Diffusion avec une goutte	1×10^{-6}	1×10^{-4}	1×10^{-2}
Gaz- transport de H ₂ O	6×10^{-6}	3×10^{-4}	3×10^{-2}
Diffusion de H ₂ O vers Na ₂ O ₂	-	10^{-3}	0.1
Gaz- transport de CO ₂	2×10^{-4}	10^{-2}	1
Diffusion de CO ₂ vers NaOH	-	0.1	10
Diffusion à travers la couche	10^{-2}	1	100

Cooper estime les temps caractéristiques de transformation des aérosols en fonction de leurs tailles. Ces temps sont compatibles avec les estimations expérimentales (mais aujourd'hui introuvables dans la littérature, certainement publiées avant 1960). Aucune donnée précise de temps de diffusion n'est connue étant donné les difficultés expérimentales d'un côté et les inconnues théoriques de l'autre.

Malgré les inconnues expérimentales et les propositions théoriques non vérifiables (pour l'instant), l'approche de Cooper est le modèle de transformation physico-chimique des aérosols de sodium le plus abouti de la littérature.

iii) RAMSDALE (Ramsdale, 1989)

Ramsdale développe un modèle calculant le flux massique d'hydroxyde réagissant avec l'aérosol ainsi que la prise en compte du panache de l'aérosol.

Tout comme Cooper, Ramsdale établit le même modèle théorique pour calculer la masse d'hydroxyde, en considérant un modèle avec une couche :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{8 \pi D M C}{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}}$$

Eq. 28

m : Masse d'hydroxyde consommé durant le temps t (kg)

D : Coefficient de diffusion du CO_2 dans la couche ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

M : Masse molaire de l'hydroxyde ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

C : Concentration molaire du CO_2 dans le panache ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

r : Rayon de la goutte d'hydroxyde (m)

r_0 : Rayon de la couche de l'aérosol (m)

Comme précédemment, le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone est une valeur très difficile à déterminer. Ici une valeur $D = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ donne de bons résultats face aux mesures expérimentales de Cherdron (Cherdron, 1985). Cette valeur ne peut être une constante, elle doit dépendre notamment de la température, mais cette valeur constante peut être prise comme une première approximation.

Ramsdale a développé un modèle identique à celui de Cooper, montrant l'importance de développer un modèle prenant en compte les différentes strates d'un aérosol de sodium en interaction avec une atmosphère composée d'oxygène, de dioxyde de carbone et d'eau.

iv) DISCUSSION

On observe une convergence des résultats sur les temps de transformation des différents articles. Les modèles faisant tous appel aux mêmes et uniques données expérimentales publiées, il semble logique qu'ils convergent tous vers des solutions semblables. La question est donc de savoir quel modèle serait le plus précis dans les conditions de notre problématique.

L'article de Clough et Garland présente un modèle en couche très intéressant mais peu d'informations expérimentales sont connues pour pouvoir l'alimenter (coefficient de diffusion par exemple). Tel quel, le modèle n'est donc pas applicable.

La modélisation réalisée par Cooper reprend les avantages des deux modèles : il prend en compte un modèle en couches, comme Clough et Garland, et s'appuie sur la théorie de Fuchs-Sutugin, comme Cherdron et Jordan. N'ayant pas de données tangibles sur le coefficient de diffusion, Cooper développe un modèle de coefficient de diffusion théorique pour pallier ce manque. Les résultats obtenus sous-estiment les résultats expérimentaux des temps de transition et ils ne permettent donc pas de faire une validation du modèle. Malgré tout, le modèle de Cooper est le modèle de transformation physico-chimique des aérosols de sodium le plus abouti dans la littérature.

Une première évaluation de notre problématique a été réalisée avec le modèle en couches de Cooper et en considérant le relâchement de près de 600 kg d'aérosols d'oxyde de sodium **dans**

une enceinte confinée de 81 600 m³ (volume caractéristique de l'enceinte de Superphénix) à 26°C. Dans un souci de simplification du problème et afin de donner une première approximation, on ne considère qu'une taille d'aérosols. On obtient les temps de transformation suivants, rassemblés dans le Tableau 3.

Pour les conditions de cette première évaluation, on constate en plus des temps ci-dessous que peu importe les conditions d'hygrométrie, l'ensemble des aérosols d'oxyde de sodium sera transformé en hydroxyde de sodium (80% RH → 88 030 moles d'H₂O ou 25% RH → 27 509 moles d' H₂O, pour 7 561 moles d'oxyde de sodium).

On constate également que la transformation en carbonate de sodium sera incomplète (1279 moles de CO₂ pour 15 121 moles d'hydroxyde). On note cependant que l'épuisement du CO₂ est extrêmement rapide, vu le nombre d'aérosols interagissant (de l'ordre de 10¹⁷ aérosols). Néanmoins ce temps est à pondérer par le fait que l'on considère une diffusion du CO₂ instantanée. La diffusion du CO₂ dans l'enceinte de confinement est de l'ordre de plusieurs secondes. Mais il ne faut pas oublier que la production des aérosols depuis les gouttes de sodium, plus ou moins pulvérisées suivant les conditions de l'AG dans l'enceinte de confinement, peuvent accélérer ce temps de transformation jusqu'à épuisement de CO₂. Le scénario de l'AG a donc une très grande influence sur les résultats de notre étude.

Tableau 3 Temps caractéristiques de transformation dans une enceinte confinée

Diamètre des aérosols (μm)	Temps de transformation de l'oxyde en hydroxyde (s)		Temps de transformation de l'hydroxyde en carbonate jusqu'à épuisement de CO ₂ (s)	
	80%	25%	80%	25%
Taux d'humidité à t=0				
1	5,32.10 ⁻⁴	2,45.10 ⁻³	9,66.10 ⁻⁴	9,66.10 ⁻⁴
10	4,88.10 ⁻²	2,24.10 ⁻¹	8,85.10 ⁻²	8,85.10 ⁻²
100	4,84	22,2	8,78	8,78

Dans le modèle de Cooper, la concentration à la surface d'un des gaz considérés est égale à la concentration de ce gaz dans l'atmosphère. Cette approximation a également pour effet d'accélérer les transformations chimiques (accélération d'autant plus grande que la concentration du gaz est faible). L'ajout d'un modèle calculant la concentration à la surface est à envisager.

Les résultats précédents ne sont qu'une estimation des temps de transformation. En effet, on ne prend en compte que l'hydratation et la carbonatation, et les coefficients de diffusion issus du modèle de Cooper n'ont pas été validés expérimentalement. Il serait donc nécessaire de réaliser des expériences afin de déterminer ces coefficients, principale zone d'ombre du modèle.

v) CONCLUSION PRELIMINAIRE

La synthèse des différents documents référencés dans cette bibliographie fait ressortir des points encourageants pour la suite du travail de thèse mais aussi quelques points de blocage.

- Les expériences réalisées sur les aérosols de sodium convergent vers deux conclusions claires, les aérosols ont un diamètre moyen de 1 μm , environ, lors de leur formation (ainsi qu'une distribution log-normale avec un écart type de 1,2). Le facteur de forme est proche de 1, on peut donc considérer ces aérosols comme sphériques.
- Par contre, aucune expérience n'a mis en évidence les temps caractéristiques de transformation chimique des aérosols de manière précise et donc les coefficients de diffusion des gaz à travers les différentes couches de l'aérosol. Seul un modèle théorique réalisé par Cooper nous donne une idée des valeurs des coefficients de diffusion. Ce modèle n'ayant pas été validé, et les données expérimentales publiées étant très rares, il est nécessaire de réaliser une série d'expériences afin de le valider, de l'améliorer ou de le mettre en défaut. Dans ce dernier cas, il sera nécessaire de développer un autre modèle.
- Des études expérimentales sont donc nécessaires à la poursuite du travail entamé ici. Celles-ci permettraient de finaliser la modélisation physico-chimique des aérosols de sodium en milieu confiné et d'éliminer l'incertitude associée aux modèles développés jusqu'à maintenant.

Références bibliographiques du Chapitre II

- Barbe, M. (1985). Contribution à l'étude de l'aérosol Nucléaire : Recherche du Facteur de Forme dynamique de l'aérosol de Particules primaires d'oxyde de Sodium. *Rapport CEA-R-5316*.
- Baskaran, R., et al. (2006). Real Time Measurement of Aerosols Size Distribution using MASTERSIZER. *Indian Journal of Pure & Applied Physics, Vol. 44*, pp. 576-580.
- Cherdon, W., Charpenel, J. (1985). Thermodynamic Consequences of Sodium Spray Fires in Closed Containments, Part1 – Experiments. *KfK 3829*.
- Cherdron, W., Jordan, S., & Lindner, W. (1984). Sodium fire particles—chemical transformation and properties. *Liquid metal engineering and technology. SNES, London*.
- Clough, W. S., & Garland, J. A. (1971). The Behaviour in the Atmosphere of the Aerosol from a Sodium Fire. *Journal of Nuclear Energy, Vol.25*, pp. 425 – 435.
- Cooper, D. W. (1980). Prediction of the Rates of Chemical Transformation of Sodium Fire Aerosols. *US NRC, report NUREG/CR-1724*.
- Ettinger, H. J., Moss, W. D., & Busey, H. (1966). Characteristics of the Aerosol Produced from Burning Sodium and Plutonium. *LA-3491 UC-41, HEALTH AND SAFETY TID-4500*.
- Fermadjian, J. (1979). Comportement des Aérosols Sodés dans une Enceinte Confinée. *Rapport CEA-R-5001*.
- Fuchs, N., & Sutugin, A. (1970). High-dispersed aerosols. *Ann Arbor Science Publishers*.
- Gilardi, T., Chassery, A., Baskaran, R., Subramanian, V., Latgé, C., & C., P. (2013). Modeling of the chemical behavior of sodium fire aerosols during atmospheric dispersion. [présentation]. *IAEA FR13 Conference - Paris*
- Godsave, G. A. E. (1953). Studies of the combustion of drops in a fuel spray - The burning of a single drops on fuel. *Proc. Combust. Inst., Vol.4*, pp. 818.
- Hilliard, R. K., McCormack, J. D., Hassberger, J. A., & Muhlestein, L. D. (1977). PRELIMINARY RESULTS OF CSTF - AEROSOL BEHAVIOR TEST, AB-1. *For Presentation At The Aerosol Release and Transport Review Meeting, Silver Springs, Maryland*.
- Hofmann, C., Jordan, S., & Lindner, W. (1979). Chemical Reactions of Sodium Fire Aerosols in the Free Atmosphere. *J. Aerosol Sci., Vol.10(No.2)*, pp. 191-192.
- Koontz, R. L., Hubner, R. S., & Greenfield, M. A. (1969). The Effect of Aerosol Agglomeration on the Reduction of the Radiological Source Term for the LMFBR Design Basis Accident. *Atomics International North American Rockwell*.
- Labracherie, W., & Le Saux, W. (1998). PULSAR 2.2 – Notice d'utilisation. *IRSN, DRS/SESHP EF.21.11.R/97.193 – 10/06/1998*.
- Makino, A., & Fukada, H. (2005). Combustion Behaviour of a Falling Sodium Droplet: Burning Rate-Constant and Drag Coefficient, Heat Transfer. *Asian Research, Vol.34(7)*, pp. 481-495.
- Morewitz, H. A., et al. (1977). Experiments on Sodium Fires and their Aerosols. *Nuclear Engineering and Design, Vol.42*, pp. 1-186.
- Murata, M., et al. (1993). CONTAIN LMR/1B-Mod.1, A Computer Code for Containment Analysis of Accidents in Liquid Metal Cooled Nuclear Reactors. *SANDIA National Laboratories, SAND91-149*.
- Newman, R. N. (1983). The Ignition and Burning Behaviour of Sodium Metal in Air. *Progress in Nuclear Energy, Vol.12(No.2)*, pp. 119-147.
- Okano, Y., & Yamaguchi, A. (2009). Theoretical Adiabatic Temperature and Chemical Composition of Sodium Combustion Flame. *Nuclear Technology, Vol. 144*, pp. 388-399.

- Plumecocq, W., & Layly, V. D. (2007). Emergency spray modelling in the ASTEC code Description and qualification. *Séminaire DPAM*.
- Ramsdale, S. A. (1989). The Chemical Conversion and Dispersion of Toxic Sodium Fire Aerosols in the Atmosphere. *J. Aerosol Sci., Vol.20(No.8)*, pp. 1401-1404.
- Scholtysek, W., & Murata, K. K. (1993). Sodium spray and jet fire model development within the CONTAIN-LMR code. *Proceedings of the International topical meeting on the safety of advanced reactors, Pittsburgh, PA (United States)(CONF-940402—9)*.
- Shire, P. R. (1977). Spray Code User's Report. *Hanford Engineering Development Laboratory, HEDL-TME 76-94 UC 79, a,i,p*.
- Subramanian, V., & Baskaran, R. (2007). Initial Size Distribution of Sodium Combustion Aerosol. *Nuclear Technology, Vol.160*, pp. 308-313.
- Subramanian, V., Sahoo, P., Malathi, N., Ananthanarayanan, R., Baskaran, R., & Saha, B. (2009). Studies on Chemical Speciation of Sodium Aerosols Produced in Sodium Fire. *Nuclear Technology, Vol.165*, pp. 257-269.
- Tsai, S. S. (1979). The NACOM Code for Analysis of Postulated Sodium Spray Fires in LMFBRs. *Engineering and Advanced Reactor Safety Division Department of Nuclear Energy Brookhaven National Laboratory Upton, NUREG/CR-1405(New York)*.

CHAPITRE III : MODELISATIONS DE LA COMBUSTION DU SODIUM ET DE LA TRANSFORMATION DES AEROSOLS PRODUITS

L'état de l'art mené dans le chapitre II montre qu'une connaissance robuste a été acquise concernant les feux de sodium en spray. Plusieurs codes de calcul ont ainsi été développés apportant un solide socle de connaissances pour réaliser le code de calcul NATRAC. Notamment le code de calcul NACOM proposé par Tsai répond à une partie de notre problématique.

Cependant, concernant les aérosols de sodium issus de ces feux de sodium en spray, des lacunes très importantes (autant théoriques qu'expérimentales) ont été mises en avant. La réalisation et la validation d'une modélisation des transformations physico-chimiques sont des tâches complexes et seul Cooper a proposé une démarche complète pour traiter du problème posé.

Ce chapitre décrit les modifications et améliorations qui ont été apportées au code NACOM pour donner naissance au code NATRAC (code que nous validerons ici avec une des expériences du programme FAUNA). Ce chapitre décrit également la réalisation de la modélisation des transformations physico-chimiques des aérosols de sodium, STARK, modélisation qui en l'état des connaissances actuelles ne peut être validée (inexistence des données expérimentales nécessaires à la validation de la modélisation).

III.1. Combustion du sodium : le code de calcul NACOM

III.1.1. Pourquoi NACOM ?

Différents rapports ont été rédigés pour référencer et décrire les codes simulant les effets de feu de sodium en spray : on peut citer par exemple (Casselman & Soucille, 2009) pour l'IRSN et (Tara, Radel, Nowlen, Blanchat, & Hewson, 2007) pour Sandia National Laboratories (USA). Dans ces deux rapports, une description et une analyse comparative succincte des codes ont été présentées.

Plusieurs codes se distinguent comme FEUMIX, PULSAR (Labracherie & Le Saux, 1998; Le Saux, 1999a), NABRAND (Shire, 1977) (basé sur l'outil de calcul SPRAY pour ce qui concerne le feu en spray) et CONTAIN (Tsai, 1979) (basé sur le code NACOM pour ce qui concerne le feu en spray). FEUMIX se révèle trop général pour l'étude menée ici, NABRAND est moins bien validé que CONTAIN. PULSAR, NACOM et CONTAIN sont les codes qui intègrent la modélisation la plus proche

de ce qui est nécessaire pour les objectifs de cette thèse (conclusions des rapports (Casselman & Soucille, 2009; Tara, et al., 2007)).

La documentation sur ces codes a été analysée. Il en résulte que PULSAR ne simule pas l'oxydation, réaction chimique hétérogène, des gouttes de sodium (qui précède la combustion) (Charpenel, Cherdron, & Malamas, 1982; Labracherie & Le Saux, 1998; Le Saux, 1999a, 1999b). NACOM permet de simuler les périodes avant et après le début de combustion, mais la chimie, au-delà de l'oxydation/combustion n'est pas traitée. Le modèle de la combustion implanté dans CONTAIN est un développement de NACOM permettant d'obtenir plus d'informations sur le feu de sodium en spray, mais le code en lui-même n'est pas disponible à l'IRSN et la documentation associée est assez sommaire (Murata, 1989).

De cette étude des différents codes de calcul, il découle que seul NACOM simule la phase d'oxydation préalable des gouttes de sodium lors d'un feu en spray, pourtant base des réactions thermiques dans l'enceinte de confinement ou des locaux de la centrale. Dans le contexte d'une enceinte de confinement, le choix d'ignorer l'oxydation a pour but de simplifier les codes mais entraîne une surestimation légère de la cinétique de montée en température et en surpression (car combustion immédiate). Il est donc a priori conservatif pour l'évaluation de la sûreté des installations. Dans le cadre de l'étude de la quantité d'aérosols libérés dans l'enceinte de confinement, ignorer l'oxydation conduit à surestimer fortement cette quantité (phase d'oxydation transformant le sodium en croûte d'oxyde de sodium et donc ne produisant pas d'aérosols). Il est donc nécessaire de prendre en compte ce phénomène afin d'obtenir une estimation précise de la quantité d'aérosols rejetée dans l'enceinte de confinement.

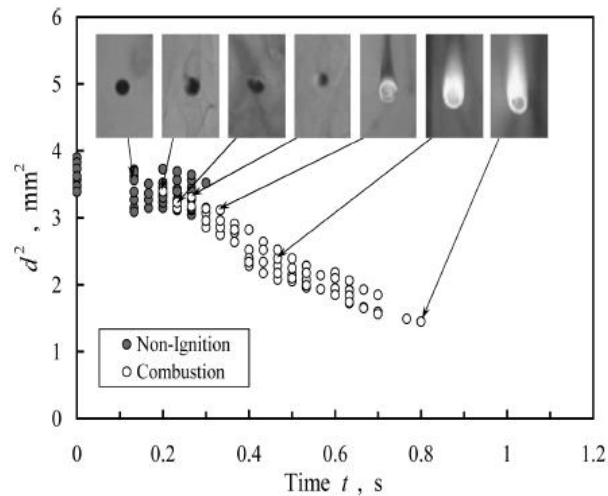
Donc NACOM, traitant de la chute des gouttes de sodium, comprenant l'oxydation et la combustion, semble intégrer la modélisation la plus intéressante pour nos applications. De ce fait, le calcul de la quantité d'aérosols produite devrait être plus précis. NACOM sera donc le point de départ du code qui sera développé ici.

La modélisation implémentée dans NACOM a donc été dans un premier temps reprise dans le nouveau logiciel NATRAC et ce nouveau logiciel a été vérifié par comparaison avec les résultats obtenus avec NACOM.

III.1.2. Vérification sur les résultats de NACOM : tests initiaux, reproductibilité

Les données de l'expérience (données utilisateur) « AI JET TEST NO.8-SODIUM SPRAY IN LTV » ont été préparées pour NATRAC dans une approche de vérification et de validation du code. En effet, le document (Tsai, 1979) contient les données et les résultats complets de cette expérience simulée avec NACOM par Tsai. Nous allons réaliser deux études différentes : surpression dans l'enceinte et distance de chute d'une goutte de sodium avant amorçage de sa combustion. On peut donc comparer les résultats de l'expérience avec les résultats du code NACOM et ceux de NATRAC V1. On précise que la taille des gouttes a été mesurée lors de ces expériences, où typiquement, la méconnaissance de cette taille constitue une incertitude très pénalisante à la

validation des modélisations de feux de sodium pulvérisé (cf. expériences réalisées par (Makino & Fukada, 2005), Chapitre II.2.1.ii), comme représentées sur la Figure 13).



Cf. Figure 13 Comportement de la combustion d'une goutte de sodium dans l'air

Dans un premier temps, une expérience d'échauffement et de pressurisation d'une enceinte sera étudiée. Cet exercice sert à valider le taux d'oxydation et de combustion du code pour l'expérience AI JET TEST n°8. Le dispositif expérimental du LTV (Large Test Vessel) est présenté sur la Figure 15.

Le code nécessite : les dimensions et la pression initiale de l'enceinte, les caractéristiques de la fuite de sodium relâché (débits en fonction du temps, température initiale du sodium, vitesse moyenne des gouttes ...), des températures dans l'enceinte.

On observe que les résultats de NACOM et NATRAC sont similaires ce qui vérifie la bonne reproduction du code NACOM et ces résultats reproduisent plutôt bien les données expérimentales. Les modèles contenus dans les deux codes sont assez bien validés pour l'expérience AI LTV n°8, Figure 26.

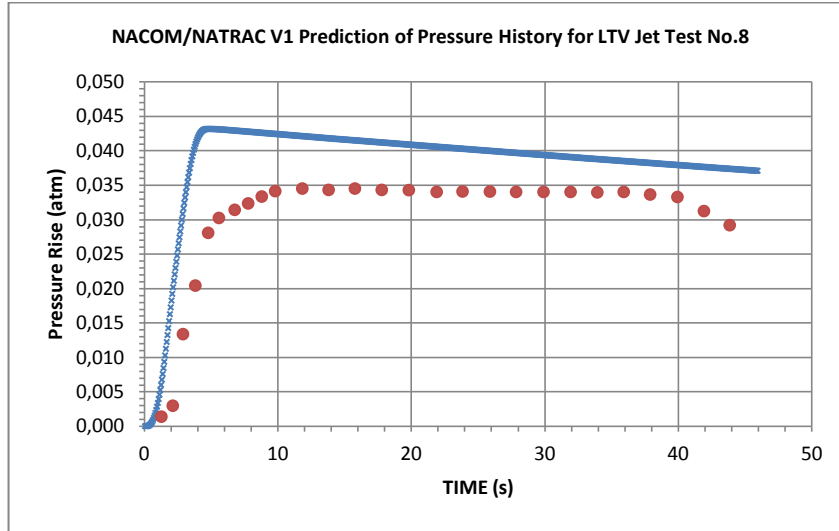


Figure 26 Comparaison des prédictions de NACOM/NATRAC V1 aux mesures de l'expérience LTV concernant l'augmentation de la pression (croix bleu : NACOM/NATRAC, point rouge : expérience)

Avec la comparaison suivante, nous nous intéressons plus particulièrement maintenant à la physique d'une goutte de sodium en chute libre avant et après combustion.

NATRAC V1 peut simuler la chute d'une goutte de sodium dont on connaît le diamètre afin d'étudier les distances de chute avant combustion. Comme précédemment, on confronte les résultats du code aux données expérimentales.

Sur la figure ci-dessous (Figure 27), on peut observer que si les résultats de NACOM et NATRAC V1 sont très légèrement différents (écart trop faible pour être visible sur le graphique), cette différence ne peut être expliquée que par manque d'information dans l'article de Tsai pour recréer exactement la même simulation. Néanmoins, on observe une bonne similitude des résultats calculés et expérimentaux, preuve que NATRAC V1 simule bien les expériences AI JET.

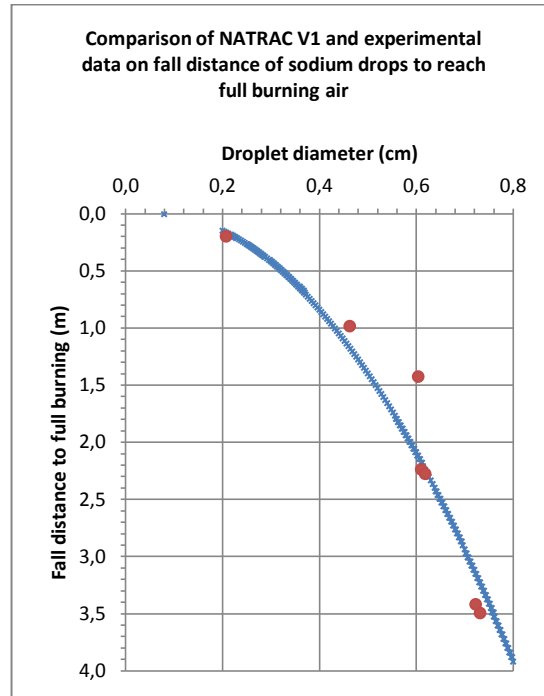


Figure 27 Résultats de NATRAC V1 avec les mesures expérimentales LTV reliant le diamètre de la goutte et sa distance de chute avant amorçage de sa combustion (croix bleu : NATRAC, point rouge : expérience)

III.2. Amélioration du code de calcul NATRAC

III.2.1. Propriétés physiques du code

Nous avons procédé à une analyse du code NACOM et il s'avère que certains paramètres utilisés pour un phénomène physique ont été ajustés pour tenir compte de phénomènes physiques non traités (par exemple, comme on le verra par la suite, un coefficient de transfert de chaleur par convection augmenté pour compenser l'absence de modèle de perte de chaleur par rayonnement thermique). Ces paramètres ont dû être ajustés pour que le modèle donne des résultats les plus proches possibles de ceux des expériences qui ont servi de base de validation pour NACOM. Une première mise à jour des équations de mécanismes fondamentaux a été réalisée (par exemple, ajout du terme de transfert de chaleur radiatif)(Fink & Leibowitz, 1995).

Cependant, il n'est pas si facile de déterminer certains paramètres comme par exemple le coefficient de diffusion du sodium vapeur-oxygène, difficile à déterminer expérimentalement.

III.2.2. Modèles physico-chimiques : les difficultés, quelques solutions

La version V1 de NATRAC est une mise à jour de NACOM dont on a vérifié qu'elle en reproduit bien les résultats. Cette comparaison de résultats exploite les expériences AI LTV où l'on observe un bon comportement du code pour la modélisation *des expériences mises en avant dans le rapport (Tsai, 1979)*, c'est à dire la cinétique des gouttes, le moment de déclenchement de la combustion et le modèle de combustion. Néanmoins des améliorations de la modélisation peuvent être apportées (au-delà de celles déjà indiquées). Les lacunes des modèles mises en lumière durant l'analyse du code NACOM sont analysées ci-dessous.

➤ Choix de l'utilisateur pour le diamètre moyen de la goutte de sodium :

Un des paramètres primordiaux du code est la taille moyenne des gouttes. Ce paramètre défini par l'utilisateur dans NACOM, détermine la distribution en taille des gouttes. Pour un volume de sodium donné, plus la taille des gouttes est petite, plus la surface d'interaction des gouttes avec l'oxygène est importante, plus le dégagement de chaleur est rapide, et donc plus la suppression dans l'enceinte est rapide et importante.

Cette valeur est donc déterminante pour les résultats du code et ne devrait pas être un paramètre utilisateur d'autant qu'il est difficile de prédire une valeur pour les conditions accidentelles (Kawabe, Suzuoki, & Minato, 1982; Tsai, 1979).

Une seule corrélation a été trouvée pour prédire ce diamètre (Jordan & Cherdron, 1988), à savoir la corrélation de Koontz (Newman, 1983). Or, nous avons essayé de comparer cette corrélation à quelques données expérimentales mais les résultats n'ont pas été probants (différence d'un facteur 3 de taille des gouttes par rapport à l'expérience avec ensuite un impact très significatif sur les résultats du calcul de combustion).

Seules les valeurs du diamètre moyen mesurées expérimentalement peuvent être prises comme données d'entrée du code, cependant cette mesure n'est pas réalisée dans la majorité des expériences (il est cependant accepté qu'une goutte ne peut avoir un diamètre supérieur à quelques millimètres, voir ci-dessous). La corrélation de Koontz n'étant pas probante, un travail de R&D est donc indispensable pour déterminer ce paramètre primordial.

➤ Distribution en taille des gouttes :

Si la taille moyenne des gouttes est un paramètre critique, la distribution en taille en est également un. Car toute pulvérisation crée une distribution poly-disperse, c'est à dire une population de gouttes avec des comportements différents avec une grande influence sur les conséquences du feu. La distribution en taille des gouttes est déjà prise en compte dans NACOM (et, donc, NATRAC), et cette distribution a été déterminée par Tsai : il est important d'en savoir davantage.

Dans NACOM, cette distribution en taille semble appropriée dans les domaines où le code a été validé (expériences pulvérisation de sodium) mais cette distribution possède des valeurs de paramètres discutables. Ces valeurs dépendent sans doute d'ajustements réalisés par Tsai pour reproduire au mieux les expériences et sont donc spécifiques au flux de l'injecteur utilisé et probablement à d'autres aspects de ces expériences. Ces données ne seront pas connues pour les conditions accidentelles d'un RNR-Na. Cette incertitude de la distribution en taille doit être réduite par une campagne d'études expérimentales ou par un développement théorique de la dispersion d'un jet de sodium dans l'air serait nécessaire, développement qui comprendrait la fragmentation du jet et les instabilités aérauliques induites au niveau des gouttes.

➤ Taille minimale et maximale des gouttes :

Une taille minimale des gouttes est imposée par les valeurs de paramètres de la distribution en taille des gouttes, or cette taille qui est dans NACOM à 250 μm est supérieure à la taille minimale physiquement possible pour un jet pulvérisé. Il faut prendre en compte une limite minimale possible de l'ordre de la dizaine de micromètres et modifier le modèle de distribution des tailles des gouttes en conséquence.

Aucune taille maximale n'est également mentionnée. En réalité une limite supérieure du diamètre existe à cause d'instabilités aérauliques induites par la chute et il est souvent accepté que cette limite soit autour de quelques millimètres. Par exemple, la modélisation du code CONTAIN divise les gouttelettes créées avec un diamètre de 8 mm en gouttes de 2 mm de diamètre suivant une certaine distribution (Scholtyssek & Murata, 1993).

Les gouttes de sodium sont donc supposées avoir une taille entre [250 μm , 2mm].

➤ Rayonnement thermique des feux de sodium :

Les flammes des feux de sodium peuvent atteindre des températures de 1500°C. Ces feux dégagent rapidement un nuage d'aérosols d'oxyde de sodium très dense et opaque, si dense que le rayonnement du feu est capté en quasi totalité par les aérosols proches de feu.

Néanmoins, il y a une période transitoire pendant laquelle le rayonnement du feu est capté directement dans les murs de l'enceinte, puis progressivement par l'atmosphère avec une densification en particules. Une modélisation classique du rayonnement (en température puissance 4) doit être prise en compte dans le transfert de chaleur. Or dans NACOM, ce mécanisme n'est pas pris en compte dans l'évaluation du transfert de chaleur, ce qui constitue une lacune importante à des températures au-delà de 700°C environ (voir la figure ci-dessous). Le bilan d'énergie a également été modifié pour prendre en compte ce rayonnement. Le modèle de rayonnement classique utilisé est (loi de Stefan-Boltzmann) :

$$q = \sigma \varepsilon (T_{\text{Sodium}}^4 - T_{\text{milieu}}^4) S_g$$

Eq. 29

q : Puissance rayonnée (W)

σ : Constante de Boltzmann ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$)

ε : Emissivité

S_g : Surface de l'ensemble des gouttes (m^2)

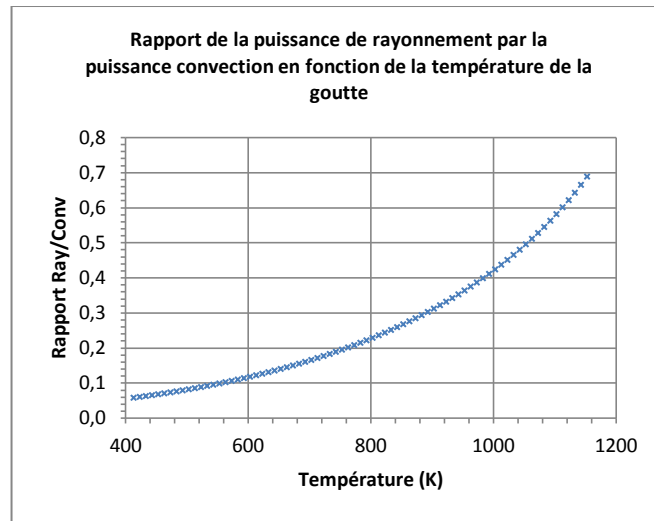


Figure 28 Rapport de puissance du rayonnement par la puissance de convection

On peut voir sur la Figure 28 qu'avec l'augmentation de la température, l'effet du rayonnement devient comparable à celui de la convection et il doit donc être pris en compte dans la modélisation d'un feu. Cette perte supplémentaire provient d'une fraction de l'énergie de combustion et/ou de l'énergie interne du sodium liquide de la goutte afin de respecter un bilan en énergie.

L'ajout du transfert de chaleur par rayonnement a été évalué sur les résultats de l'expérience AI LTV déjà simulée. Les résultats du calcul sans et avec cette modélisation complémentaire sont représentés ci-dessous, Figure 29.

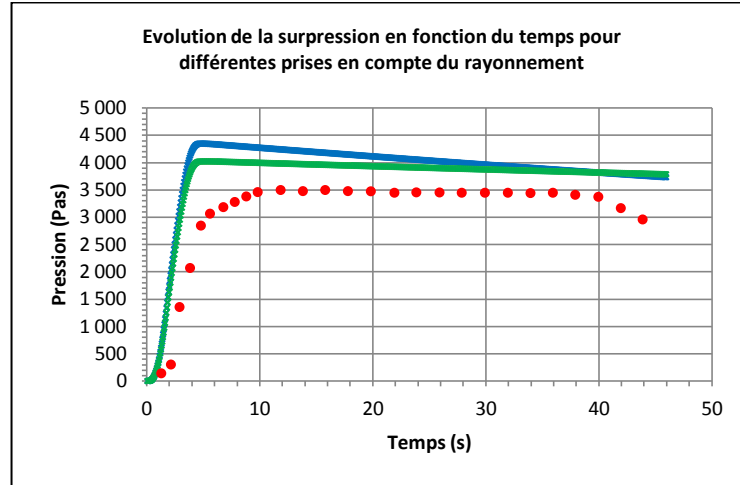


Figure 29 Comparaison entre la pression calculée avec un modèle de rayonnement (croix vert), sans rayonnement (croix bleu) et les valeurs expérimentales (point rouge)

On voit ici, que la prise en compte du rayonnement améliore les résultats de la simulation. La prise en compte du rayonnement est intégrée dans l'équation bilan d'énergie et a donc une influence sur le calcul de la température de la goutte de sodium (avec le rayonnement, la température de la goutte augmente plus lentement). Cependant, la prise en compte du rayonnement réduisant la température (initialement calculée sans rayonnement) du sodium liquide à l'intérieur de la croûte d'oxyde de sodium, elle ralentit la cinétique de combustion et donc augmente la distance de chute avant combustion (donnée mesurable expérimentalement).

Ainsi, la distance de chute calculée avant combustion en fonction du diamètre (Figure 27) se trouve modifiée. On observe qu'il est possible d'obtenir un meilleur accord entre calcul et expérience avec le code de calcul en modifiant la valeur du coefficient de diffusion du sodium et de l'oxygène.

Dans la réalité, il est difficile de déterminer une valeur du coefficient de diffusion à cause de la méconnaissance de l'état de la surface oxyde de la goutte. La croûte d'oxyde n'est pas une coque étanche et elle ne protège que partiellement le sodium de l'oxygène. Au cours de l'oxydation cette croûte se fissure en permanence car la formation progressive de la croûte vers l'intérieur impose des variations de diamètre de la goutte. Les fissures facilitent la diffusion de l'oxygène. Des expériences doivent être menées sur la mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène et également du coefficient de diffusion du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau et de la vapeur de sodium pour traiter les autres réactions chimiques qui interviennent. Un ajustement de ces coefficients sur les résultats d'expériences globales (feux de sodium pulvérisé) est réalisé en l'absence d'expériences mesurant le coefficient de diffusion.

Modèle du coefficient de diffusion proposé par Cooper :

$$D_K^* = \frac{194 e^2 d}{6 \tau (1 - e)} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

Eq. 27

e : Fraction de porosité (valeur théorique, expérimentalement inconnue)

τ : Tortuosité (valeur théorique, expérimentalement inconnue)

T : Température

M : Masse molaire du gaz

➤ Composition de l'atmosphère de l'enceinte :

Dans le code NACOM, l'enceinte est supposée contenir uniquement un mélange d'azote et d'oxygène car le code ne traite que de l'oxydation et de ses conséquences. Des modifications du modèle de cette composition sont indispensables pour traiter l'ensemble des réactions possibles avec le sodium (exemple : la création de carbonate nécessite de l'eau et du dioxyde de carbone).

➤ Fraction entre peroxyde et oxyde de sodium créés lors d'un feu :

Dans le code NACOM, une donnée utilisateur détermine la fraction f entre le peroxyde et le monoxyde de sodium formé durant un feu en spray ($f = \frac{n_{Na_2O_2}}{n_{Na_2O_2} + n_{Na_2O}}$). Cette fraction est nulle dans les calculs effectués avec NACOM dont nous disposons (c'est-à-dire que l'on considère uniquement la formation de Na_2O). Dans CONTAIN, une valeur par défaut de $f = 0,5$ est donnée. Dans les codes FEUMIX et CONTAIN, pour gagner en précision, f est une fonction de la concentration en oxygène ce qui permet de déterminer le rapport entre oxyde et peroxyde en fonction du taux d'oxygène (Murata, 1993).

Le code NATRAC offre la possibilité de calculer la production d'oxyde et de peroxyde pour une fraction oxyde/peroxyde inscrite en donnée utilisateur. Cependant cette fraction d'oxyde/peroxyde en fonction de la concentration d'oxygène n'est pas définie. Les « lois » présentes dans le code CONTAIN n'ont pas été documentées et n'ont donc pas pu être analysées lors de la thèse.

La loi présente dans FEUMIX prévoit :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Si } C_0 \geq 21\%, & \text{Seul le peroxyde est présent} \\ \text{Si } C_0 \leq 10\%, & \text{Seul l'oxyde est présent} \\ \text{Si } 21\% \geq C_0 \geq 10\%, & \text{Une loi linéaire de corrélation s'applique} \end{array} \right.$$

C_0 : Taux d'oxygène

Le modèle de FEUMIX est le plus proche de la réalité à ce jour du fait qu'il n'existe pas d'autre modèle dans la littérature.

➤ Convection naturelle de l'atmosphère

Tout au long de l'injection de sodium dans l'enceinte, se produit un phénomène de convection naturelle à cause des gaz chauds qui montent. Ce phénomène conduit à limiter la température des gaz de l'enceinte par échange avec ses murs et la diffusion dans les murs avec l'extérieur.

Ce phénomène n'est pas modélisé par NACOM et on peut observer son importance lors de la simulation montrée ci-dessous Figure 30. Cette lacune pourrait, également expliquer les différences entre les résultats théoriques de NATRAC et les résultats expérimentaux dans le calcul de l'expérience LTV (cf. Figure 26).

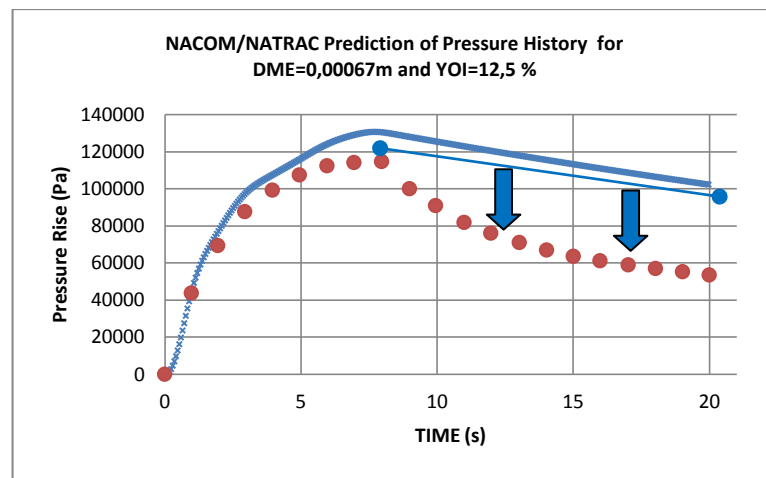


Figure 30 Résultats du calcul de la surpression de NATRAC et confrontations aux valeurs expérimentales (Kawabe, et al., 1982)

On voit dans le graphique ci-dessus que NATRAC ne reproduit pas bien le refroidissement de l'enceinte et donc la chute de la surpression. Cette différence semble être due à la mauvaise simulation du refroidissement du gaz de l'enceinte par les murs (absence de l'augmentation du transfert de chaleur par la convection).

➤ Température de déclenchement de la combustion

Dans la publication (Tsai, 1979), une température de 1154 K est utilisée pour les calculs NACOM reproduisant la distance de chute avant combustion mesurée expérimentalement. Cette température avait été déterminée par Tsai pour que le code puisse retrouver les résultats expérimentaux. Cette température était très proche de la température d'ébullition alors que la combustion a été observée expérimentalement depuis des vapeurs diffusant au travers de la couche d'oxydes. Avec l'introduction du modèle de rayonnement, une nouvelle détermination empirique de la température d'ignition inférieure de 5 %. Cette nouvelle valeur pour la température du déclenchement de la combustion de 1090 K proposée n'est pas physiquement

déraisonnable car, à cette température, la tension de la vapeur de sodium est suffisante pour maintenir une flamme.

➤ Correction du calcul du taux de combustion

Le code NACOM utilise un taux de combustion, présenté dans l'équation ci-dessous, qui est en accord avec les résultats expérimentaux présentés dans (Tsai, 1979). Le calcul du taux de combustion avec NATRAC présenté dans la Figure 31, ci-dessous, montre que le taux de combustion de Tsai permet de calculer de manière satisfaisante la combustion **pour les expériences qui servent de validation du code NACOM.**

Rappel :

$$K = \frac{8 \lambda_{sv}}{C_{psv} \rho_g} \ln(1 + B)$$

Eq. 4

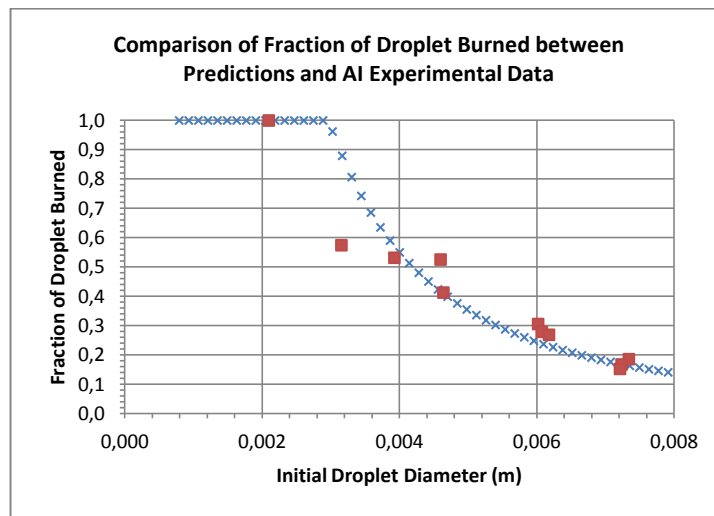


Figure 31 Comparaison entre le calcul de la fraction par NATRAC des gouttes brûlées et les résultats expérimentaux pour des gouttes de sodium (croix bleu : NATRAC, carré rouge : expérimental)

Le modèle de calcul du taux de combustion de NACOM est décrit dans l'équation précédente mais d'après les expériences réalisées (Scholtyssek & Murata, 1993), ce modèle sous-estime fortement la combustion réelle pour des feux de plusieurs dizaines de kilogrammes de sodium injecté (30 kg de sodium injecté, sous estimation de NACOM de 76% (Scholtyssek & Murata, 1993)).

Le modèle de combustion du code de calcul PULSAR a été étudié et reproduit bien plus précisément les résultats des expériences FAUNA (Cherdron & Charpenel, 1985) (de 7 jusqu'à 60 kg de sodium injecté). Ce modèle reprend le modèle standard utilisé pour NACOM, amélioré d'une correction apportée du modèle de combustion de PULSAR Eq. 6 (Le Saux, 1999a).

Rappel :

$$K = \frac{8 \lambda_{sv}}{C_{psv} \rho_g} \ln(1 + B) \left[1 + \left(0,17 Re^{1/2} Sc^{1/3} \frac{B}{\ln(1 + B)} \right) \right]$$

Eq. 6

Cette correction du modèle standard, introduite dans NATRAC, a été testée sur les expériences FAUNA. Le modèle corrigé donne des résultats de calcul plus proches des données expérimentales (surestimation de NATRAC de 30% pour 60 kg de sodium injecté pour les expériences FAUNA sans correction), tout en ne modifiant pas les résultats obtenus pour les expériences LTV précédentes.

➤ Correction du calcul du pourcentage d'oxygène dans l'atmosphère de l'enceinte

Le calcul du pourcentage d'oxygène dans l'atmosphère de l'enceinte de NACOM prenait en considération uniquement les réactions créant du peroxyde de sodium, or dans NACOM et NATRAC, on reproduit uniquement la formation d'oxyde, soit une différence d'un facteur 2 entre les deux considérations (erreur dans la rédaction de la version étudiée de NACOM d'un facteur 2 pour la prise en compte de la production d'oxyde, $2 \times [O]_{Na_2O} = [O]_{Na_2O_2}$). Une modification des équations a été réalisée afin de prendre en compte la fraction entre oxyde et peroxyde formés.

Cette modification a permis de calculer exactement le pourcentage d'oxygène des expériences FAUNA en ne prenant en compte que la formation d'oxyde de sodium (cf. Figure 33).

➤ Correction du coefficient de traînée pour les gouttes $d > 6\text{mm}$

L'article (Makino & Fukada, 2005) démontre expérimentalement que le coefficient de traînée d'une goutte de sodium en flamme d'une taille supérieure ou égale à 6 mm ne peut être confondu avec le coefficient de traînée d'une sphère de 6 mm en chute libre. Cette variation s'explique par la combustion de la goutte qui a pour effet « d'augmenter virtuellement » le diamètre de la goutte à cause de la flamme et du dégagement de vapeurs et donc de la ralentir.

L'étude (Makino & Fukada, 2005) indique qu'une correction du coefficient de traînée améliore la modélisation de ces gouttes en combustion par rapport aux données expérimentales (cf. Figure 32).

$$\text{Pour } Re > 500, \quad Cd = 0,44 \text{ devient } Cd = 2$$

Cd : Coefficient de traînée

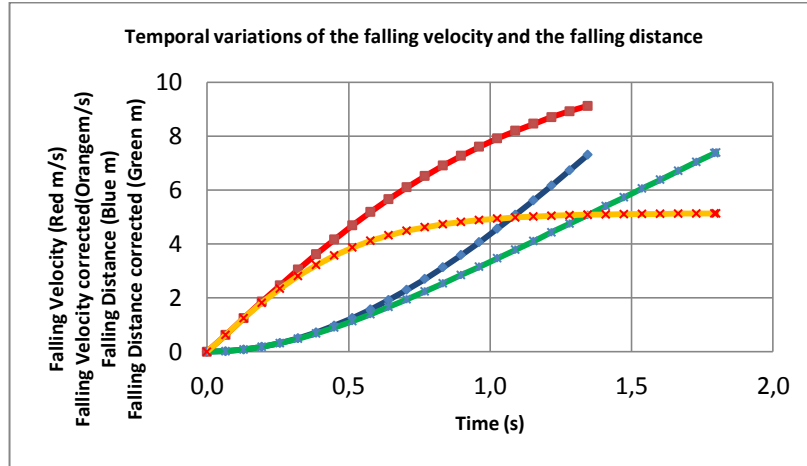


Figure 32 Comparaison entre le modèle standard de chute d'un corps sphérique et le modèle proposé par (Makino & Fukada, 2005) pour une goutte de 6 mm de diamètre en combustion

Le nouveau modèle du calcul du coefficient de traînée de Makino montre un très bon accord entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques (Makino & Fukada, 2005).

Une étude plus générale du coefficient de traînée est disponible en Annexe de ce manuscrit.

L'ensemble de ces améliorations doit être pris en compte pour le développement d'une modélisation plus précise de l'ensemble des phénomènes importants lors de feux de sodium.

Résumé des améliorations effectuées, NATRAC V1 → V2 (Mathé, 2011) :

- Modèle de calcul du diamètre moyen des gouttes de sodium : (Koontz, et al., 1969) ou autre modèle à développer
- Développement d'une seconde distribution en taille des gouttes de sodium
- Modèle de rayonnement des gouttes de sodium
- Développement de la composition de l'atmosphère de l'enceinte (ajout de H₂O et de CO₂)
- Correction et développement du modèle utilisant la fraction entre oxyde et peroxyde dégagés lors d'un feu de sodium (modèle défini dans NACOM mais à l'état d'ébauche)
- Ajustement de la température de déclenchement de la combustion
- Modification du calcul du taux de combustion (suite à l'étude des résultats de plusieurs expériences)
- Correction du calcul du taux d'oxygène dans l'enceinte
- Correction du coefficient de traînée

L'ensemble des améliorations, ci-dessus, a été intégré dans le code NATRAC à l'exception du calcul du diamètre moyen de la taille des gouttes de sodium (aucun modèle probant) et de la modélisation de la convection de l'atmosphère dans l'enceinte de confinement (modélisation déjà réalisée dans le code de calcul SYLVIA (Mélis & Querre, 2009) et qui devrait, à terme, être couplée à NATRAC).

Un PIRT (Phenomena Identification and Raking Table) du terme source d'un feu pulvérisé, a été réalisé et est disponible Annexes I vi) de ce manuscrit.

III.2.3. Résultats du code de calcul NATRAC (expériences FAUNA)

On procède maintenant à des tests comparant les résultats de NATRAC à l'essai FAUNA6. Ceci à pour but d'évaluer la quantité de sodium qui a été transformée en aérosols.

L'étude de publications sur le domaine des feux de sodium en spray, a permis de trouver une publication (Cherdron & Charpenel, 1985) qui détaille six expériences, où 7 à 60 kg de sodium sont injectés dans une enceinte confinée de 220 m³ en 1 seconde. Ce sont les seules expériences, à plus grande échelle, suffisamment documentées, qui ont été trouvées dans la littérature durant ce travail.

Cependant deux des données d'entrées sont absentes, à savoir le diamètre moyen de goutte de sodium et le coefficient de transfert de chaleur dans les murs (comme dans la très grande majorité des cas).

En ce qui concerne la première, on considère comme valeur de référence la quantité de sodium brûlé et on recherche la valeur du diamètre moyen des gouttes qui correspond le mieux à cette quantité précise de sodium brûlé. Ensuite, on prend la montée en température des murs comme référence pour attribuer une valeur du coefficient de transfert de chaleur dans les murs.

La masse de sodium brûlé, prise comme référence, donne un diamètre moyen de 3,53 mm, valeur très proche de celle mesurée dans les expériences LTV n°8 (Tsai, 1979) (3,69 mm). On observe (Figure 33) que le taux d'oxygène dans l'enceinte de confinement est parfaitement modélisé suite aux corrections qui ont été apportées dans le code NATRAC. L'oxydation et la combustion sont maintenant bien modélisées si le diamètre moyen des gouttes de sodium est réellement de 3,53 mm.

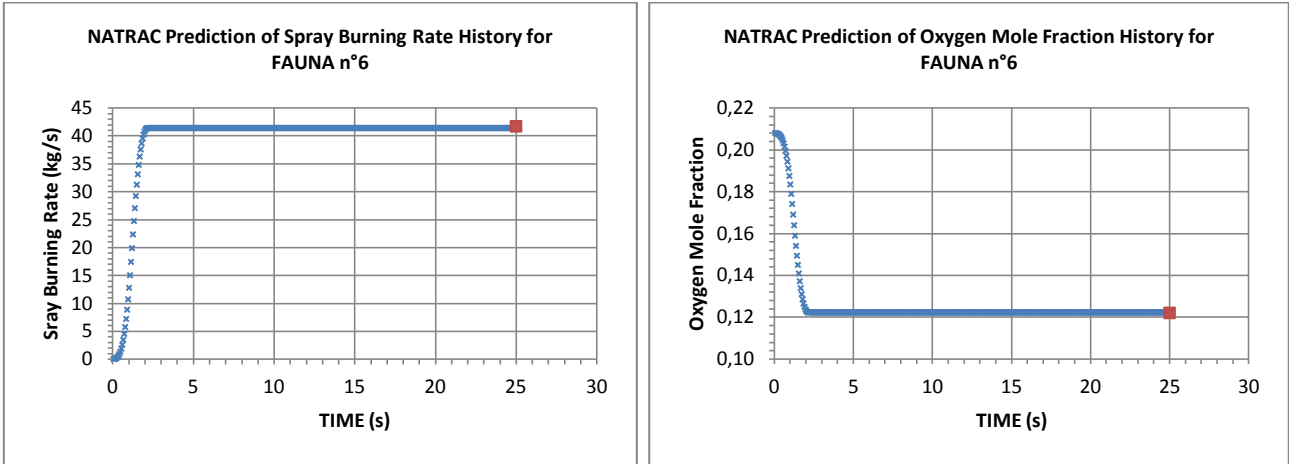


Figure 33 Évolution de la masse de sodium brûlé et taux d'oxygène dans l'enceinte de confinement en fonction du temps pour l'expérience FAUNA 66 (croix bleu : NATRAC, carré rouge : expérience)

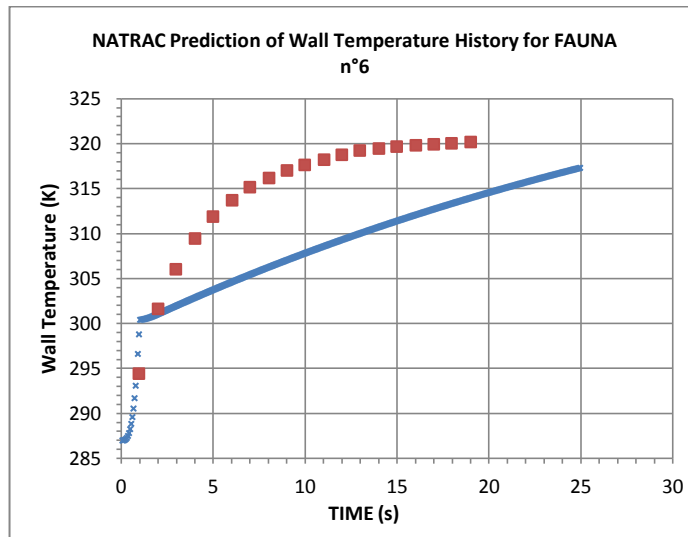


Figure 34 Évolution de la température des parois en fonction du temps pour l'expérience FAUNA 6 (croix bleu : NATRAC, carré rouge : expérience)

On observe, ci-dessus, l'évolution de la température moyenne des parois, calculée par NATRAC et la température mesurée expérimentalement. Dans un premier temps, on observe une brusque élévation de celle-ci, due au départ du feu, et donc au dégagement de chaleur par convection, diffusion et radiation. Au bout d'une seconde, l'injection de sodium dans l'enceinte est stoppée. A ce moment là, seul le transfert de chaleur de l'atmosphère vers les parois intervient pour élever la température des parois. On observe (Figure 34) ce phénomène dans la deuxième partie de la courbe calculée par NATRAC (pour t=1 à 25s).

Malgré une tentative de détermination du coefficient de transfert de chaleur des murs grâce aux résultats expérimentaux, l'évolution de la température n'est pas bien reproduite. Une mauvaise modélisation de la température des parois, est sans doute en grande partie responsable de cette différence entre modélisation et résultats expérimentaux. Cela aura également des conséquences sur la justesse de la modélisation de la température de l'enceinte. Des codes de calculs existent déjà pour modéliser la convection naturelle, tels que ASTEC, il n'est donc pas nécessaire au cours de ce travail d'aller plus loin dans ce domaine.

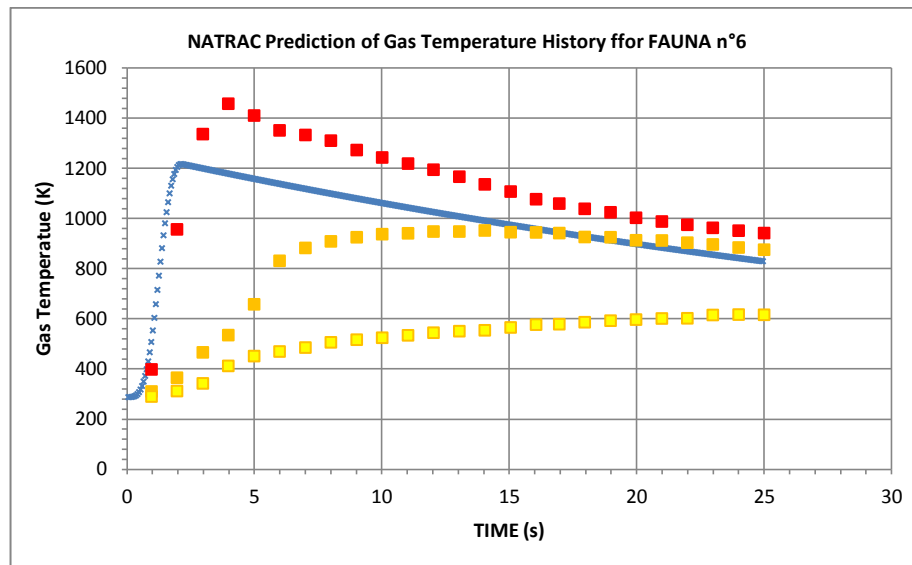


Figure 35 Température du gaz en fonction du temps pour l'expérience FAUNA 6 (croix bleu : NATRAC, carré rouge : expérience en haut de l'enceinte, carré orange : expérience au milieu de l'enceinte, carré jaune : expérience en bas de l'enceinte)

On observe ci-dessus, Figure 35, en rouge, orange et jaune, l'évolution de la température en haut, au milieu et en bas de l'enceinte de confinement. Les résultats du code NATRAC ont été ajoutés en bleu. Il est difficile de comparer les mesures aux résultats du calcul car on ne possède pas de température moyenne expérimentale. Néanmoins, on observe qu'excepté au tout début de l'expérience, les valeurs expérimentales qui montrent une grande variation dans l'espace entre le bas et le haut de l'enceinte bornent les résultats de NATRAC.

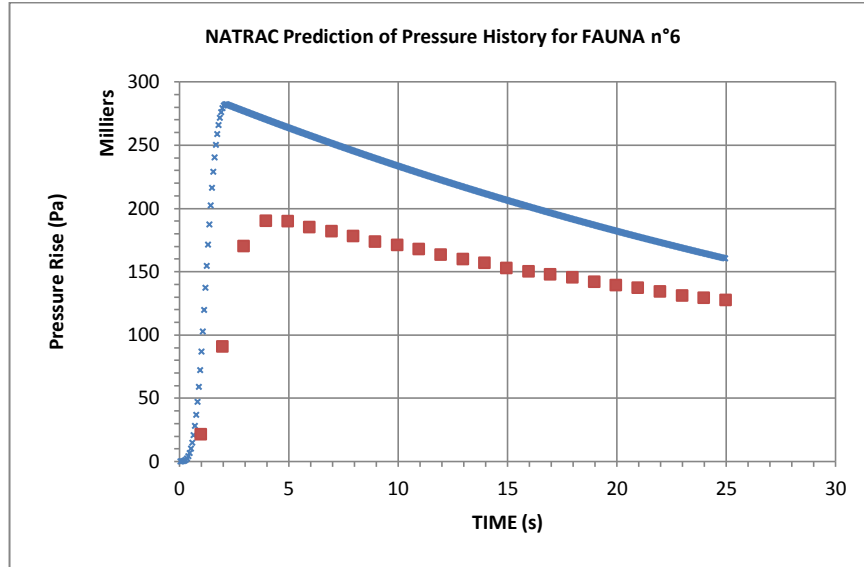


Figure 36 Surpression dans l'enceinte de confinement en fonction du temps (croix bleu : NATRAC, carré rouge : expérience)

Logiquement, on observe un écart entre le calcul de la surpression et les données expérimentales, sur le graphique ci-dessus, Figure 36. La surpression dans l'enceinte de confinement est surestimée dans les premiers instants de la modélisation du feu en spray, conséquence de la possible surestimation de la température dans les premières secondes. Il est : soit dû à une mauvaise modélisation de la température moyenne dans l'enceinte ou soit dû à une mauvaise distribution en taille des gouttes de sodium. Cependant, la modélisation et les résultats expérimentaux semblent avoir un comportement très similaire. On observe aussi que le pic de pression de NATRAC et le pic des données expérimentales sont légèrement décalés comme le sont ceux sur la température.

Un effort de modélisation de la convection dans l'enceinte de confinement (qui est de grande taille pour FAUNA) semble donc indispensable afin d'affiner la précision de la modélisation et obtenir des valeurs de températures et de pression plus en accord avec les résultats expérimentaux. En pratique cela sera réalisé lorsque le code développé dans le cadre de cette thèse sera intégré dans le code ASTEC-Na qui intègre une modélisation complète de la thermo-hydraulique dans l'enceinte de confinement validée sur de nombreux essais dans le contexte des réacteurs à eau sous pression.

Malgré des défauts, globalement, la modélisation de l'oxydation et de la combustion semble assez bien s'accorder avec les résultats expérimentaux. Il semble donc justifié de prendre en compte les résultats donnés par le code NATRAC en ce qui concerne le sodium transformé en aérosols. Celle-ci prédit que 41 kg des 60 kg de sodium injectés (soit 69%) sont brûlés à la suite de cette fuite de 1 seconde. Sur ces 41kg, 3 kg ont brûlés à la suite de l'oxydation (soit 8%) et 38 kg à

la suite de la combustion (soit 92%). La combustion est responsable de la génération des aérosols de sodium, on peut donc conclure que pour le type de feu et de géométrie expérimentale (dimension enceinte et position de la fuite) de l'expérience FAUNA, 38 kg des 60 kg de sodium injecté se sont transformés en aérosols d'oxyde de sodium soit 63,5% de la masse injectée (Mathé, 2011).

Enfin, on peut conclure que différents points restent à améliorer :

- La modélisation de la distribution en taille des gouttes de sodium doit être approfondie
- L'acquisition de données expérimentales relatives aux feux de sodium en spray doit se poursuivre afin d'améliorer le code.

III.2.4. Application à un Accident Grave

Comme il a été révélé dans la partie précédente, de nombreuses améliorations sont à apporter pour obtenir des résultats fiables avec le code NATRAC (but de la thèse dans cette partie : modéliser la combustion de gouttes de sodium, étape validée avec l'expérience FAUNA qui constitue une première étape pour mener des calculs de sûreté dans ASTEC-Na). Néanmoins, il est possible de réaliser un calcul pour avoir une idée de l'évolution des températures et de la pression dans l'enceinte de confinement. Nous ne possédons pas les informations concernant le volume de la future enceinte de confinement ou des références sur la diffusion de chaleur entre l'enceinte de confinement et l'atmosphère de l'enceinte ou l'extérieur (le design d'ASTRID n'étant pas terminé), les résultats ci-dessous sont un calcul d'illustration de la problématique plus globale des AG sur RNR-Na pour donner les tendances sur le type de situations à modéliser.

Données d'entrée :

- Volume de l'enceinte : 40 000 m³
- Quantité de sodium relâché : 2 000 kg
- Hauteur d'enceinte : 30 m
- Température extérieure : 287 K
- Température intérieure : 287 K

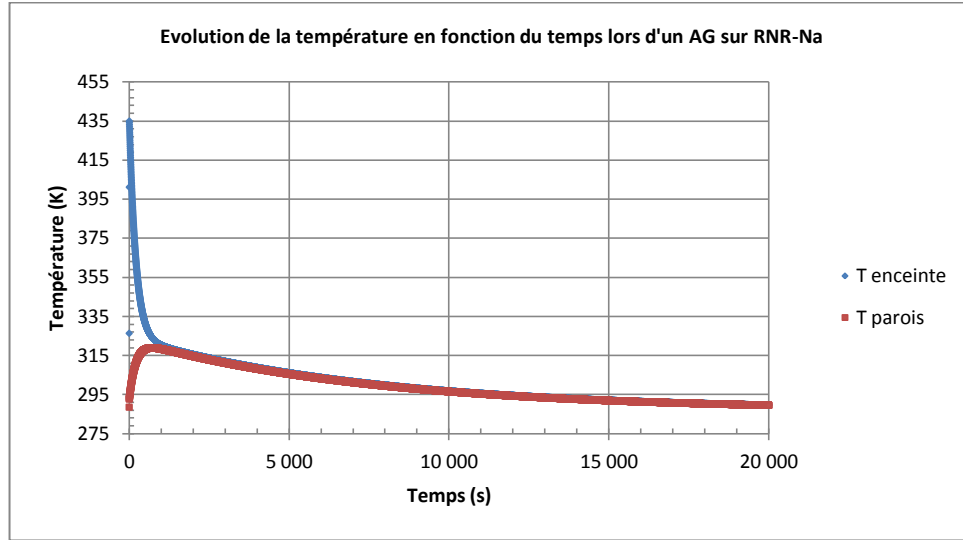


Figure 37 Évolution de la température en fonction du temps lors d'un AG sur RNR-Na

On peut voir sur la Figure 37 l'évolution de la température à l'intérieur de l'enceinte et la température des parois de l'enceinte. Ces valeurs dépendent très fortement du volume de l'enceinte considérée et des échanges thermiques entre le gaz de l'enceinte, les parois et la température extérieure.

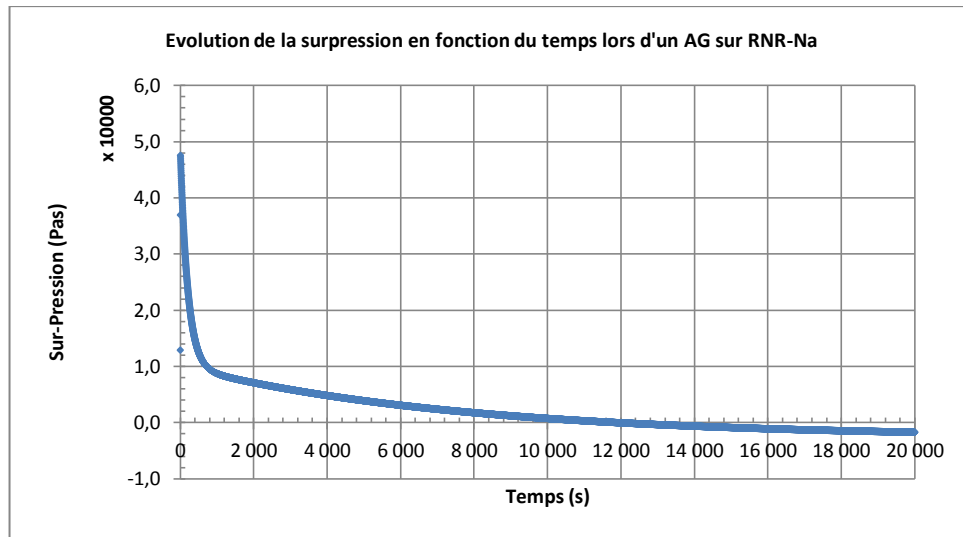


Figure 38 Évolution de la surpression en fonction du temps lors d'un AG sur RNR-Na

Sur la Figure 38, on observe clairement la très rapide montée en pression due à la montée en température de l'enceinte mais on note également le passage en sous-pression lorsque

l'enceinte refroidit (consommation durant le feu de sodium pulvérisé de l'oxygène impliquant une sous-pression lors du refroidissement de l'enceinte). Vis-à-vis d'ASTRID la manière d'éviter la sous-pression dans l'enceinte de confinement ou d'en limiter les conséquences sur les structures n'a pas, à ce jour, été définie par son futur exploitant, le CEA.

III.3. Transformations des aérosols de sodium : la modélisation STARK

III.3.1. Description de la modélisation

La modélisation STARK (Sodium Transformation Aerosol and Reaction Kinetics) a pour objectif de modéliser les transformations physico-chimiques des aérosols de sodium. STARK se base sur le modèle de Cooper (Mathé & Kissane, 2012).

i) Paramètres d'entrée et distributions

Pour réaliser un calcul, un certain nombre de paramètres sont à indiquer dans la modélisation :

- Volume de l'enceinte
- Quantité d'aérosols relâchés
- Temps du calcul, pas de temps
- Température
- Concentrations des gaz et taux d'humidité

Pour réaliser la distribution en taille des aérosols d'oxyde de sodium, nous avons utilisé les expériences de Baskaran (Baskaran, 2006). Ces expériences montrent une taille moyenne des aérosols de 1,02 μm et un écart type de 1,2 (*cf.* Figure 39). Nous avons donc réalisé une distribution avec les mêmes paramètres en 19 classes de taille (nombre suffisant pour notre modélisation impliquant une erreur inférieure à $2 \cdot 10^{-3}$ %). La partie de la modélisation calculant cette distribution, a été empruntée à la modélisation implémentée dans le module SOPHAEROS du code ASTEC de l'IRSN.

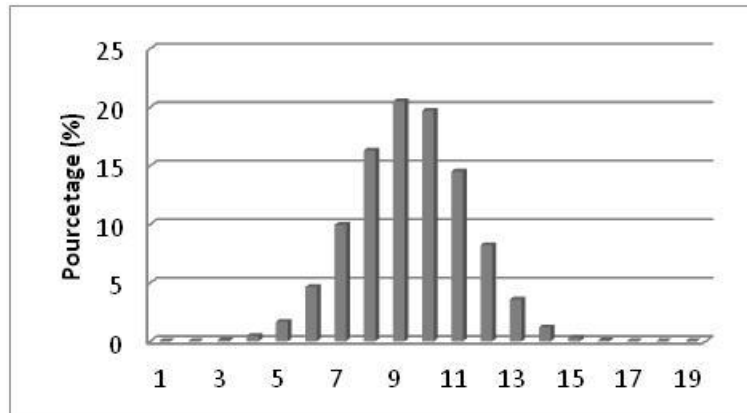
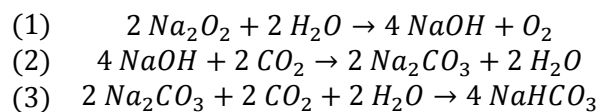


Figure 39 Distribution en classes de taille des aérosols de sodium

De même, il y a une distribution en classes d'injection des aérosols, c'est à dire que l'on peut préciser sur combien de temps la masse d'aérosols sera injectée et en combien de classes (débit de production des aérosols dans l'enceinte). Bien sûr, plus le nombre de classes est important, plus la précision du calcul est fine. Dans les résultats présentés ici, la quantité injectée en fonction du temps est toujours une constante (plus utile pour interpréter les résultats par la suite). Mais cette quantité d'aérosols injectés (STARK) peut être liée à la quantité d'aérosols produite en fonction de la durée du feu de sodium calculée par NATRAC dès lors que les deux modélisations fonctionneront en parallèle (ce qui n'est pas un objectif de la thèse).

ii) Transformations physico-chimiques

Sur la base de ces données, le code calcule à chaque pas de temps suivant une discrétisation les transformations physico-chimiques pour chaque aérosol en fonction de sa classe de taille et de sa classe d'injection. La modélisation calcule les trois différentes transformations que l'aérosol peut subir :



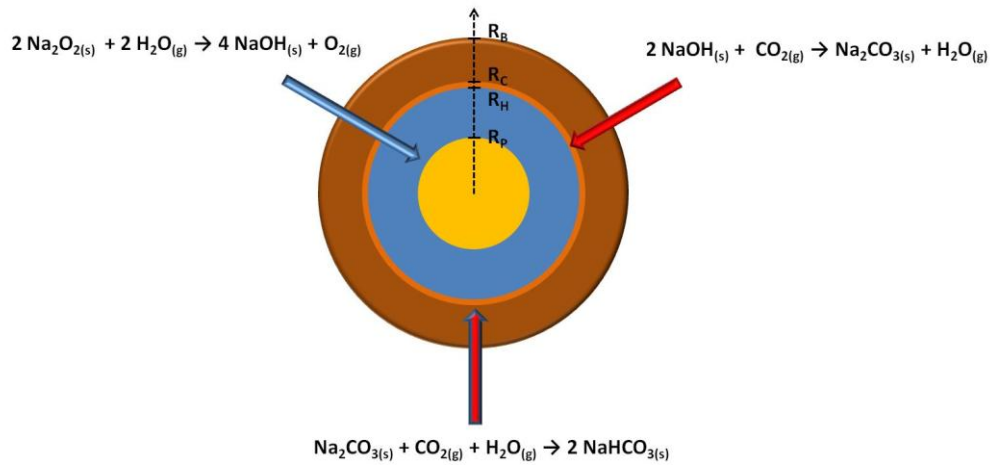


Figure 40 Schéma des différentes transformations d'un aérosol de sodium

Lors de chacune des transformations, les quantités molaires qui interagissent sont recalculées (peroxyde, hydroxyde, carbonate, bicarbonate, H₂O, CO₂ et O₂). Le diamètre de l'aérosol est modifié (les différentes espèces n'ayant pas la même masse volumique) ainsi que les diamètres intermédiaires (diamètres limitant les parties peroxyde/hydroxyde, hydroxyde/carbonate et carbonate/bicarbonate). Tous ces calculs reposent sur le modèle de Cooper qui calcule le flux molaire des gaz à travers les couches de l'aérosol (Cooper, 1980; Fuchs & Sutugin, 1970; Ho & Webb, 2010) :

$$W = \frac{2 \pi c_i D_K^* d_l d f}{d - d_l}$$

Eq. 26

W : Flux du gaz à la particule (mol/s)

c_i : Concentration molaire du gaz considéré (mol/m^3)

D_K^* : Coefficient de diffusion dans la couche (m^2/s)

d : Diamètre de l'aérosol (m)

d_l : Diamètre du cœur (m)

f : Modèle de Fuchs-Sutugin (cf. 43II.5.ii))

$$D_K^* = \frac{e}{\tau} D_K$$

$$D_K^* = \frac{e}{\tau} \tilde{v} r_{capillarité}$$

$$D_K^* = \frac{2 e}{3 \tau} r_{capillarité} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M} 1000}$$

$$D_K^* = 97 \frac{e}{\tau} r_{capillarité} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

$$D_K^* = 97 \frac{2 e^2}{\tau S_g \rho_b} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

$$S_g = \frac{6}{d'} \frac{1 - e}{\rho_b}$$

$$D_K^* = \frac{194 e^2 d'}{6 \tau (1 - e)} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

Eq. 27

e : Fraction de porosité

τ : Tortuosité

M : Masse molaire du gaz (g.mol⁻¹)

T : Température (K)

d' : Diamètre primaire des aérosols (m)

S_g : Surface totale par unité de masse (m².kg⁻¹)

ρ_b : Densité volumique (kg.m³)

\tilde{v} : Vitesse moyenne de la molécule

Voir la Figure 41, représentant le schéma bilan de la modélisation.

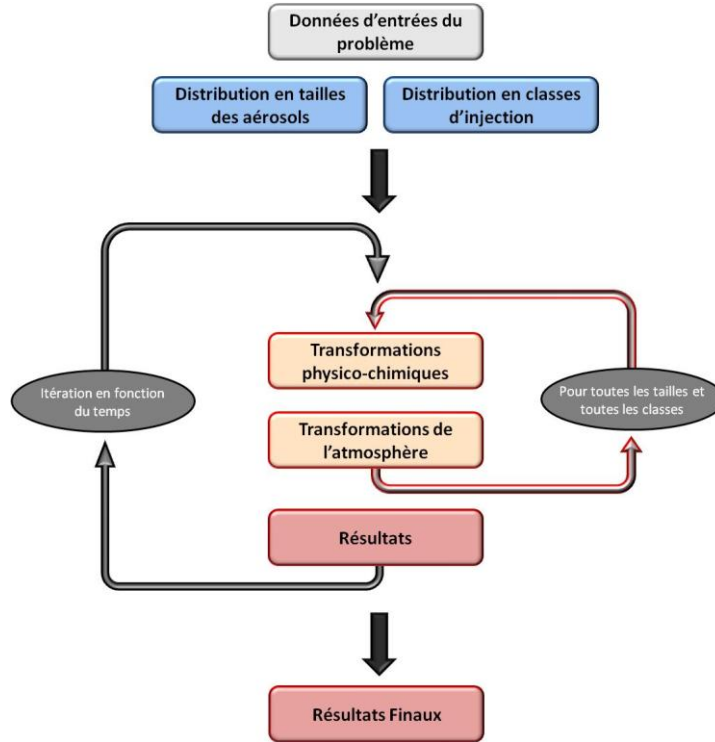
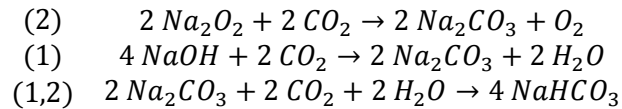


Figure 41 Schéma de la modélisation STARK

Dans le cas où la concentration en H_2O est inférieure à celle du CO_2 (cas a priori improbable tel que l'on considère actuellement le déroulement d'un AG sur un RNR- Na^4), les équations suivantes interviennent (modification de la première réaction et de l'ordre réactionnel, cf. Figure 42) :



⁴ Cependant, dans la gestion d'un AG à long terme, il est envisageable d'injecter du CO_2 en forte concentration pour transformer les aérosols d'hydroxyde en carbonate/bicarbonate qui sont contenus dans l'enceinte de confinement. Or, le déclenchement intempestif de ce système poserait un autre problème de sûreté.

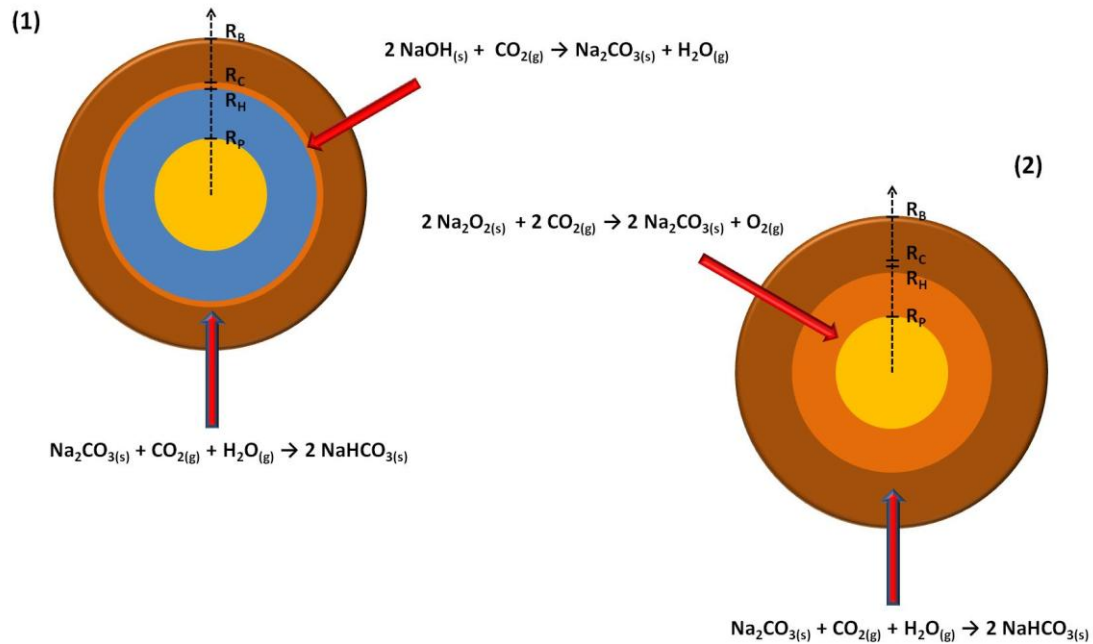


Figure 42 Schéma des différentes transformations d'un aérosol de sodium dans le cas où $C_{\text{H}_2\text{O}} < C_{\text{CO}_2}$

III.3.2. Applications à un Accident Grave

Afin de valider la modélisation STARK, il faut la confronter à une ou plusieurs expériences. Cependant, très peu d'expériences traitent des transformations physico-chimiques des aérosols de sodium. Deux expériences ont été référencées (Cherdron, et al., 1984; Hofmann, et al., 1979) mais par manque de précision concernant notamment les quantités d'aérosols mis en jeu, ces expériences ne peuvent servir à la validation. Néanmoins, elles montreraient que la cinétique prédite par le modèle de Cooper serait trop rapide (Coefficient de diffusion de Cooper = $2.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, coefficient de diffusion pour les expériences de Cherdron = $1,56.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). Toutefois, dans les conditions extrêmes des incertitudes des résultats de Cherdron (taille et masse des aérosols), on peut faire tendre le coefficient de diffusion vers un résultat proche de celui de Cooper (mais situation peu réaliste).

Dans cette situation d'impossibilité de valider notre modèle, il a été décidé de réaliser nos propres expériences afin de valider ou invalider la modélisation STARK et le modèle de Cooper. Dans l'attente des résultats expérimentaux (CHAPITRE V : RETOUR DE L'EXPERIENCE ESSTIA SUR LA MODELISATION STARK), différents cas d'Accidents Graves ont été analysés avec la modélisation STARK pour les paramètres suivants :

- Volume de l'enceinte : 81 600 m³ (European Fast Reactor)
- Quantité d'aérosols relâchés : 1 000 kg
- Température : 300 K
- Pression : 100 000 Pas
- Concentration CO₂ : 390 ppm
- Coefficient de diffusion : 2.10⁻⁶ m².s⁻¹ (Cooper)

Des conditions atmosphériques (température, concentration H₂O et CO₂) ont été prises afin de comparer et observer les différences dans les exemples d'AG présentés par la suite, et plus particulièrement concernant les feux de sodium en spray et en nappe.

La température de 300 K n'est pas la température typique lors d'un AG. Cependant, nous voulons comparer la phénoménologie des transformations physico-chimiques des aérosols pour différents AG ; il est donc plus facile de réaliser ces comparaisons en prenant une seule et même température. 300 K est une température moyenne dans l'atmosphère. La température n'a pas un impact significatif dans la transformation des aérosols (\sqrt{T} , modèle de Cooper Eq. 27) et la température réelle est définie principalement par la géométrie du réacteur nucléaire, géométrie que nous ne connaissons pas pour le moment.

i) AG : 1t de aérosols de peroxyde de sodium relâché, 50% RH

Un premier calcul a été réalisé pour un taux d'humidité de 50%.

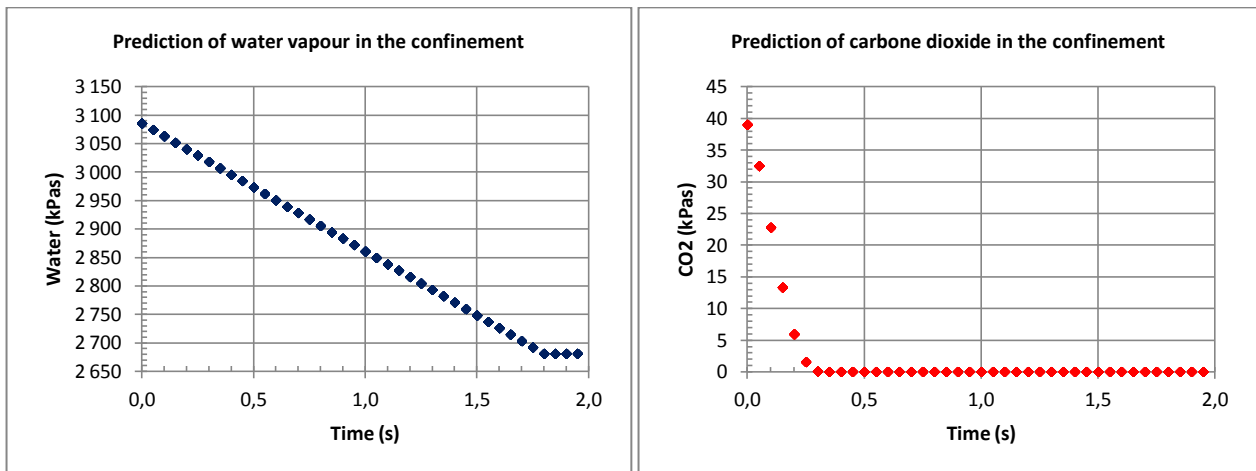


Figure 43 Consommation de H₂O et de CO₂ en fonction du temps (RH 50% et τ=2)

On observe Figure 43 que l'eau est partiellement consommée et que le dioxyde de carbone est totalement consommé. Les résultats montrent que l'eau n'est pas un réactif limitant mais que le dioxyde de carbone l'est. Cela a pour conséquence une transformation totale du peroxyde en hydroxyde et une transformation partielle en carbonate et bicarbonate étant donné que dans ce calcul on est arrivé à la fin de la réaction.

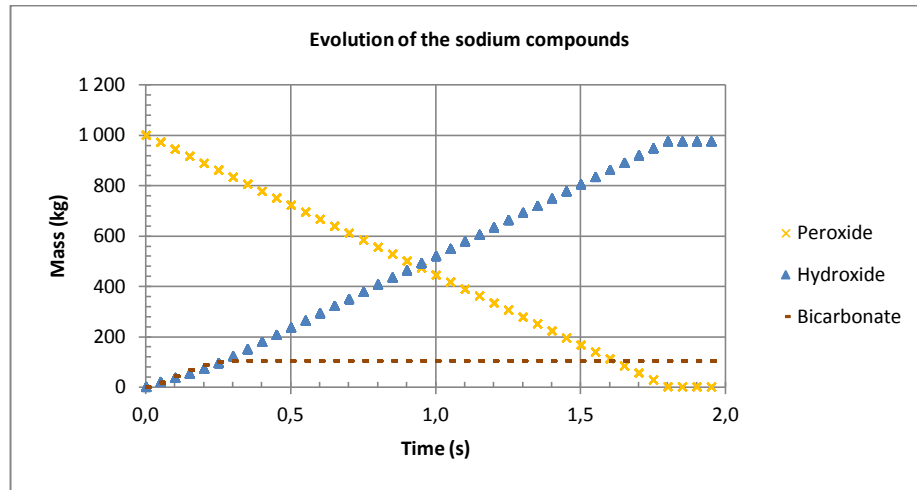


Figure 44 Évolution des composés du sodium en fonction du temps (RH 50% et $\tau=2$)

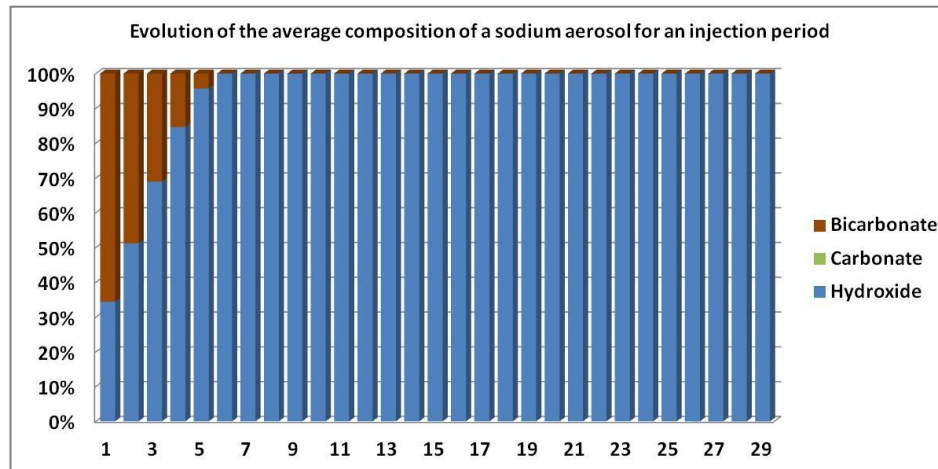


Figure 45 Évolution de la composition d'un aérosol de sodium pour une classe d'injection (RH 50% et $\tau=2$)

Les résultats de la Figure 44 démontrent que l'ensemble du peroxyde s'est transformé en hydroxyde et montrent une transformation partielle en bicarbonate au bout de 2 s. On observe également l'absence de carbonate. Cela s'explique par le fait que le CO_2 nécessaire à la formation du carbonate sera d'abord en contact avec la couche de carbonate (formation de bicarbonate) avant d'atteindre la couche d'hydroxyde. Dans ces conditions où le CO_2 est le gaz limitant, le carbonate n'est qu'une couche infiniment fine qui sert de transition à la formation du bicarbonate

(cf. Figure 40). Cependant si la concentration en H₂O venait à manquer avant le CO₂, la couche de carbonate s'épaissirait et la couche d'hydroxyde deviendrait alors infiniment fine pour les mêmes raisons que précédemment.

La Figure 45 montre la composition inhomogène des aérosols en fonction du moment de leur injection (de 0 à 1,8 s) à la fin du calcul. Les aérosols sont classés en classes d'injection d'où l'échelle des abscisses. Il y a un classement en 1000 classes qui sont réparties sur les 1,8 secondes que dure le feu de sodium. Pour des soucis de lisibilité, seules 29 classes, prises régulièrement sur 1000, sont affichées. On observe une forte bicarbonatation des premiers aérosols injectés dans l'enceinte, ce qui s'explique par la forte concentration en CO₂ au début du calcul. Au fur et à mesure que le CO₂ disparaît, la bicarbonatation est de plus en plus faible, jusqu'à être nulle lorsque la concentration en CO₂ est nulle. Après cet instant, les aérosols ne sont plus qu'hydroxyde.

ii) **AG : 1t d'aérosols de peroxyde de sodium relâché, 5% RH**

Pour ce deuxième calcul, on utilise un taux d'humidité de 5%, mais toutes les autres conditions sont identiques au calcul réalisé précédemment.

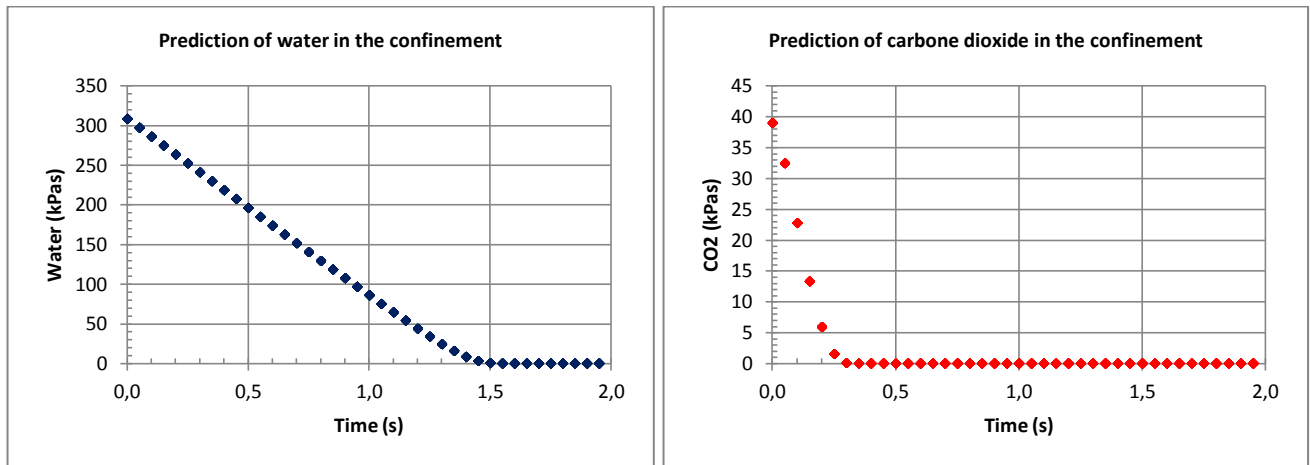


Figure 46 Consommation de H₂O et de CO₂ en fonction du temps (RH 5% et τ=2)

On observe Figure 46 des résultats identiques au premier calcul pour le CO₂ et concernant le H₂O, on observe cette fois-ci une consommation totale. Donc le CO₂ sera limitant dans un premier temps puis le manque de H₂O arrêtera les transformations dans un deuxième temps.

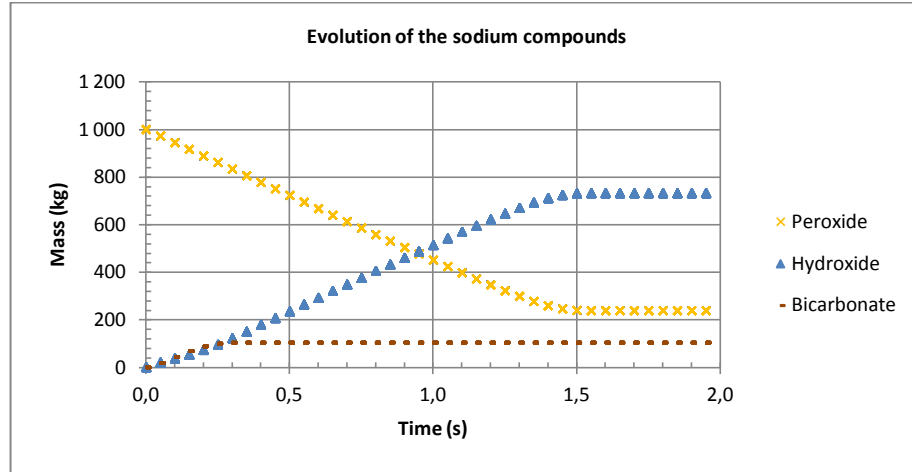


Figure 47 Évolution des composés du sodium en fonction du temps (RH 5% et $\tau=2$)

Comme pressenti, la consommation totale de H_2O et de CO_2 stoppe la transformation de peroxyde en hydroxyde, d'où une quantité de peroxyde non nulle à la fin du calcul (cf. Figure 47).

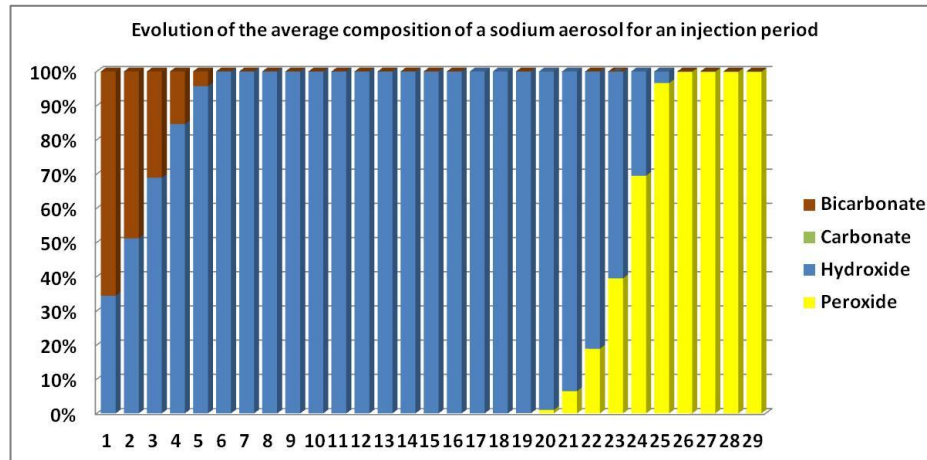


Figure 48 Évolution de la composition d'un aérosol de sodium pour une classe d'injection (RH 5% et $\tau=2$)

Par rapport au calcul précédent, on note une parfaite similitude des premières classes de taille (forte bicarbonatation pour les premiers aérosols injectés). La différence notable est la présence en fin de calcul d'aérosols de peroxyde due à la consommation totale de H_2O (et de CO_2) qui ne peuvent pas subir de transformation (cf. Figure 48).

iii) AG : 1t d'aérosols de peroxyde de sodium relâché, 50% RH et une tortuosité de 60

Les résultats de l'expérience réalisée par Cherdron (Cherdron, et al., 1984) tend à laisser penser que le modèle de Cooper est beaucoup trop rapide. N'ayant pas de données assez précises de cette expérience, celle-ci ne peut pas valider la modélisation STARK, mais en choisissant au mieux les paramètres pour STARK, une tortuosité de 60 reproduit assez bien cette expérience (la valeur de porosité est cohérente et ne peut être changée, c'est donc la tortuosité qui a été modifiée, tout en sachant que cette valeur de tortuosité n'a rien de physique, et donnant un coefficient de diffusion de $1,59 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Un calcul avec cette tortuosité a été réalisé et les résultats sont présentés Figure 49 et Figure 50.

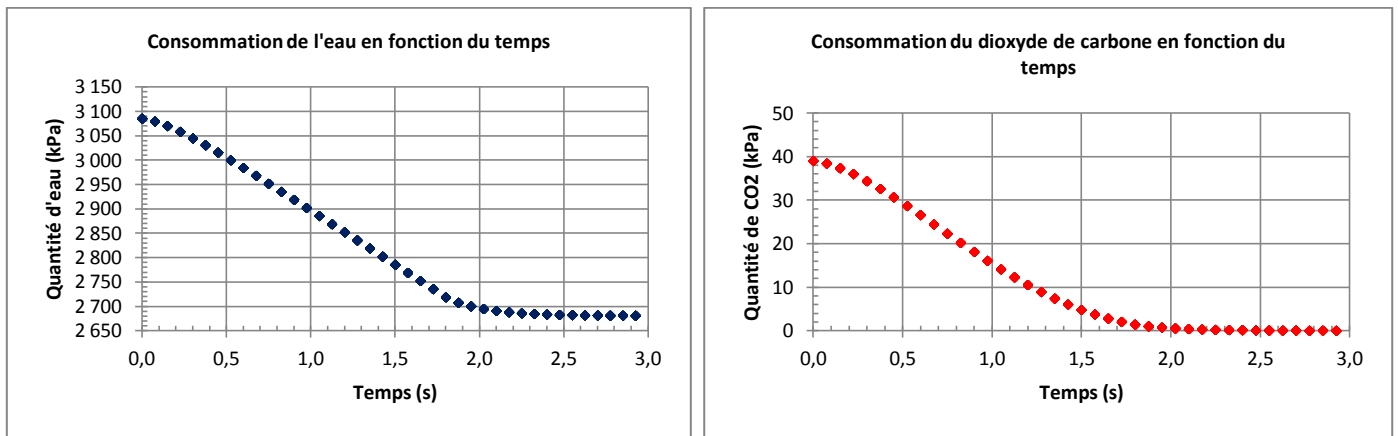


Figure 49 Consommation de H₂O et de CO₂ en fonction du temps (RH 5% et $\tau=60$)

La principale différence avec le premier calcul réalisé (i) concerne la vitesse de réaction. La consommation de CO₂ est nettement plus lente, conséquence du changement de tortuosité qui ralentit la diffusion.

Cette diffusion plus lente a d'importantes conséquences sur la composition des aérosols. Contrairement à la composition des aérosols pour une tortuosité égale à 2 (Figure 45), les aérosols associés à la Figure 50 sont tous faiblement bicarbonatés en surface, ce qui peut avoir des conséquences radicalement différentes par rapport au premier cas concernant les réactions chimiques avec les PF, notamment l'iode.

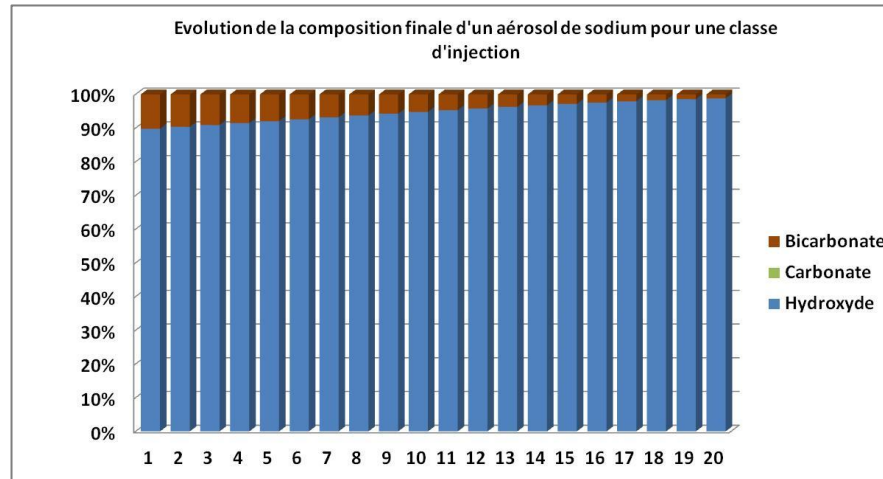


Figure 50 Évolution de la composition d'un aérosol de sodium pour une classe d'injection (RH 50% et $\tau=60$)

On observe dans ces trois cas que la nature des aérosols formés peut être très variée suivant les conditions initiales de l'AG. La connaissance précise de la nature des aérosols est primordiale afin de modéliser correctement le comportement des radiocontaminants avec ceux-ci. Il est indispensable de valider notre modélisation du vieillissement des aérosols de combustion à l'aide d'une étude expérimentale (Mathé, Kissane, & Petitprez, 2013). Enfin, l'agglomération (probablement très forte dans les conditions d'un AG) des particules conduirait selon les différents cas à des particules agglomérées très hétérogènes ou peu hétérogènes. La prise en compte de l'agglomération dépasse les travaux de cette thèse qui se focalise sur la combustion de sodium et le vieillissement des aérosols produits. Le code ASTEC modélise déjà l'agglomération de particules suspendues et la modélisation qui a été développée ci-dessus et qui sera validée ci-après, Chapitre V, pourrait s'appuyer sur les modélisations de ce code.

Références bibliographiques du Chapitre III

- Baskaran, R., et al. (2006). Real Time Measurement of Aerosols Size Distribution using MASTERSIZER. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, Vol. 44, pp. 576-580.
- Casselmann, C., & Soucille, M. (2009). Les risques liés au sodium dans un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium : Etat des lieux des logiciels et des connaissances acquises par les programmes expérimentaux. *Rapport technique, IRSN/DPAM/SEMIC/2009-0113*.
- Charpenel, J., Cherdrone, W., & Malamas, M. (1982). Programme de calcul PULSAR Descriptif informatique – EF.22.11.R/81.03 – 15/03/1982.
- Cherdrone, W., & Charpenel, J. (1985). Thermodynamic Consequences of Sodium Spray Fires in Closed Containments, Part1 – Experiments. *KfK 3829*.
- Cherdrone, W., Jordan, S., & Lindner, W. (1984). Sodium fire particles—chemical transformation and properties. *Liquid metal engineering and technology. SNES, London*.
- Cooper, D. W. (1980). Prediction of the Rates of Chemical Transformation of Sodium Fire Aerosols. *US NRC, report NUREG/CR-1724*.
- Fink, J. K., & Leibowitz, L. (1995). Thermodynamic and Transport Properties of Sodium Liquid and Vapor. *Argonne National Laboratory, ANL/RE-95/2, Illinois*.
- Fuchs, N., & Sutugin, A. (1970). High-dispersed aerosols. *Ann Arbor Science Publishers*.
- Ho, C. K., & Webb, S. W. (2010). Theory and Applications of Transport in Porous Media. *Springer, Vol.20*.
- Hofmann, C., Jordan, S., & Lindner, W. (1979). Chemical Reactions of Sodium Fire Aerosols in the Free Atmosphere. *J. Aerosol Sci., Vol.10(No.2)*, pp. 191-192.
- Jordan, S., & Cherdrone, W. (1988). Sodium Aerosols Behaviour in Liquid-Metal Fast Breeder Reactor Containments. *Nuclear Technology, Vol.81*, pp. 183-192.
- Kawabe, R., Suzuoki, A., & Minato, A. (1982). A Study on Sodium Spray Combustion. *Nuclear Engineering and Design, Vol.75*, pp. 49-56.
- Koontz, R. L., Hubner, R. S., & Greenfield, M. A. (1969). The Effect of Aerosol Agglomeration on the Reduction of the Radiological Source Term for the LMFBR Design Basis Accident. *Atomics International North American Rockwell*.
- Labracherie, W., & Le Saux, W. (1998). PULSAR 2.2 – Notice d'utilisation. *IRSN, DRS/SESHP EF.21.11.R/97.193 – 10/06/1998*.
- Le Saux, W. (1999a). Notice de présentation du code PULSAR 2.1 – DRS/SESHP EF.21.11R/97.192 – 18/02/1999.
- Le Saux, W. (1999b). Notice de qualification du code PULSAR 2.1. *DRS/SESHP EF.21.11.R/97.191 – 18/02/1999*.
- Makino, A., & Fukada, H. (2005). Combustion Behaviour of a Falling Sodium Droplet: Burning Rate-Constant and Drag Coefficient, Heat Transfer. *Asian Research, Vol.34(7)*, pp. 481-495.
- Mathé, E. (2011). Modélisation du Terme Source d'un Accident Grave de Réacteur Rapide Refroidi au Sodium. *IRSN, DPAM-SEMIC-2011-279*.
- Mathé, E., & Kissane, M. P. (2012). Modélisation de la Production d'Aérosols par la Combustion de Sodium. *CFA, CFA 2012*.
- Mathé, E., Kissane, M. P., & Petitprez, D. (2013). Modélisation de la Transformation Physico-chimique des Aérosols de Sodium. [Présentation]. *CFA 2013*.

- Mélis, S., & Querre, P. (2009). Modèles physiques du code SYLVIA V1.4. *IRSN, DPAM/SEMIC 2009-440*.
- Murata, M., et al. (1989). User's Manual for CONTAIN I.I: A Computer Code for Severe Nuclear Reactor Accident Containment Analysis. *Sandia National Laboratories, NUREG/CR-5026, SAND87-2309*.
- Murata, M., et al. (1993). CONTAIN LMR/1B-Mod.1, A Computer Code for Containment Analysis of Accidents in Liquid Metal Cooled Nuclear Reactors. *SANDIA National Laboratories, SAND91-149*.
- Newman, R. N. (1983). The Ignition and Burning Behaviour of Sodium Metal in Air. *Progress in Nuclear Energy, Vol.12(No.2)*, pp. 119-147.
- Scholtyssek, W., & Murata, K. K. (1993). Sodium spray and jet fire model development within the CONTAIN-LMR code. *Proceedings of the International topical meeting on the safety of advanced reactors, Pittsburgh, PA (United States)(CONF-940402—9)*.
- Shire, P. R. (1977). Spray Code User's Report. *Hanford Engineering Development Laboratory, HEDL-TME 76-94 UC 79, a,i,p*.
- Tara, J. O., Radel, R. F., Nowlen, S. P., Blanchat, T. K., & Hewson, J. C. (2007). Metal Fire Implications for Advanced Reactors, Part 1: Literature Review. *SANDIA Report*.
- Tsai, S. S. (1979). The NACOM Code for Analysis of Postulated Sodium Spray Fires in LMFBRs. *Engineering and Advanced Reactor Safety Division Department of Nuclear Energy Brookhaven National Laboratory Upton, NUREG/CR-1405(New York)*.

CHAPITRE IV : ETUDES EXPERIMENTALES SUR LE VIEILLISSEMENT DES AEROSOLS

La réalisation et la validation de la modélisation des feux de sodium pulvérisé NATRAC a permis de déterminer la quantité d'aérosols d'oxyde de sodium produite durant un tel feu.

Cependant la modélisation STARK simulant les transformations physico-chimiques des aérosols de sodium, ne peut être validée ou invalidée en l'état des connaissances actuelles. La réalisation d'une étude expérimentale s'est donc imposée dans le programme de la thèse.

Dans ce chapitre, l'étude expérimentale ESSTIA est présentée (design et développement de l'expérience et acquisition des résultats expérimentaux). Elle repose sur l'étude des interactions gaz/aérosols en atmosphère contrôlée. L'expérience s'est principalement focalisée sur la détermination du coefficient de diffusion des gaz au sein de la pastille, paramètre essentiel qui contrôle l'avancement des transformations physico-chimiques des aérosols. Ces données expérimentales qui manquaient dans la littérature, permettront de valider ou d'invalider le modèle de Cooper et la modélisation STARK.

Cette expérience a été cofinancée par le projet européen JASMIN (Joint Advanced Severe accidents Modelling and Integration for Na-cooled fast neutron reactors - contrat 295803) et l'IRSN. Le projet JASMIN a pour but de développer des connaissances sur la phénoménologie des accidents dans les RNR-Na et des modélisations de ces phénomènes afin qu'elles soient implémentées le logiciel ASTEC-Na.

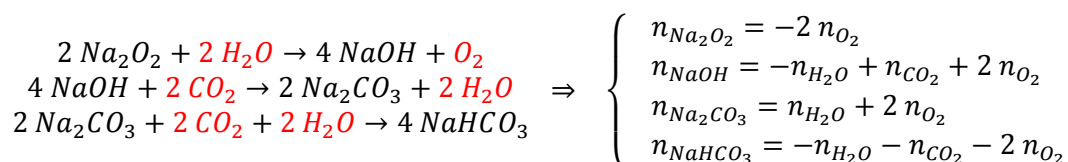
IV.1. Conception de l'expérience

Le but de l'expérience ESSTIA⁵ (Experimental Study on Sodium Transformations and Interactions with an Atmosphere) est d'étudier les transformations physico-chimiques des oxydes de sodium en hydroxyde, carbonate et bicarbonate afin de valider les modélisations de ces phénomènes. Connaître l'évolution des quantités précitées en fonction du temps pour différentes conditions d'humidité et de concentration en dioxyde de carbone, serait l'idéal (connaissance de l'ensemble des paramètres du problème). Cependant, déterminer la composition chimique des

⁵ ESSTIA vient du nom de la déesse grecque du feu et du foyer Hestia

aérosols apparaît extrêmement compliqué car cela impliquerait d'étudier les échantillons dans un gaz inerte, difficile à mettre en œuvre.

La solution trouvée consiste à étudier les concentrations des gaz qui évoluent lors des transformations. En connaissant les quantités de gaz consommées ou produites, on peut remonter aux quantités d'oxyde, hydroxyde, carbonate et bicarbonate consommées ou produites. Les équations de réactions et les égalités algébriques molaires déduites de ces réactions démontrent la faisabilité du principe :



n_α : $n > 0$, nombre de moles produites ou $n < 0$, nombre de moles consommées de l'espèce chimique α

Les détails de la résolution des égalités algébriques molaires sont en Annexe I i).

Mais comment mesurer la consommation de gaz par des aérosols de peroxyde en suspension dans un espace clos, en sachant que l'ordre de grandeur du temps de transformation prédit par le modèle de Cooper est de l'ordre de quelques secondes ? La solution à ce problème est de réduire la surface d'interaction des aérosols avec les gaz (afin d'augmenter le temps de réaction) en les regroupant en une pastille ayant les mêmes propriétés physiques que l'aérosol.

Il nous faut donc un premier espace clos pour réaliser la pastille et un deuxième pour mettre la pastille au contact d'une atmosphère contrôlée dans laquelle on pourra mesurer les consommations de vapeur d'eau, du dioxyde de carbone ainsi que la production d'oxygène.

IV.2. Description et réalisation du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental (cf. Figure 51 et Figure 52) se divise en deux parties : une première boîte à gants (appelée BG1) qui servira à réaliser la pastille d'oxyde ou d'hydroxyde de sodium sous atmosphère neutre. Cette boîte à gants est reliée à une deuxième, appelée BG2, où se déroule l'expérience en elle-même.

Durant la phase de conception et de réalisation, un grand soin a été porté à la sécurité de l'expérience à cause des produits irritants, toxiques, corrosifs et inflammables manipulés. L'ensemble du dispositif est étanche notamment pour ne pas laisser s'échapper de produits toxiques dans le laboratoire.

IV.2.1. Boîte à gants de préparation de la pastille (BG1)

L'installation est composée des éléments décrits ci-dessous :

- Boîte à gants (0,7 m³) en surpression et système de purification H₂O et CO₂ (tamis moléculaire)
- Produits chimiques : peroxyde, oxyde, hydroxyde sous forme de granules (0,5 à 1mm)
- Balance ($\pm 0,01$ g)
- Marteau - pilon
- Tamis (250 μ m et 90 μ m)
- Réceptacle
- Presse
- Ventilateurs

La BG1 a pour rôle de confiner les produits chimiques dans une atmosphère inerte (sans H₂O et CO₂) afin qu'aucune réaction chimique n'ait lieu et qu'aucun produit ne puisse contaminer la salle de laboratoire. Un capteur permet de connaître en permanence la concentration en eau et déclenche une alarme si celle-ci dépasse un seuil critique pour l'expérience (supérieur à 0,5 ppm).

IV.2.2. Boîte à gants de l'expérimentation (BG2)

L'installation est composée des éléments décrits ci-dessous :

- Boîte à gants (0,7 m³) en surpression et système de purification H₂O, CO₂ et O₂ (tamis moléculaire)
- Sonde H₂O : mesure capacitive
(RH $\pm 0,05$ %, T $\pm 0,1$ °C)
- Sonde CO₂ : absorption non dispersive dans l'infrarouge
(0-100 ppm ± 3 ppm)
- Sonde O₂ : spectroscopie par diode laser
(100 ppm ± 1 %)
- Plaque chauffante
- Ventilateurs

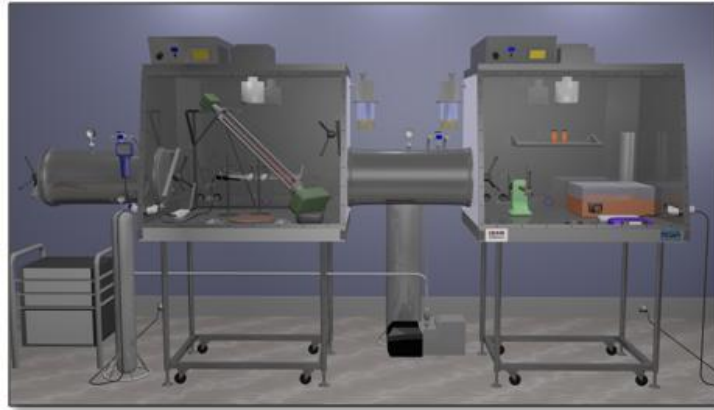


Figure 51 Image de l'animation en 3D du dispositif expérimental ESSTIA



Figure 52 Photographies du dispositif expérimental ESSTIA

IV.2.3. Réceptacle de la pastille

Le rôle du réceptacle est de transporter la pastille de peroxyde ou d'hydroxyde de sodium depuis la boîte de préparation jusqu'à la boîte à gants de l'expérience où un équilibre doit être atteint dans la composition de l'atmosphère sans aucun contact entre la pastille et l'extérieur avant que l'expérience ne commence.

Pour une manipulation plus aisée, le réceptacle est constitué de deux parties, le système d'ouverture et de fermeture et la zone de réception de la pastille détachable. Un ressort est utilisé pour l'ouverture ainsi qu'un solénoïde (aimant et piston qui coulisse) pour déclencher l'ouverture avec un interrupteur situé à l'extérieur de la BG2. L'ouverture automatique est assurée par le solénoïde car toute manipulation avec les gants provoquerait une modification de l'atmosphère qui polluerait les résultats de l'expérience. Le réceptacle est en inox pour éviter toute corrosion avec les produits chimiques. La partie recevant la pastille est détachable afin de limiter le poids sur la balance et permettre une plus grande précision lors du compactage de la pastille.

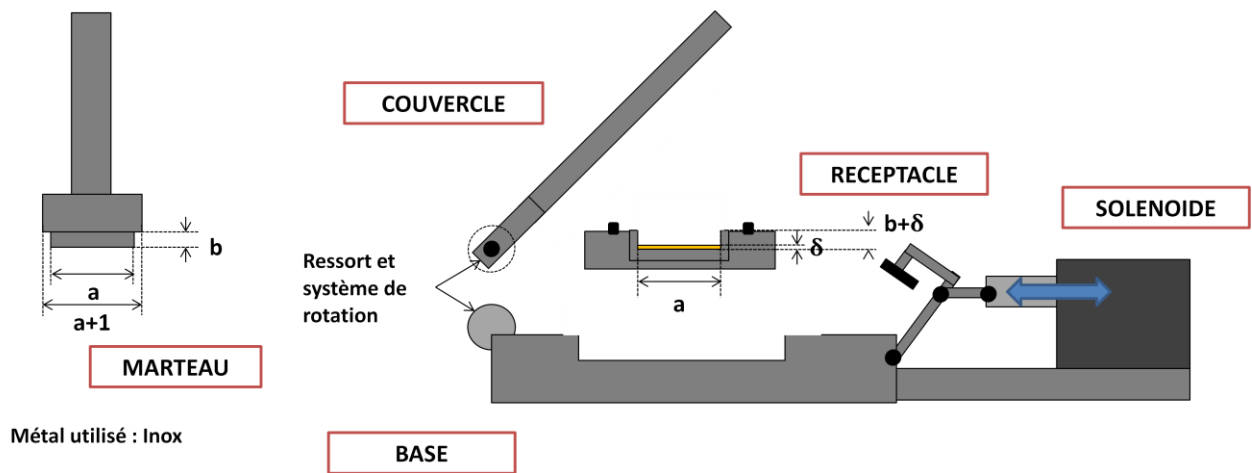


Figure 53 Schéma du réceptacle étanche

Le réceptacle et le marteau ont été fabriqués au PC2A. Le réceptacle permet de créer des pastilles de volume identique (épaulement du marteau réalisé pour le stopper et pour obtenir toujours la même épaisseur de pastille, Figure 53) mais de densité variable en compactant une masse plus ou moins importante de peroxyde de sodium à l'intérieur (cf. Figure 54). **On contrôle ainsi la porosité de la pastille en modifiant la masse de peroxyde dans le réceptacle.**

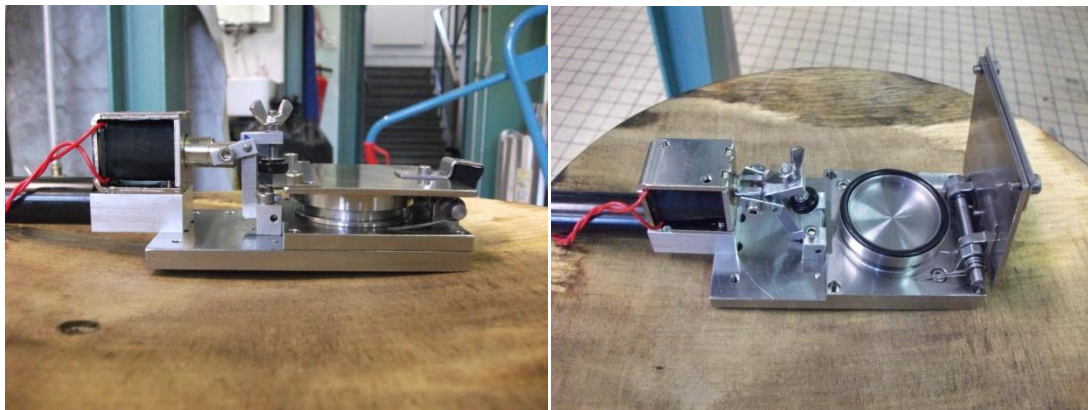


Figure 54 Photographies du réceptacle

IV.2.4. Système d'acquisition des données

Trois sondes sont utilisées pour mesurer les concentrations des espèces gazeuses d'intérêt dans la BG2. Les capteurs sont interfacés à un système d'acquisition des données qui collecte les valeurs mesurées à chaque seconde. Chaque seconde l'ordinateur stocke les valeurs des

concentrations H₂O, CO₂, O₂ ainsi que la température sous un format unique (fichier txt). L'ensemble des opérations, des réglages des sondes jusqu'à la sauvegarde des données est géré par une seule interface programmée sous Labview (cf. Figure 55).

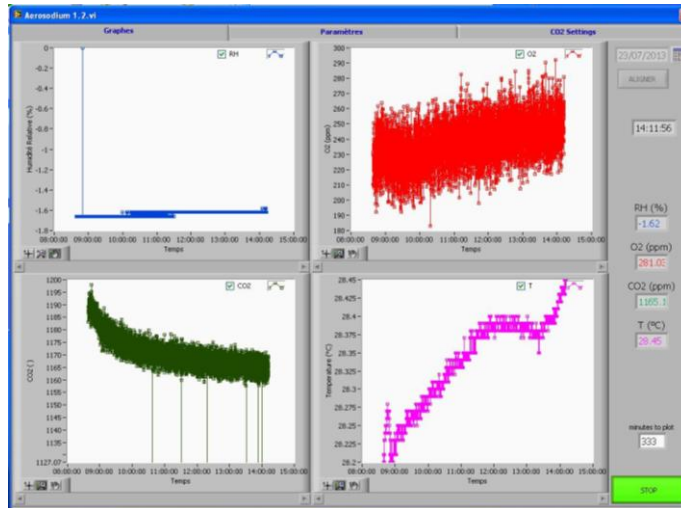


Figure 55 Interface Labview permettant l'acquisition des données

IV.3. Phase probatoire

IV.3.1. Calibrage des sondes et des boîtes à gants

i) Sondes

Nous disposons de deux sondes CO₂, indiquant deux valeurs nettement différentes (25% d'écart). Une bouteille de gaz 1000 ppm (+/- 4 ppm) CO₂ a été utilisée afin de vérifier la calibration des deux sondes. La sonde Vaisala GMP343 est la sonde la mieux calibrée (± 2 ppm). Une pompe "aquarium" est utilisée pour assurer une bonne ventilation dans la zone de mesure où est placé le capteur de la sonde.

Afin de calibrer la sonde H₂O de l'expérience ESSTIA, un montage en série a été réalisé. Une sonde précise à ± 1 ppm (sonde Mitchell H₂O basée sur la technique du miroir froid) a servi de référence de calibration. Une fonction corrective a été calculée et appliquée aux mesures de notre sonde.

Pour la sonde O₂, une mesure de l'atmosphère ambiante a servi de mesure haute (20 %, la précision de la sonde provient de la justesse de mesure de la distance entre l'émetteur et le récepteur laser). Une convergence de la mesure à 0 ppm a servi de mesure basse. L'alignement du laser est mesuré par le pourcentage de la puissance du signal reçu par rapport au signal émis (97 % pour notre alignement). Trois barres d'acier ont été réalisées pour relier l'émetteur et le récepteur

(permettant l'alignement de la sonde) et pour maximiser la distance de l'émetteur et du récepteur dans la boîte à gants afin d'avoir la mesure la plus précise. La pompe "aquarium" est également utilisée pour assurer la ventilation dans les modules de réception et d'émission du laser.

ii) Boîtes à gants

Les BG sont munies d'un système de compensation automatique de pression qui permet de maintenir celles-ci à une surpression fixe. Des sondes, dans les BG, mesurent en permanence la pression et il est injecté si nécessaire la quantité adéquate d'azote pour atteindre la pression déterminée par l'opérateur. Ce réglage de pression est réalisé par la BG de manière automatique. L'observation de la fréquence d'injection d'azote automatique dans les BG est un bon moyen d'identifier la présence d'une fuite.

A l'aide d'une autre sonde de pression, le taux de fuite des boîtes à gants a été mesuré et est inférieur à 0,1 % par heure. Il faut plus d'une journée pour qu'une BG revienne à la pression ambiante lorsque le système de compensation automatique de pression n'est pas enclenché.

Pour connaître le nombre de moles consommées durant une expérience qui donne accès aux transformations chimiques et au coefficient de diffusion, il faut connaître précisément les concentrations des gaz dans la BG (acquises avec les sondes) et le volume de la BG. Le volume de la BG2 (avec toute l'instrumentation à l'intérieur) a été calculé par la mesure du changement de concentration en CO₂ lors de l'ouverture d'un sas. La boîte de préparation est composée d'une atmosphère sans CO₂. Le sas de transfert est rempli avec cette atmosphère qu'on mélange avec l'atmosphère de la BG d'expériences dans laquelle on mesure les concentrations en CO₂. On a donc le problème suivant : quel est le volume de la BG2 connaissant le volume du sas et des concentrations C1 et C2 (cf. Figure 56) ?

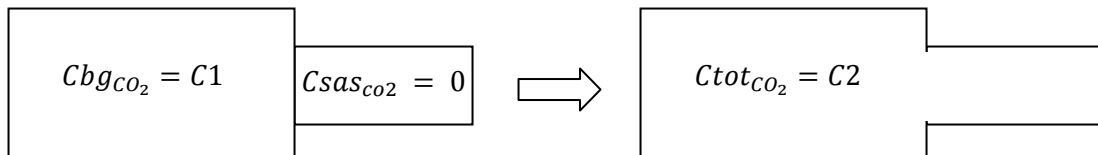


Figure 56 Schéma de l'expérience pour mesurer le volume de la boîte à gants

$$V_{bg} = ??$$

$$V_{sas} = 0,077m^3$$

$$C_{totCO_2} = C_{bgCO_2} \frac{V_{bg}}{V_{bg} + V_{sas}}$$

$$1 + \frac{V_{sas}}{V_{bg}} = \frac{Cb_{gCO_2}}{C_{totCO_2}}$$

$$V_{bg} = \frac{V_{sas}}{\frac{Cb_{gCO_2}}{C_{totCO_2}} - 1}$$

Eq. 30

Cb_{gCO_2} : Rapport de concentration de CO₂ de la BG avant ouverture du sas (ppm)

C_{totCO_2} : Rapport de concentration de CO₂ de la BG et du sas (ppm)

V_{bg} : Volume de la BG (m³)

V_{sas} : Volume du sas (m³)

Les mesures montrent que le volume de la BG est de 0,696 m³ avec tout le dispositif expérimental (mesure cohérente : V_{bg} = Volume de la BG (0,7 m³) + Volume des gants - Volume du matériel expérimental).

IV.3.2. Phase d'essais

i) Premiers essais

Une première série de mesures a été effectuée avec un prototype de réceptacle (étanchéité non assurée, compaction faite à l'aide du poids du couvercle). Contrairement au réceptacle final, ce réceptacle ne possède pas de système d'ouverture à distance, ce qui doit être réalisé à la main, entraînant une modification de l'atmosphère (due au retrait des gants par l'utilisateur ce qui entraîne une sous-pression dans la BG2) et donc une imprécision sur les résultats sur les premiers instants. Néanmoins, ces essais donnent des premières tendances et des informations très importantes pour les essais suivants.

La poudre est réalisée en broyant les granules de peroxyde à l'aide d'un marteau et d'un pilon et en la tamisant avec un tamis de 250 µm. La poudre traverse le tamis de 250 µm mais est bloquée par un second tamis de 90 µm. Il apparaît impossible de fabriquer une poudre de diamètre inférieur à 90 µm avec un marteau et un pilon. Cette poudre possède une texture proche de celle de la farine. Il est assez facile de faire une pastille dense avec celle-ci. La balance permet d'obtenir une précision de 0,01 g sur la masse de la pastille mise en contact avec l'atmosphère de la BG2.

Les premiers résultats sont les suivants Figure 57 :

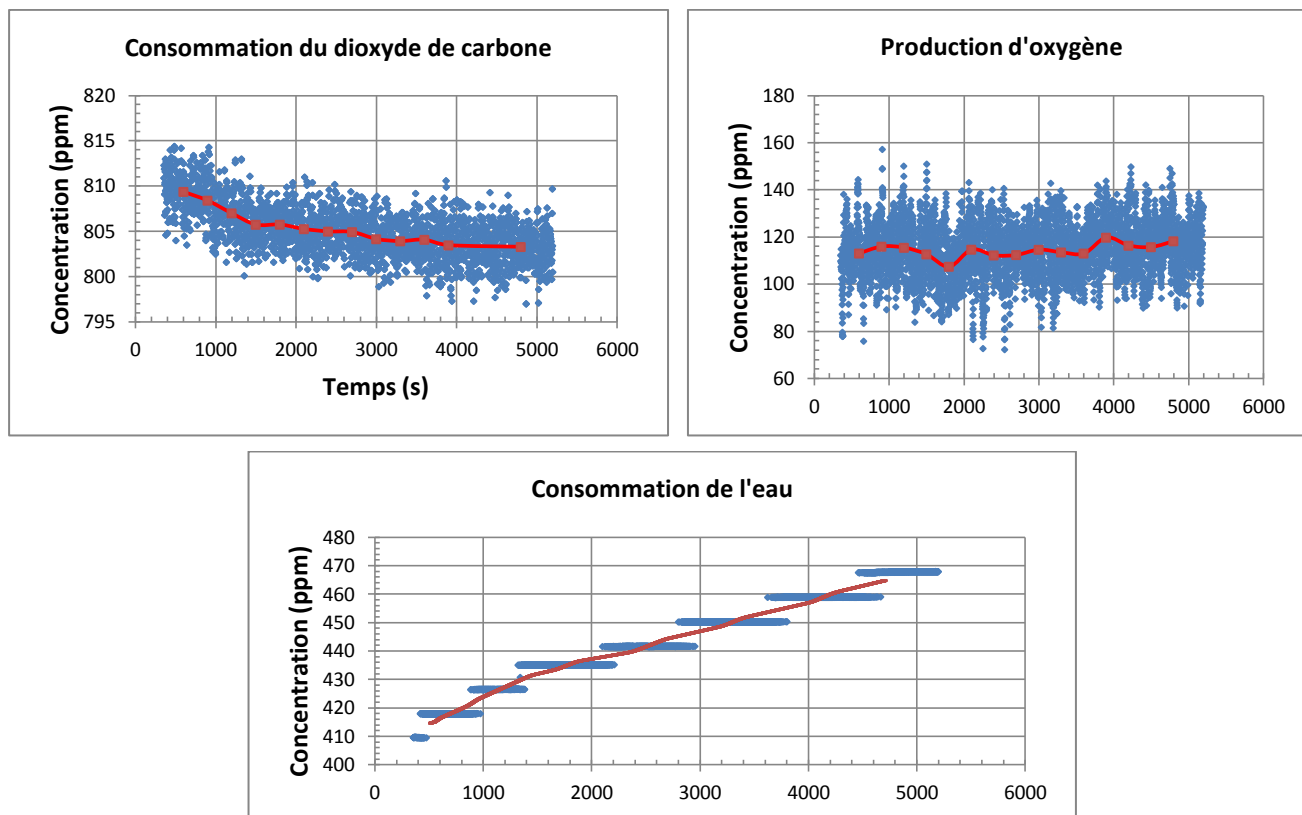


Figure 57 Évolution de l'atmosphère de la BG (peroxyde de sodium non compacté 0,50 g)

Plusieurs points sont à noter :

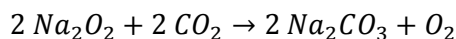
- 1°) *Les temps de transformation sont beaucoup plus longs que ceux prévus par le modèle de Cooper*
- 2°) *La consommation en CO_2 est assez faible malgré le temps de contact de 1,5 heure*
- 3°) *La production de O_2 n'est pas observable*
- 4°) *La concentration en H_2O augmente alors que l'on s'attend à une consommation.*

Concernant le point 1, il est difficile d'en tirer plus de conclusions que la confirmation du fait que le coefficient de diffusion du modèle de Cooper a une valeur trop élevée par rapport à ce qu'indiquent les résultats expérimentaux (Cherdron, et al., 1984; Hofmann, et al., 1979; Ramsdale, 1989).

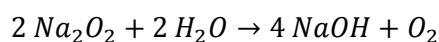
Concernant les points 2 et 3, il apparaît nécessaire d'augmenter la taille de la pastille pour augmenter les quantités de CO_2 et O_2 (surface d'interaction plus grande) afin de travailler avec des concentrations en CO_2 nettement supérieures à la limite de détection des sondes.

Concernant le point 4, la désorption est un problème majeur pour notre expérimentation. Les essais avec l'eau doivent être réalisés à l'équilibre. Cet équilibre est très long à obtenir, ce qui limite le nombre d'expériences. La transformation du peroxyde en carbonate (BG sans H_2O)

consommant du CO₂ et produisant de l'O₂ est la réaction qui donnera les meilleurs résultats (avec un délai entre deux expériences acceptable) :



Cette réaction est considérée comme négligeable lors d'un AG (mais elle va s'avérer très intéressante pour notre étude) car la réaction, ci-dessous, faisant intervenir H₂O au lieu de CO₂ est très majoritaire (d'un facteur supérieur à 120 : C_{H₂O}/C_{CO₂}) :

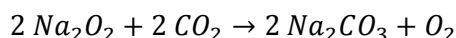


Les premiers essais ont néanmoins permis de vérifier la reproductibilité de l'expérience ainsi que sa faisabilité.

ii) Résultats probatoires avec le réceptacle

Les premiers essais montrent donc la nécessité de réaliser les essais avec une pastille d'un diamètre supérieur. Un diamètre de 4 cm (précédemment 2 cm) a été choisi, ce qui multiplie par 4 la surface d'interaction de la pastille.

Seule la réaction suivante sera étudiée dans cette sous-partie :



D'après le modèle de Cooper, la consommation de CO₂ doit diminuer lorsque la compaction de la poudre augmente (diminution de la porosité et augmentation de la tortuosité). Lors de notre étude expérimentale, le volume des pastilles est constant, seule la masse évolue. Lorsque l'on va augmenter la masse d'une pastille, à volume constant, la compaction augmente.

Enfin, en théorie d'après le modèle de Cooper, la consommation de CO₂ doit augmenter lorsque la température de la pastille augmente en fonction de la racine carrée de la température.

Une des premières validations réalisées a été de démontrer la reproductibilité de l'expérience. On peut voir (cf. Figure 58, rouge essai 1, bleu essai 2) un des tests de reproductibilité réalisé. Sur l'ensemble des tests de reproductibilité (trois fois trois essais), on observe une différence maximale entre les courbes de l'ordre de 5 à 7%. La reproductibilité de l'expérience est validée.

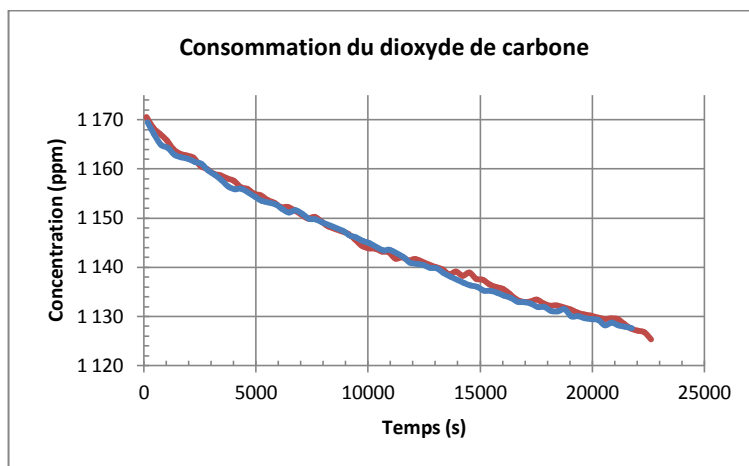


Figure 58 Évolution de la consommation de CO₂ pour deux pastilles identiques de 3,65g

Ensuite, une série d'expériences a été réalisée en faisant varier la masse de la pastille et en comparant les pastilles compactées et non compactées (cf. Figure 59).

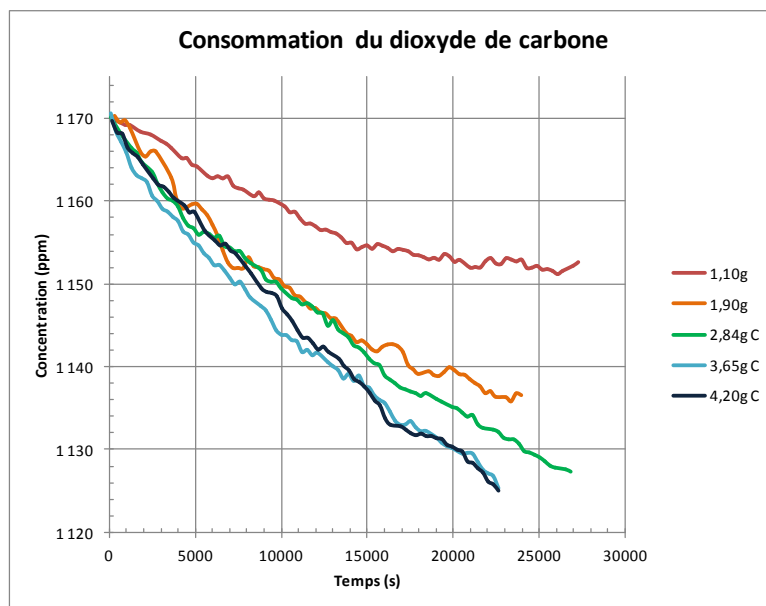


Figure 59 Évolution de la consommation de CO₂ en fonction de la masse et de la compaction des pastilles

On observe premièrement que la consommation de CO₂ est plus rapide pour les pastilles compactées, consommation d'autant plus importante que la pastille est compactée.

Comment expliquer ces phénomènes a priori en contradiction avec l'analyse théorique ?

Ces deux phénomènes s'expliquent par la structure de la poudre que l'on fabrique. La poudre utilisée est un amas de granules d'un ordre de grandeur entre 90 à 250 μm certainement de très forte densité (fabrication de billes très denses de 1 mm d'où granules également très denses). En comparaison à la situation théorique dans laquelle on espérait se trouver (aérosols de l'ordre du micromètre ou inférieur au micromètre), ces granules sont des blocs de grandes tailles. De ce fait, la diffusion est extrêmement rapide à travers les espaces entre les blocs (*cf.* Figure 60) par rapport ce que devrait être la surface d'un aérosol. Cela explique les résultats ci-dessus, on mesure en réalité la surface de réaction de ces blocs. Plus la masse des granules est importante, plus la diffusion sera importante. La mesure réalisée pour une pastille compactée de 4,20 g est à la limite de la compaction possible et on commence à observer la diminution de la diffusion.

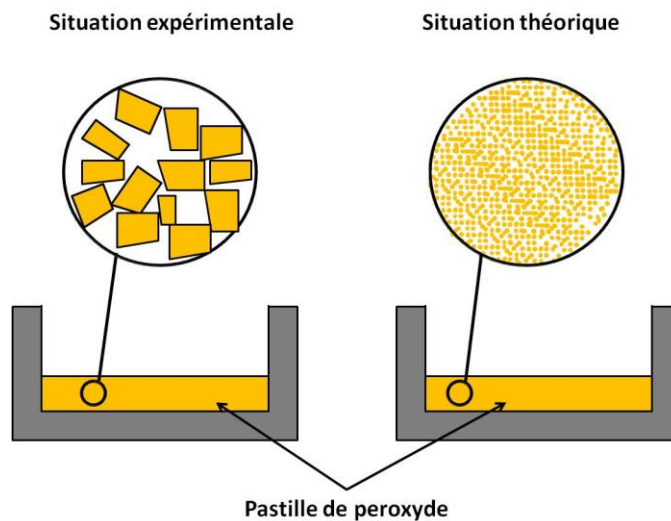


Figure 60 Problématique du choix de la poudre

La poudre utilisée semble être incompatible avec les mesures que l'on souhaite réaliser.

De plus, une poudre de peroxyde de sodium de granules de la centaine de μm possède une très grande électrostaticité. L'électrostaticité pourrait être responsable de la faible diffusion dans les premiers instants de l'expérience. En effet, les granules dont la taille est de l'ordre de la centaine de μm peuvent avoir une forte électrostaticité, ce qui est moins le cas des aérosols de l'ordre du micromètre (Merrison, 2013). Cependant, puisque le moment dipolaire du CO_2 est nul, cette espèce gazeuse devrait être peu sensible aux charges électriques portées par les particules et cet impact doit rester mesuré.

IV.3.3. Choix de la poudre

La poudre utilisée doit être la plus représentative possible d'un aérosol de sodium. Le choix de la poudre est un paramètre très important dans la qualité des résultats de l'expérience. La phase d'essais montre que la poudre broyée manuellement est beaucoup trop grosse et bien trop dense par rapport à un aérosol de sodium. Le choix de broyer les microbilles de peroxyde avec un marteau et un pilon n'est donc pas approprié à la problématique.

Il faudrait une poudre composée de particules dont la taille est inférieure au micromètre et de densité connue. Nous avons contacté un fabricant de granules de peroxyde de sodium (Métaux Spéciaux) afin d'avoir la poudre dont la structure est la plus proche de celle recherchée. Ce fabricant nous a proposé une poudre fabriquée en BG, avec un broyeur mécanique calibré, à partir des billes denses classiquement utilisées. La poudre produite a une densité inconnue mais est composée d'aérosols d'une taille inférieure au micromètre. Une quantité de 350 g de peroxyde de sodium a été commandée.

IV.4. Protocole expérimental

La phase d'essais nous a permis de mettre au point un protocole expérimental fiable nous permettant d'utiliser au mieux la poudre micrométrique achetée.

IV.4.1. Préparation de la pastille

La préparation de la pastille nécessite de travailler dans une BG sans qu'aucune transformation chimique n'ait lieu. Pour cela la BG est remplie d'azote et un système de purification H₂O et CO₂ élimine les traces de ces gaz dans la BG1 ($C_{H_2O} = 0 \text{ ppm}, \pm 2 \text{ ppm}$). On ne mesure pas la concentration en CO₂ car en cas de fuite de la BG1, la croissance de la concentration en H₂O sera beaucoup plus rapide et synonyme de présence de CO₂ également. La non-transformation de la pastille est donc assurée.

Pour réaliser notre expérience, une poudre de peroxyde de sodium d'une taille de l'ordre du micromètre ou inférieure au micromètre est utilisée, taille caractéristique d'aérosols qui auraient pu être produits lors d'un feu. Cette poudre est placée dans la BG de préparation, une certaine quantité est pesée (à 0,01 g près) puis compactée dans le réceptacle.

Il faut faire attention à étaler au mieux la poudre avant de la compacter (il faut éviter la présence de "trous" dans la pastille). Une presse qui développe une force de 2,5 kN assure une compaction parfaite pour la pastille. Un retour au niveau du marteau de la presse assure une compaction de la pastille identique à chaque essai.

Le réceptacle est placé sur son système de fermeture afin de protéger la pastille de l'atmosphère extérieure durant son transfert. Un joint assure l'étanchéité du réceptacle. Ce joint se situe juste au-dessus de la pastille afin de limiter la quantité de gaz prisonnière du réceptacle, quantité qui est indétectable sur les essais à blanc.

Il reste à déplacer la pastille de la BG1 de préparation à la BG2 de l'expérience. La purification du sas à deux reprises est nécessaire afin de s'assurer de la non-contamination de la BG expérimentale à cause d'aérosols de peroxyde de sodium.

IV.4.2. Réalisation de l'expérience

Le réceptacle fermé est placé au centre de la BG2 et le système d'ouverture lui est relié électriquement avec une commande placée à l'extérieur de la BG2. Il reste à introduire les quantités de CO₂ et d'O₂ voulues pour l'expérience (cf. Figure 61). Des doubles systèmes de fermeture ont été installés afin d'éviter toute contamination de la BG2.

Le système d'acquisition des données et l'ensemble des sondes sont mis en route.

Une fois l'atmosphère de la BG2 à l'équilibre (20 min), l'ouverture du réceptacle est déclenchée depuis l'extérieur.

L'expérience dure au moins 6 heures.

La pastille et le marteau sont nettoyés dans la BG de préparation, prêts à l'usage pour une autre expérience (il est important de bien nettoyer les instruments, le peroxyde ou le carbonate ont tendance à coller à l'inox, et l'expérience en elle-même dégage énormément de poussière d'oxyde de sodium dans la BG expérimentale). Les systèmes de purification sont enclenchés pendant la nuit pour assurer la pureté des BG le lendemain (cf. Tableau 4).

Tableau 4 Tableau récapitulatif des principales étapes de l'expérience

<i>Étape</i>	<i>Description</i>	<i>Commentaires</i>
1	Mesure de la masse de la pastille	Précision : $\pm 0,01$ g
2	Étalement de la poudre	
3	Compaction de la pastille	Force : 2,5 kN
4	Fermeture du réceptacle	
5	Passage du réceptacle dans le sas	
6	Purification du sas (x2)	Durée : ≈ 15 min (x2)
7	Passage du réceptacle dans la BG expérience	
8	Injection de l'oxygène et du dioxyde de carbone	
9	Homogénéisation de l'atmosphère	Durée : ≥ 20 min
10	Démarrage du système d'acquisition des données	
11	Arrêt du système de compensation de la BG expérience	
12	Déclenchement de l'ouverture du sas	
13	Acquisition de données	Durée : ≥ 6 h
14	Fin de l'expérience et arrêt du dispositif	
15	Passage du réceptacle dans la BG préparation (Purification du sas x2)	
16	Nettoyage du réceptacle	
17	Enclenchement du système de balayage de la BG expérience	Durée : 1 h
18	Enclenchement du système de purification de la BG expérience	Durée : 12 h

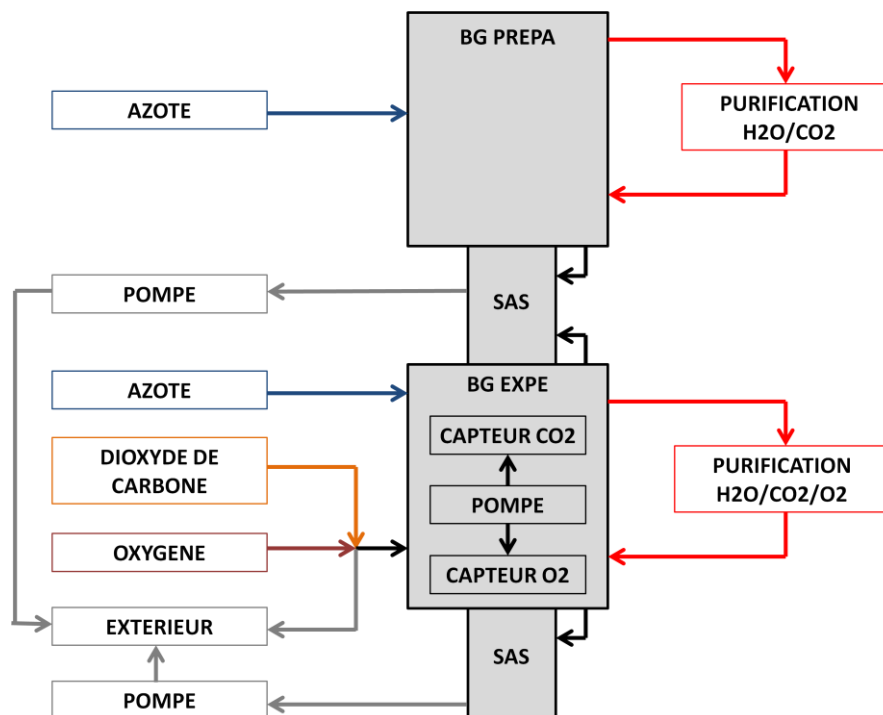
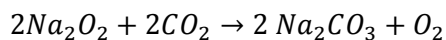


Figure 61 Schéma du système de gestion des gaz d'ESSTIA

IV.5. Résultats expérimentaux

IV.5.1. Campagne d'essais pour mesurer la consommation de CO₂

Le but de cette campagne d'essais est d'obtenir des données afin de pouvoir, à terme, comparer la vitesse de disparition du CO₂ et la prédiction du modèle STARK. Pour cela, nous utilisons la réaction suivante :



Trois séries de mesures ont été réalisées pour trois rapports de concentrations différentes (400, 1170 et 2340 ppm) en suivant le protocole expérimental.

A 1170 ppm de CO₂, nous avons obtenu les résultats rassemblés sur la Figure 62. Lors des premiers instants de la consommation du CO₂ (de 0 à 3 000 s), on observe que, plus la pastille est compactée, plus la consommation du CO₂ est ralentie ; cette observation est en parfaite cohérence avec les prédictions du modèle théorique. Mais après 3 000 s, on observe, que plus la pastille est compactée, plus la diffusion est forte ; ce qui est en contradiction avec le modèle.

On suppose que l'accélération de la consommation de CO₂ après 3 000 s est peut-être due à la structure de la pastille réalisée (déformation de la structure plus importante lorsque la pastille est davantage compactée). Mais surtout on observe que ce phénomène est linéaire et dépend de la compaction de la pastille (cf. Figure 62). D'après le modèle, la consommation de CO₂ à long

terme est très faible et peut-être considérée comme linéaire après 20 000 s. Étant donné que l'on est en présence de phénomènes linéaires et qu'en théorie seul le second phénomène doit être observé, on va traiter les données expérimentales afin de supprimer la dérive du premier phénomène.

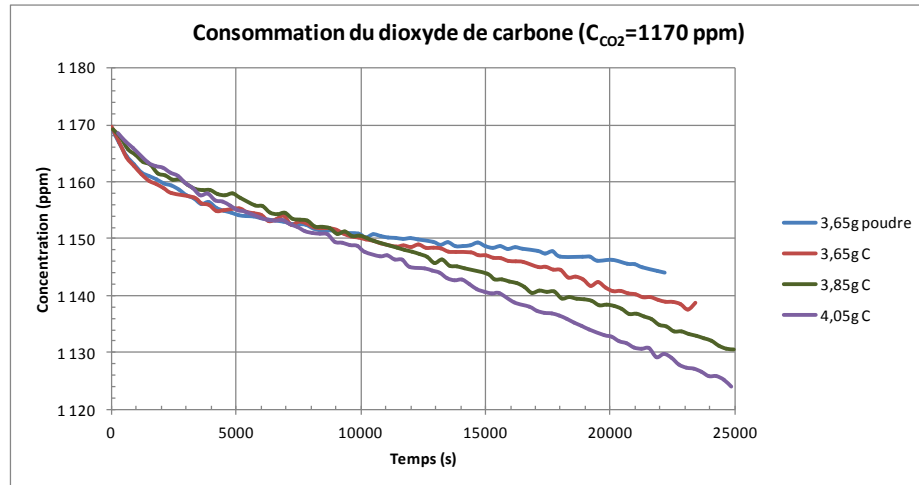


Figure 62 Évolution de la consommation de CO₂ en fonction de la masse et de la compaction des pastilles réalisées à partir de la poudre broyée mécaniquement

En théorie, toutes les courbes doivent converger vers une pente commune. La courbe la moins affectée par la dérive décrite due à la structure est celle obtenue lors de l'essai avec la poudre. La pente de l'essai avec la poudre non compactée est prise comme référence et la pente due à l'altération de la structure de la pastille est calculée puis soustraite. On obtient alors les résultats de la Figure 63.

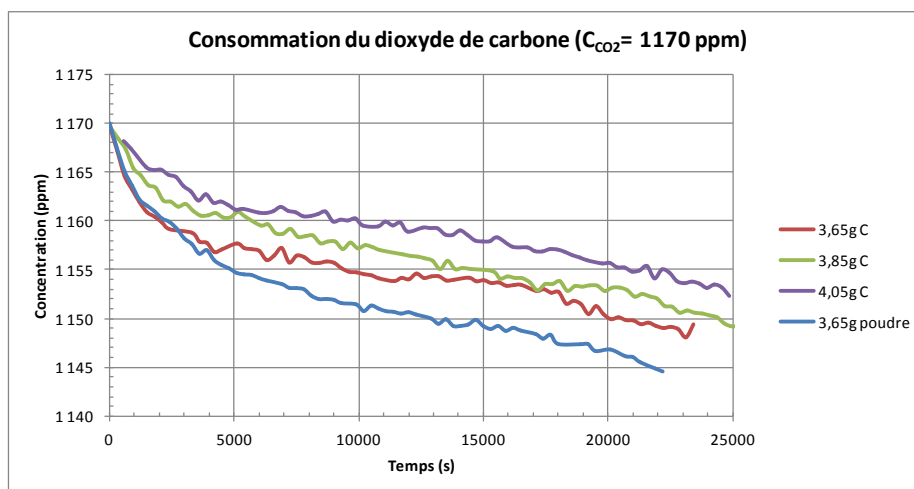


Figure 63 Évolution de la consommation de CO₂ en fonction de la masse et de la compaction des pastilles après traitement de données

On observe, après traitement des données, que **la consommation de CO₂ est nettement observable et est formellement ralentie avec la compaction des pastilles**, comme le prédit le modèle. Cependant le temps de transformation est beaucoup plus long que la prédiction du modèle de Cooper.

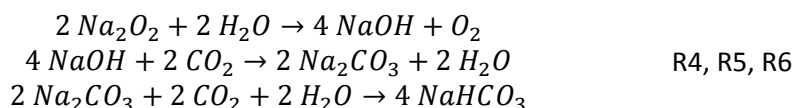
Ce traitement des données est justifié par le fait que le phénomène supprimé est dû à un effet de structure de notre pastille et est donc propre aux pastilles et à leur épaisseur (1 mm). En revanche pour un aérosol (1 nm) ce phénomène doit être négligeable, voire inexistant (la transformation d'oxyde en carbonate s'est effectuée sur une épaisseur de l'ordre d'une vingtaine de micromètres Figure 63). Ce traitement de données a été réalisé sur l'ensemble des résultats.

Les mêmes expériences et traitements de données ont été réalisés pour les rapports de concentrations en CO₂ de 2340 ppm et de 400 ppm.

IV.5.2. Campagne d'essais globaux

Le but de cette campagne d'essais est d'obtenir des données pour une transformation complète afin de confronter par la suite les résultats de STARK et une transformation expérimentale complète de peroxyde de sodium impliquant pour la modélisation STARK l'ensemble des coefficients de diffusion.

Voici les réactions mises en jeu :



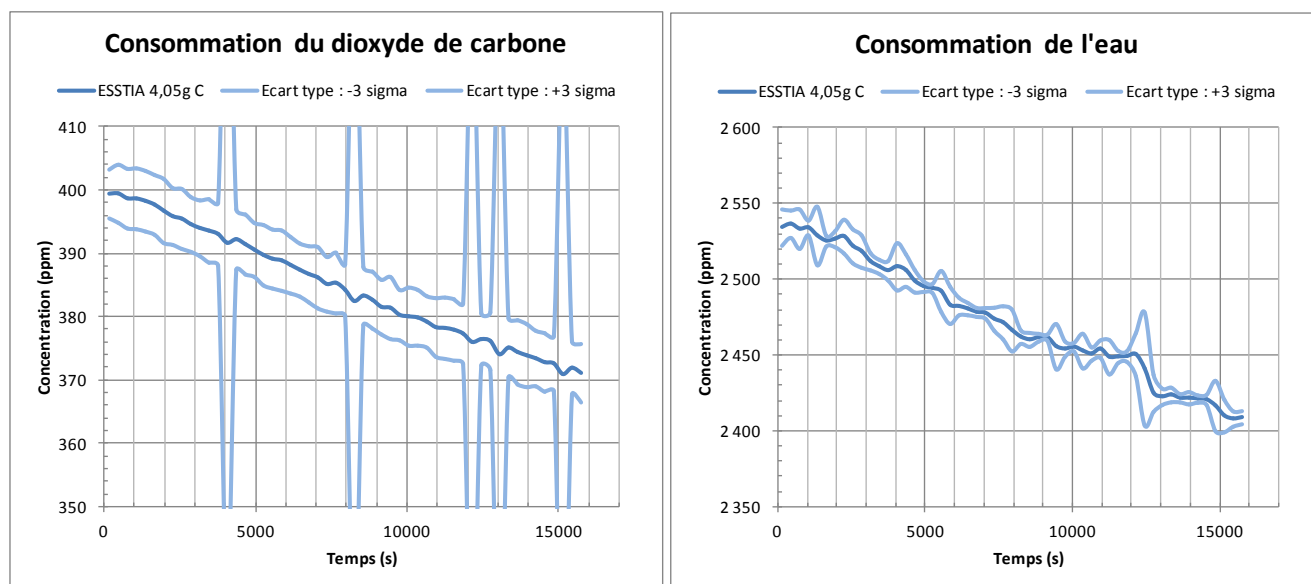
Une série d'essais a été réalisée avec différentes concentrations en CO₂ et en H₂O pour deux types de pastilles différentes (3,65 g et 4,05 g).

A cause de la désorption de l'eau, il n'est pas possible de définir au préalable une matrice précise des essais (les essais ont commencé à un niveau bas, environ 3000 ppm, jusqu'à 20000 ppm). En ce qui concerne le dioxyde de carbone, des essais à 400 ppm et 1000 ppm ont été réalisés (cf. Tableau 5).

Tableau 5 Récapitulatif des essais réalisés

Essais	Rapports de concentration en H ₂ O (ppm)	Rapports de contraction en CO ₂ (ppm)
1-2	2800	400
3-4	3200	1000
5-6	4000	400
7-8	4300	1000

Les graphiques Figure 64 représentent des résultats caractéristiques de la campagne d'essais globaux (la sonde CO₂ a donné quelques points de valeur 0 ppm ce qui explique les points aberrants dans le premier graphique).



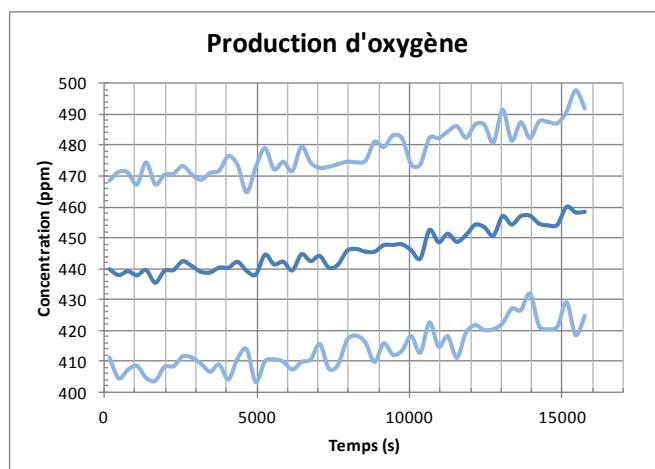


Figure 64 Exemples de résultats expérimentaux des essais globaux

On remarque que les résultats issus des essais globaux (*cf.* Figure 64) n'ont pas les mêmes tendances au cours du temps que les résultats issus de la campagne d'essais pour mesurer la consommation de CO_2 . Les courbes présentées ici semblent beaucoup plus linéaires, comme les résultats issus de la phase d'essais. Les résultats issus des essais globaux pourraient s'expliquer par la fracturation de la pastille au cours du temps, ce qui faciliterait la diffusion et expliquerait cette diffusion constante. Il se trouve que ces déformations au bout d'un certain temps sont visibles.

Contrairement au CO_2 , l' H_2O réagit rapidement avec la pastille (le principal facteur est le fait que l'eau est présente en forte concentration, d'où plus d'interaction à la surface). Celle-ci absorbe l'eau, change de composition chimique et augmente le volume de la pastille dans les trois dimensions en commençant à la surface. Sous l'effet de l'augmentation de volume, principalement de la surface, la pastille se soulève bloquée par les parois du réceptacle. Les essais ne peuvent donc pas durer aussi longtemps que les essais avec le CO_2 . A cause de cette déformation, l'acquisition de données concernant le CO_2 lors des essais globaux est limitée en temps.

On peut voir clairement Figure 65 le soulèvement de la pastille. Pour l'observer, la pastille a été brisée et une partie a été enlevée afin d'observer la cavité qui s'est créée sous celle-ci. La pastille s'est soulevée d'environ 1 cm après 6 heures de contact à un taux d'humidité de 6 000 ppm.

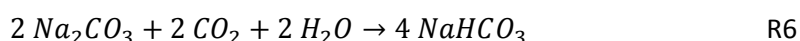


Figure 65 Photographie de la déformation et du soulèvement de la pastille de peroxyde de sodium

La question posée est de savoir maintenant si ces résultats sont exploitables et si les résultats issus des essais CO_2 seront en adéquation ou non avec les résultats issus des essais globaux (cf. Chapitre V).

IV.5.3. Campagne d'essais pour mesurer la consommation de H_2O

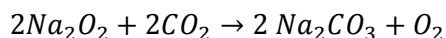
La mesure du coefficient de diffusion de l'eau seule s'avère la plus compliquée à réaliser. Comme on l'a vu dans le précédent paragraphe, une forte concentration en H_2O a pour conséquence de déformer la pastille. Une étude expérimentale sur le peroxyde de sodium est donc à proscrire. De plus, la sonde mesurant la valeur de l'humidité relative donne des valeurs avec une très forte incertitude à faible concentration. Afin d'étudier en détail (comme pour le CO_2) la diffusion de H_2O , on étudie la transformation du carbonate en bicarbonate :



Cette réaction consomme autant de CO_2 que d' H_2O . Il suffira donc d'étudier l'évolution de la consommation de CO_2 pour une même pastille, une même concentration en CO_2 et pour différentes concentrations en H_2O . Lorsque l' H_2O devient limitant, la consommation de CO_2 diminue. A ce moment, la consommation du CO_2 est directement liée à celle de H_2O (réactif limitant). Le détecteur CO_2 est alors en mesure de mesurer la consommation de CO_2 (similaire à celle de H_2O). De la même manière que pour le CO_2 , on détermine le coefficient de diffusion de l'eau à l'aide de la modélisation SPARK et les résultats de la consommation du CO_2 .

Cependant il faut tout d'abord posséder des aérosols de carbonate de sodium.

Dans une première étape, on transforme des aérosols de peroxyde de sodium en aérosols de carbonate de sodium avec du CO_2 .



R7

Afin que les aérosols ne s'agglomèrent pas ensemble, le dispositif, constitué d'un bécher rainuré, tourne en permanence lors de la transformation. La rotation est assurée par une roue motrice ainsi que trois roues servant de support et permettant la rotation comme le montre la Figure 66.

A partir des aérosols de carbonate de sodium, il suffit de réaliser des pastilles de carbonate et de faire l'expérience décrite précédemment.

Cependant, dans le cadre du temps imparti dans ma thèse à la partie expérimentale, il est impossible de réaliser cette expérience. Cela fait l'objet du stage d'Ankita JADON encadré par Denis PETITPREZ et moi-même, qui a commencé au mois de mars 2014.

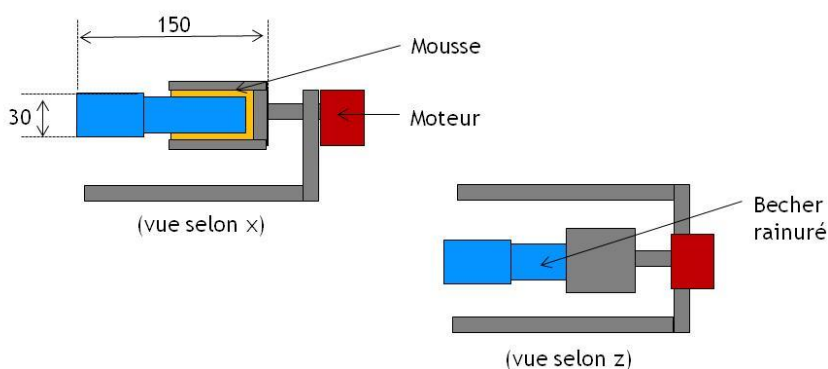


Figure 66 Dispositif transformant les aérosols de peroxyde de sodium en aérosols de carbonate

IV.6. Études réalisées en parallèle

Afin d'investiguer sur la structure interne des aérosols de sodium, nous avons réalisé des images par TEM (Transmission Electron Microscopy) et MEB (Microscopie électronique à balayage).

IV.6.1. Transmission Electron Microscopy

Le TEM est une méthode de microscopie où un faisceau d'électrons est utilisé pour enregistrer une image d'un échantillon, ici les aérosols de bicarbonate de sodium que nous avons générés.

Le principe du fonctionnement d'un TEM est très similaire à celui d'un microscope classique. Le problème de ce dernier est d'utiliser la lumière visible dont la longueur d'onde est comprise entre 400 et 700 nm, ce qui limite fortement la résolution du microscope. En utilisant les électrons, on s'affranchit de ce problème et on peut les utiliser comme on utilise une source lumineuse pour un microscope (ici on utilise un canon à électrons en comparaison avec la source lumineuse). Des lentilles magnétiques jouent le rôle des lentilles optiques. Contrairement au microscope, le faisceau des électrons et l'échantillon du TEM sont sous vide. Un écran phosphorescent permet de transformer l'image des électrons en image photonique traitée ensuite par un capteur CCD. On obtient ainsi une image de l'objet que l'on souhaite observer (cf. Figure 67).

On observe sur les différentes images acquises que les aérosols mesurent pour les plus gros 1 à 2 μm et pour les plus petits quelques centaines de nanomètres. On observe sur la première image (cf. Figure 68) le support sur lequel ont été déposés les aérosols. En observant de plus près ces aérosols (image de droite, Figure 68), on note une structure chaotique composée de bosses mesurant quelques nanomètres.

D'autres images des aérosols réalisées avec le TEM sont disponibles en ANNEXE CHAPITRE IV : Images TEM.

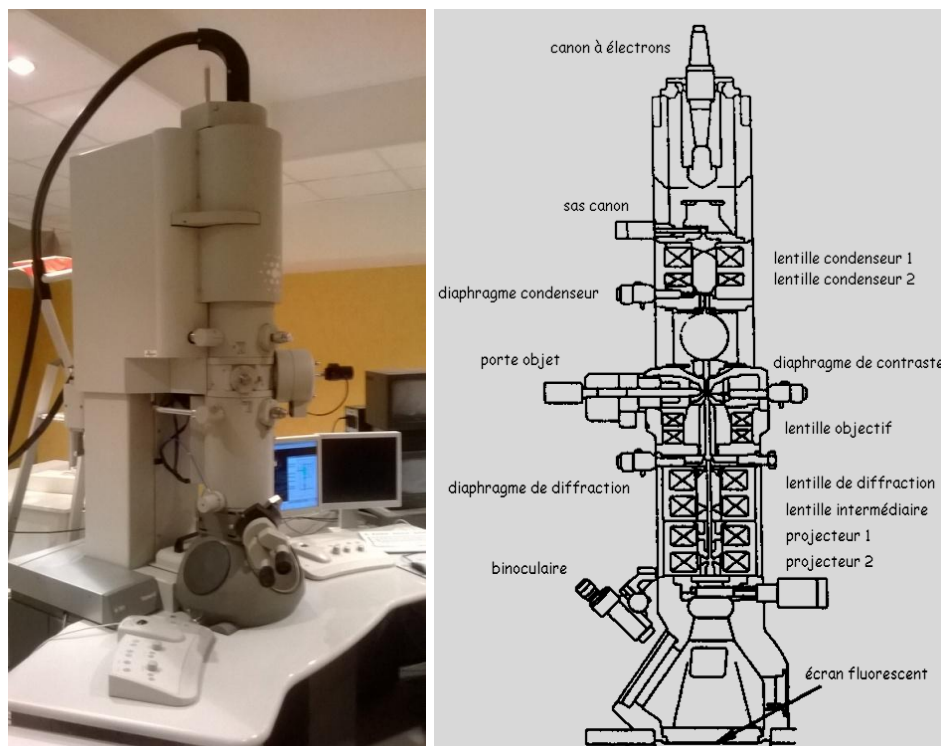


Figure 67 Photographie du TEM utilisé et schéma

Les images suivantes ont été obtenues sur des aérosols de bicarbonate :

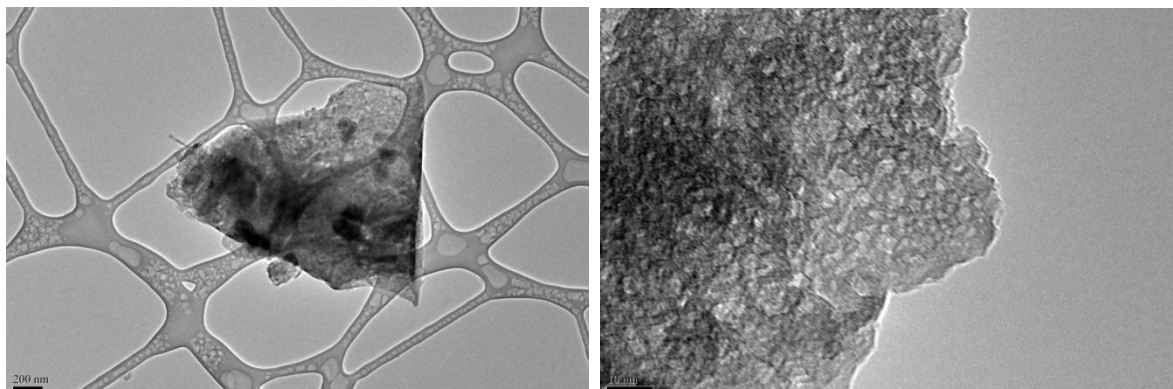


Figure 68 Images TEM d'un aérosol à droite (échelle 200 nm) et de la surface d'un aérosol à gauche (échelle 10 nm)

IV.6.2. Microscopie électronique à balayage

Comme pour le TEM, le MEB (Microscopie électronique à balayage ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) utilise les électrons afin d'obtenir une meilleure résolution qu'un microscope optique. Les deux systèmes ont beaucoup de points communs, ils utilisent tous les deux un faisceau d'électrons pour observer et étudier les objets subatomiques. La principale différence est l'étude des électrons réfléchis pour le MEB et l'étude des électrons transmis par le faisceau pour le TEM. Le MEB ne permet pas d'avoir une aussi bonne résolution d'image que le TEM mais permet de réaliser des images en 3 dimensions.

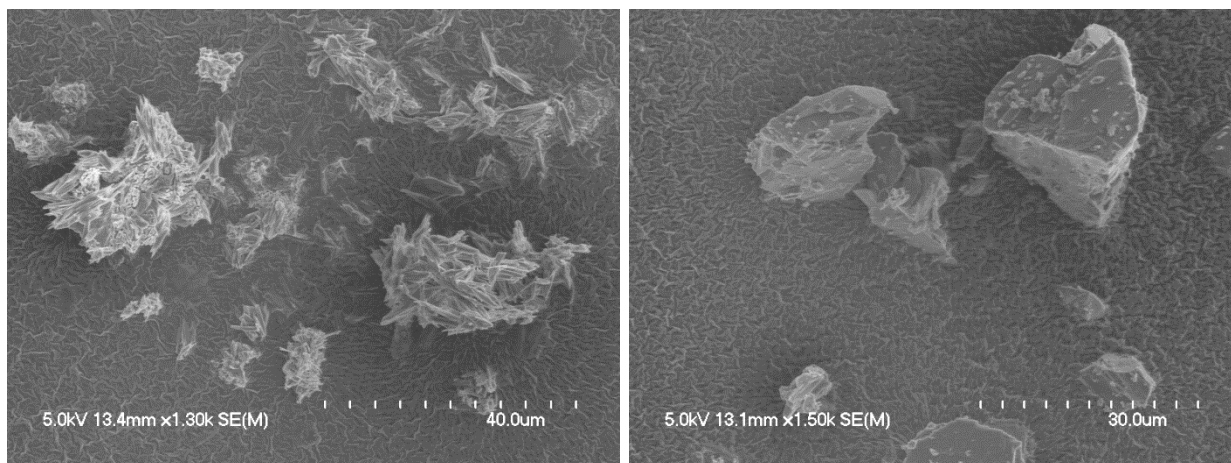


Figure 69 Images MEB de cristaux de bicarbonate de sodium

Cristaux formés sans contraintes à gauche, cristaux issus de l'expérience à droite

On observe une très nette différence de structure des cristaux sur les deux images ci-dessus Figure 69. A gauche, on observe des cristaux qui se sont formés très lentement. La forme longitudinale des cristaux y est nettement visible. A droite, on observe des cristaux beaucoup plus compacts dont la structure à la surface est beaucoup plus complexe que les cristaux à gauche. Cette différence est due aux contraintes subies durant leurs formations. Pour les cristaux de gauche, il n'y a eu aucune contrainte, formant des cristaux longitudinaux. Pour les cristaux de droite, ils ont été formés à partir d'oxydes de sodium à forte pression puis transformés en peroxyde grâce à une très forte concentration en oxygène et enfin broyés mécaniquement. L'ensemble de ces transformations conduit à ces aérosols non sphériques, denses extrêmement différents des aérosols à gauche.

On sait que les aérosols issus de la combustion de goutte de sodium sont formés très rapidement à très haute température. Ces conditions de formation nous laissent penser que ces aérosols sont denses et sphériques, donc plus proches des aérosols de droite utilisés pour l'expérience bien que non sphériques.

IV.7. Conclusions et perspectives

L'expérience ESSTIA démontre la possibilité de mesurer la consommation de gaz sur une pastille constituée d'aérosols de sodium et donc avoir un accès aux coefficients de diffusion dans les aérosols de sodium (*cf.* CHAPITRE VCHAPITRE V :).

Avec la précision de nos différents détecteurs, il n'a été malheureusement possible de ne mesurer que la consommation de CO₂. Mais ces mesures de CO₂ nous permettent d'avoir accès à de nombreuses données (observation de la consommation du CO₂ en fonction du temps pour différentes configurations de pastilles et d'atmosphères) jamais mesurées avec une telle précision.

Cependant toutes les réactions que l'on aurait voulu étudier n'ont pu être réalisées.

Il est toujours possible d'améliorer la précision des résultats présentés ici en mettant en œuvre des techniques de mesures plus sensibles pour la mesure des concentrations en CO₂ ou H₂O. On peut notamment envisager l'utilisation d'un spectromètre IRTF mais ce matériel est onéreux et semble difficile à coupler avec les BG telles qu'elles sont conçues actuellement.

Les expériences supplémentaires nous ont permis d'obtenir des informations précieuses sur la nature des aérosols utilisés, notamment sur les structures internes des aérosols de bicarbonate avec le TEM. Une étude comparant la nature des aérosols utilisés avec de "vrais" aérosols issus de la combustion d'un feu de sodium aurait été très intéressante mais l'acquisition de ces aérosols s'est avérée impossible durant ma thèse.

Références bibliographiques du Chapitre IV

- Cherdron, W., Jordan, S., & Lindner, W. (1984). Sodium fire particles—chemical transformation and properties. *Liquid metal engineering and technology*. SNES, London.
- Hofmann, C., Jordan, S., & Lindner, W. (1979). Chemical Reactions of Sodium Fire Aerosols in the Free Atmosphere. *J. Aerosol Sci., Vol.10(No.2)*, pp. 191-192.
- Merrison, J. (2013). Electrification and wind driven dust. [présentation]. *IRSN*.
- Ramsdale, S. A. (1989). The Chemical Conversion and Dispersion of Toxic Sodium Fire Aerosols in the Atmosphere. *J. Aerosol Sci., Vol.20(No.8)*, pp. 1401-1404.

CHAPITRE V : RETOUR DE L'EXPERIENCE ESSTIA SUR LA MODELISATION STARK

A l'issue de la campagne expérimentale ESSTIA, une confrontation entre le modèle STARK et l'expérience met en avant des lacunes dans le modèle de Cooper suggérant des améliorations dans la modélisation.

Ce chapitre décrit la confrontation expérience/modélisation et les améliorations apportées à la modélisation STARK ainsi que sa validation. Pour chaque essai d'ESSTIA, on détermine le coefficient de diffusion optimal de STARK (très bonne convergence des résultats de STARK et des résultats expérimentaux). On obtient ainsi une corrélation entre la porosité de la pastille de l'essai et son coefficient de diffusion.

On peut ensuite comparer ce coefficient de diffusion théorique avec celui de Cooper. Comme pressenti, le modèle de Cooper donne un coefficient de diffusion nettement plus grand que celui mesuré. Mais une correction de ce modèle converge vers les valeurs expérimentales. Un nouveau modèle de calcul du coefficient de diffusion est présenté.

V.1. Comparaison des expériences et de la modélisation

V.1.1. Le coefficient de diffusion (campagne d'essais CO₂)

Dans ce sous-chapitre, on exploite les résultats de l'étude expérimentale ESSTIA afin de déterminer les valeurs de coefficients de diffusion à l'aide de la modélisation STARK.

Suite à l'acquisition des données expérimentales Figure 63, pour chaque courbe obtenue par ESSTIA, on détermine le coefficient de diffusion de STARK le plus adapté possible. On connaît la valeur en ppm de départ, donnée initiale pour la modélisation. On choisit le coefficient de diffusion pour STARK qui correspond au mieux à la valeur finale des résultats obtenus avec ESSTIA. On obtient par exemple la Figure 70 qui correspond à une pastille de 3,85 g pour un rapport de concentration en CO₂ de départ de 1170 ppm. On note une bonne cohérence entre l'allure des points d'ESSTIA et la courbe de STARK.

Sur la Figure 70 l'écart type à ± 3 sigma a été rajouté, ce qui confirme la bonne tendance de la modélisation STARK à modéliser le comportement de la pastille.

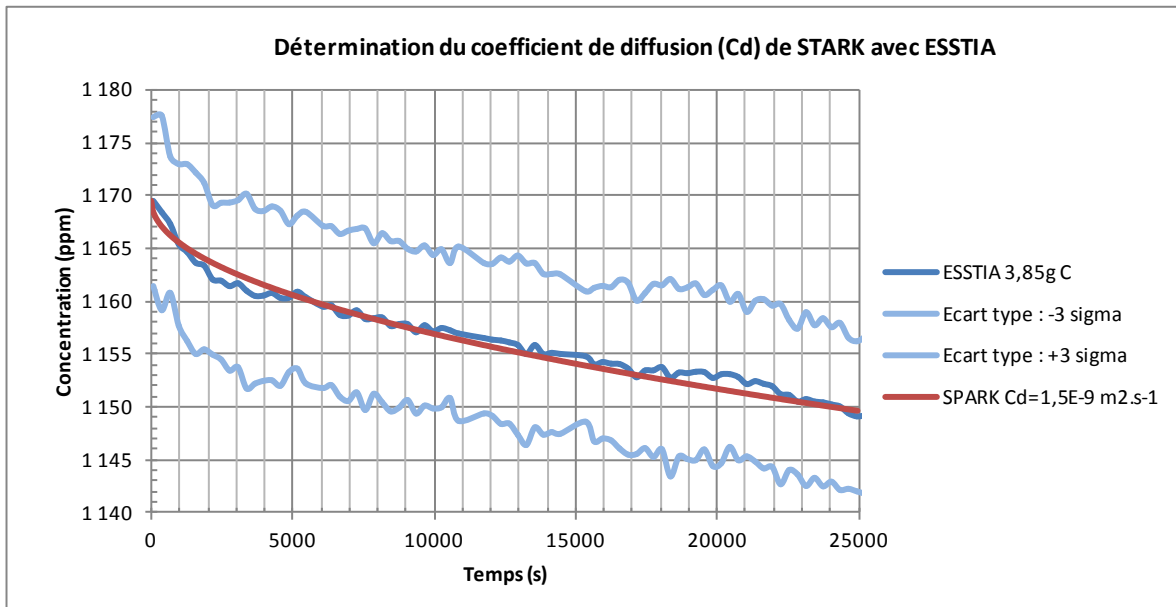


Figure 70 Détermination du coefficient de diffusion de STARK avec ESSTIA

Pour chacune des courbes obtenues expérimentalement, on détermine la valeur du coefficient de diffusion optimal avec STARK. On obtient ainsi une valeur du coefficient de diffusion pour chaque pastille (variation de la compaction donc de la porosité) à différentes concentrations en CO₂. On peut donc comparer les valeurs des coefficients de diffusion en fonction de la porosité pour l'étude expérimentale et pour le modèle de Cooper (cf. Tableau 6).

Tableau 6 Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques du coefficient de diffusion du CO₂ en fonction des différentes pastilles

<i>Coefficient de diffusion (m².s⁻¹)</i>	<i>ESSTIA</i>	<i>Cooper</i>
Essais 1170 ppm :		
4,05 g	1,1.10⁻⁹	2,2.10⁻⁷
3,85 g	1,5.10⁻⁹	3,3.10⁻⁷
3,65 g	2,1.10⁻⁹	4,7.10⁻⁷
Essais 2340 ppm :		
4,05 g	1,3.10⁻⁹	2,2.10⁻⁷
3,65 g	2,3.10⁻⁹	4,7.10⁻⁷

<i>Coefficient de diffusion (m².s⁻¹)</i>	<i>ESSTIA</i>	<i>Cooper</i>
Essais 400 ppm :		
4,05 g	2,2.10⁻⁹	2,2.10⁻⁷
3,85 g	2,3.10⁻⁹	3,3.10⁻⁷
3,65 g	2,5.10⁻⁹	4,7.10⁻⁷

On voit bien dans le Tableau 6 que les résultats expérimentaux et les résultats du modèle de Cooper divergent nettement. Même si nous pensons que le modèle de Cooper retranscrit bien la phénoménologie, les valeurs qu'il a choisies pour ces paramètres n'ont jamais été validées : l'explication de ces écarts est donc probablement dans le choix de ces valeurs.

Cependant nous observons bien l'augmentation du coefficient de diffusion lorsque la masse de la pastille décroît et donc lorsque la porosité croît. La différence des résultats lorsque la concentration en CO₂ évolue est due à la marge d'erreurs expérimentales (marges d'erreurs expérimentales très importantes pour les essais à 400 ppm). Les marges d'erreurs sont visibles Figure 71.

V.1.2. Le modèle de Cooper modifié

Le modèle de Cooper original est décrit ci-dessous (Cooper, 1980):

$$D_K^* = \frac{194 e^2 d'}{6 \tau (1 - e)} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

Eq. 27

D_K^* : Coefficient de diffusion dans la couche (m².s⁻¹)

e : Fraction de porosité

τ : Tortuosité

T : Température (K)

M : Masse molaire du gaz (g.mol⁻¹)

d' : Diamètre primaire des aérosols (m)

Comme on peut le voir dans le Tableau 6, le modèle de Cooper tel que l'a présenté celui-ci ne reproduit pas les données expérimentales (comme Cherdron l'avait fait pressentir dans son article(Cherdron, et al., 1984)).

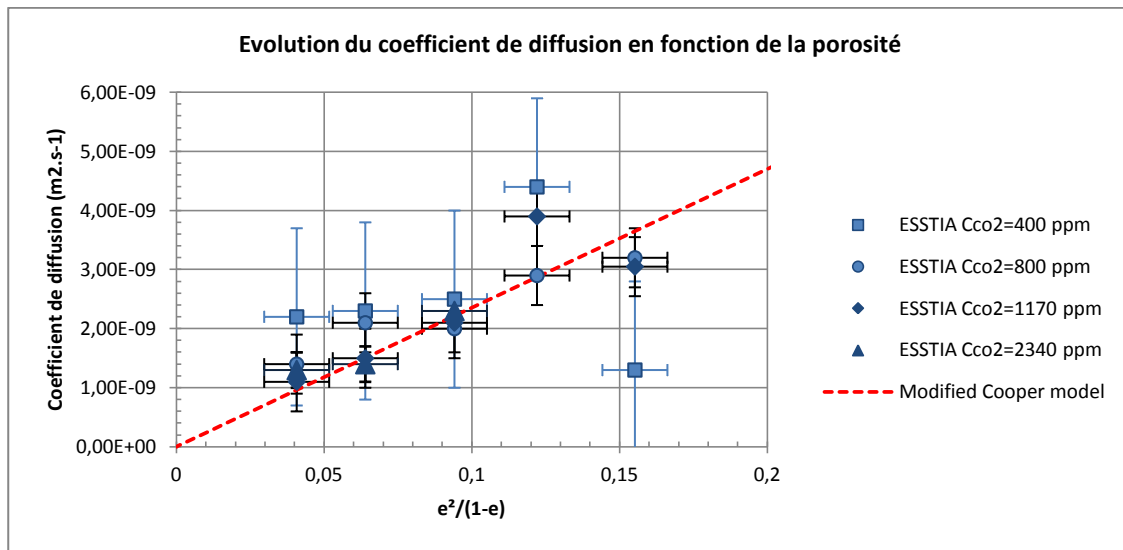


Figure 71 Détermination de la correction du coefficient de diffusion du CO₂ en fonction des résultats expérimentaux

On note que les barres d'erreurs verticales des essais à 400 ppm sont 6 fois plus importantes que les essais à 1 170 ppm et 2 340 ppm. Cette différence est due au fait que la concentration est d'environ 3 fois plus faible que les essais à 1 170 ppm (chute d'un ordre d'environ 3 de la précision du détecteur) et que la consommation de CO₂ est diminuée d'un facteur d'environ 2. Cela explique la multiplication d'un facteur 6 et cela est en cohérence avec le fait que ces valeurs, beaucoup moins précises, sont éloignées des précédentes valeurs obtenues.

La porosité est calculée grâce à la pesée des pastilles et à la mesure du volume de la pastille. Ce volume a été mesuré avec un pied à coulisse précis à 0,01 mm. Malgré cette précision, une incertitude persiste d'où les barres d'erreurs horizontales présentes sur le graphique.

En présentant les coefficients de diffusion en fonction de $\frac{e^2}{(1-e)}$, la pente de la droite passant au mieux par les données expérimentales (méthodes des moindres carrés en pondérant les essais à 800 ppm, 1 170 ppm et 2 340 ppm d'un facteur supérieur) donne le coefficient directeur de la droite qui doit être égal à $\frac{194}{6 \tau} \sqrt{\frac{T}{M}}$ si le modèle de Cooper est correct (cf. Figure 71).

L'acquisition d'images par TEM nous montre que les structures internes des aérosols utilisés sont beaucoup plus petites que le pensait Cooper (cf. Figure 68). En mesurant ces structures à l'aide d'un logiciel adapté (ImageJ), on trouve que ces structures mesurent en moyenne 3,62 nm, distance que l'on peut attribuer au diamètre primordial.

D'où :

$$d' = 3,62 \text{ nm}$$

Ce qui laisse une seule valeur inconnue, la tortuosité. D'après les résultats obtenus avec ESSTIA, si :

$$\tau = 13$$

Alors, le modèle de Cooper avec les paramètres modifiés n'a besoin d'aucune correction pour représenter au mieux les résultats expérimentaux :

$$D_K^* = \frac{194 e^2 d'}{6 \tau (1 - e)} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

Eq. 27

D_K^* : Coefficient de diffusion dans la couche ($m^2.s^{-1}$)

e : Fraction de porosité

τ : Tortuosité (13)

T : Température (K)

M : Masse molaire du gaz ($g.mol^{-1}$)

d' : Diamètre primaire des aérosols (m) (3,62 nm)

Cette valeur de tortuosité n'est pas incohérente étant donnée la valeur du diamètre primordial mesurée qui est extrêmement faible. **Le modèle de Cooper, dans notre étude expérimentale, est donc adapté. Il fallait cependant introduire les bonnes valeurs pour la tortuosité et pour le diamètre primordial pour pouvoir reproduire les résultats expérimentaux.**

V.1.3. Validation du modèle de Cooper modifié

Durant l'étude expérimentale, des essais globaux ont été réalisés (cf. Paragraphe IV.5.2). Voici un exemple Figure 72, des résultats comparatifs obtenus :

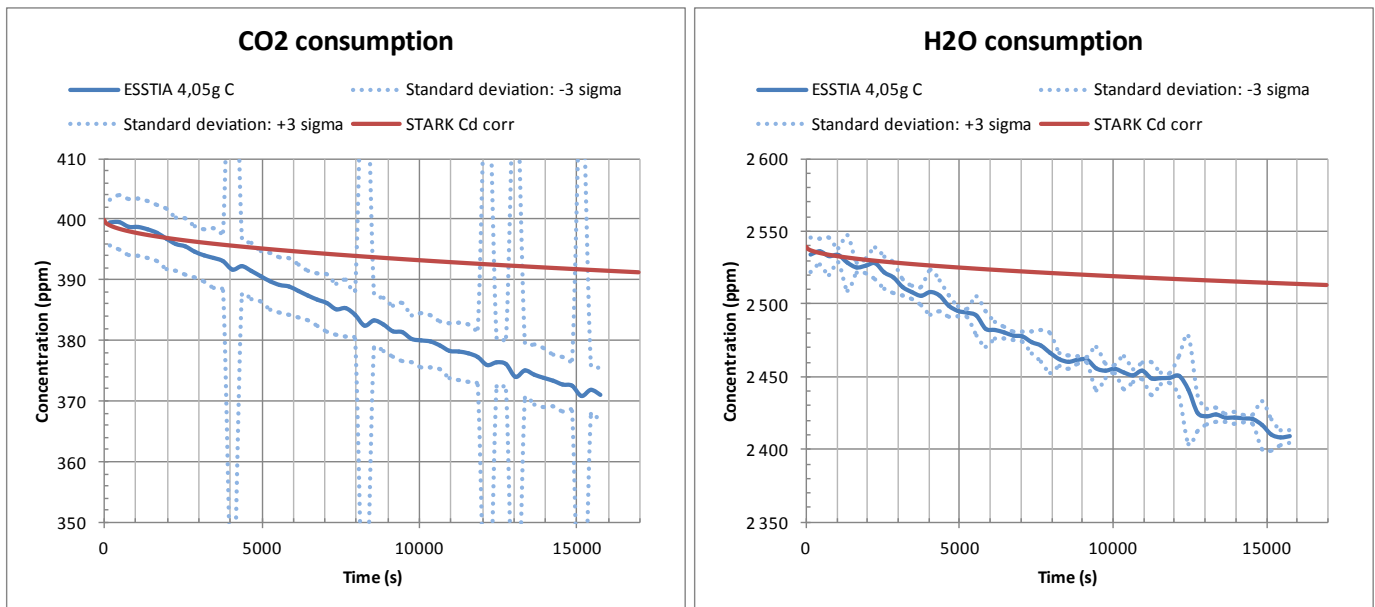


Figure 72 Comparaison des résultats obtenus expérimentalement et avec la modélisation STARK

On observe une certaine différence entre les résultats expérimentaux et la modélisation STARK. Au début de l'expérience, on observe une bonne corrélation jusqu'à environ 2 000 s. Ensuite, on observe une diffusion linéaire de l' H_2O , comme du CO_2 alors que la modélisation prédit une diffusion qui devient de plus en plus faible au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche à traverser par les gaz est importante. Cependant, on observe que la pastille se déforme et qu'il y a donc des macro-fissures au niveau de la pastille. Cela peut expliquer la non-décélération de la diffusion lors des expériences. Le modèle de Cooper modifié n'est donc pas faux en soit, il ne traite que les phénomènes à l'échelle micro ne prenant pas en compte la macro-fissuration de la pastille.

Les déformations de la pastille sont minimales durant les premiers instants de l'expérience et on voit que le modèle donne des résultats plutôt satisfaisants au début de l'expérience. **D'après les résultats des expériences, le modèle de Cooper modifié doit être proche de la réalité mais les résultats ne permettent pas de dire dans quelles proportions concernant le coefficient de diffusion de l' H_2O .**

On a déjà vu concernant le coefficient du CO_2 une très bonne corrélation. Rien ne permet de dire que le modèle de diffusion doit être différent entre celui l' H_2O et celui du CO_2 . Toutefois, la réaction avec l' H_2O lors d'un accident grave est extrêmement rapide (transformation totale du peroxyde en hydroxyde) mais le CO_2 est l'espèce chimique limitant les réactions de transformation des aérosols. Il est donc crucial de connaître avec précision le coefficient de diffusion du CO_2 . Comme le modèle de diffusion a été déterminé avec précision concernant le CO_2 , la modélisation STARK évalue avec une bonne précision les transformations physico-chimiques des aérosols de sodium lors d'un AG et d'autant plus, lors d'un relâchement dans l'atmosphère (concentration en eau très importante par rapport à celle du CO_2).

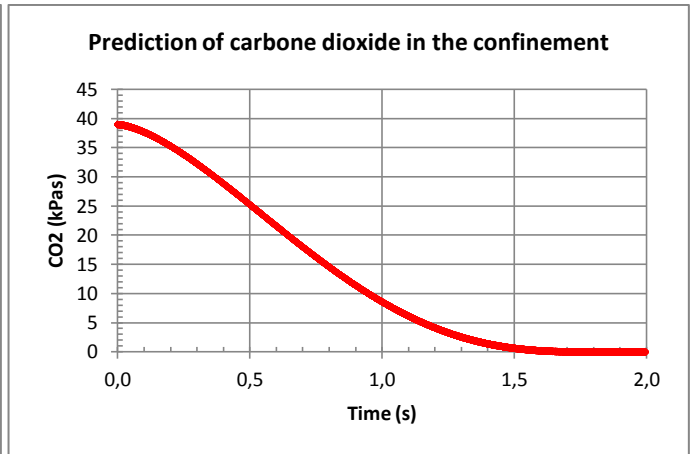
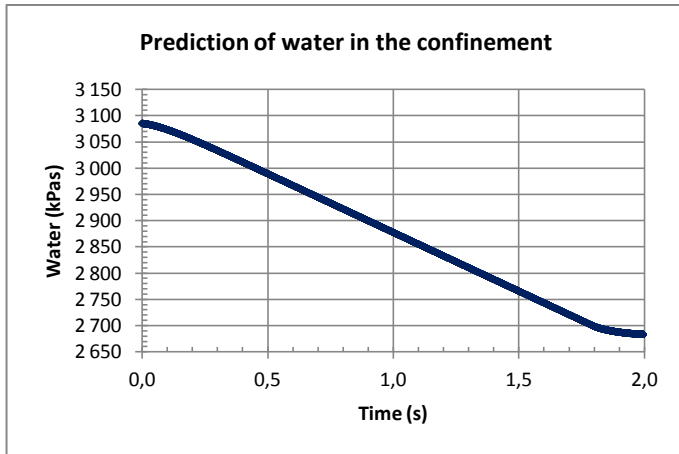
V.2. Conséquences des modifications apportées

V.2.1. Nouveaux résultats : application à un AG

i) Feux de sodium en spray

Ayant maintenant un modèle du coefficient de diffusion des gaz dans les couches d'un aérosol de peroxyde de sodium validé par une étude expérimentale, on peut refaire des calculs simulant la libération de ces aérosols dans une enceinte de confinement d'un RNR-Na lors d'un AG. Les mêmes paramètres ont été repris que pour les calculs réalisés dans le CHAPITRE III : III.3.2 :

- Volume de l'enceinte : 81 600 m³ (EFR)
- Quantité d'aérosols relâchés : 1 000 kg
- Température : 300 K
- Pression : 100 000 Pas
- Concentration CO₂ : 390 ppm
- Coefficient de diffusion : Modèle de Cooper modifié
- Taux d'humidité : 50 % RH
- Temps de libération des aérosols : 1,8 s



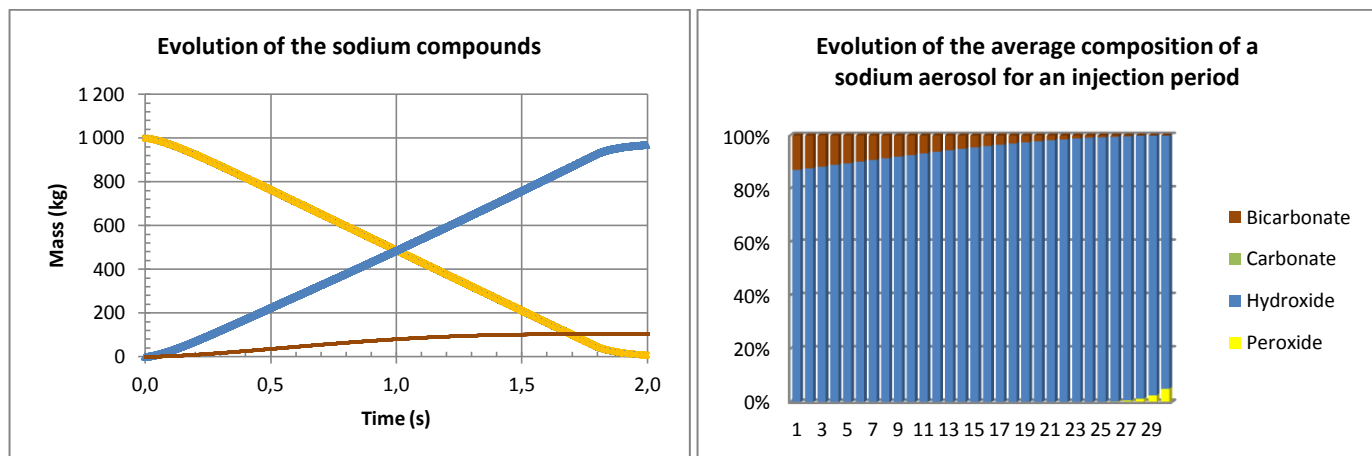


Figure 73 Transformation de l'atmosphère et des aérosols de peroxyde de sodium lors d'un AG dans une enceinte de confinement

On observe que les transformations de gaz dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement (cf. Figure 73) sont beaucoup plus lentes qu'avec le modèle de Cooper d'origine (beaucoup trop rapide, cf. Figure 74).

La principale différence est dans la composition des aérosols à la fin du feu de sodium pulvérisé. On observe des aérosols dont le peroxyde a été pratiquement totalement transformé en hydroxyde, comme pour le précédent modèle de Cooper. La différence se situe dans la transformation en bicarbonate. Dans le modèle de Cooper original, les premiers aérosols créés lors du feu (premières classes d'injection, Figure 74) étaient très fortement bicarbonatés et les derniers aérosols étaient non carbonatés car le CO_2 avait été totalement consommé. Dans le dernier graphique Figure 73, on observe que la majorité des aérosols est, en surface, transformée en bicarbonate. Les derniers aérosols injectés ont une surface d'hydroxyde.

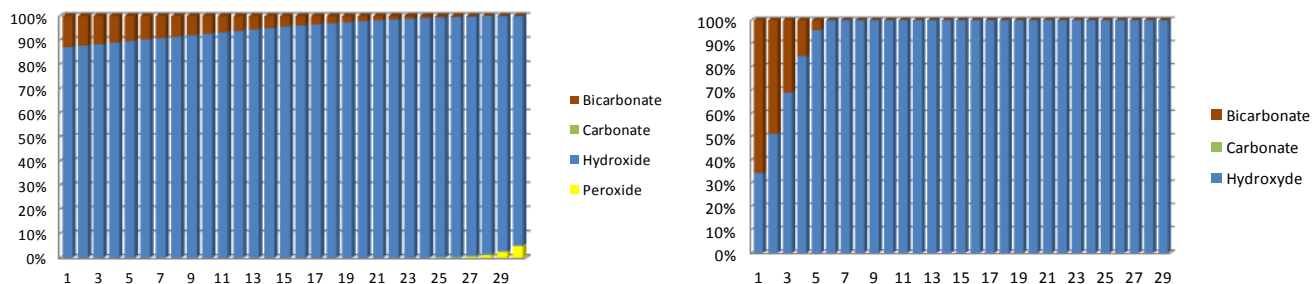


Figure 74 Comparaison des résultats du modèle de Cooper modifié (gauche) et du modèle de Cooper original (droite)

Une série de calculs a été réalisée avec différentes concentrations en humidité pour observer les différences au niveau de la composition interne des aérosols.

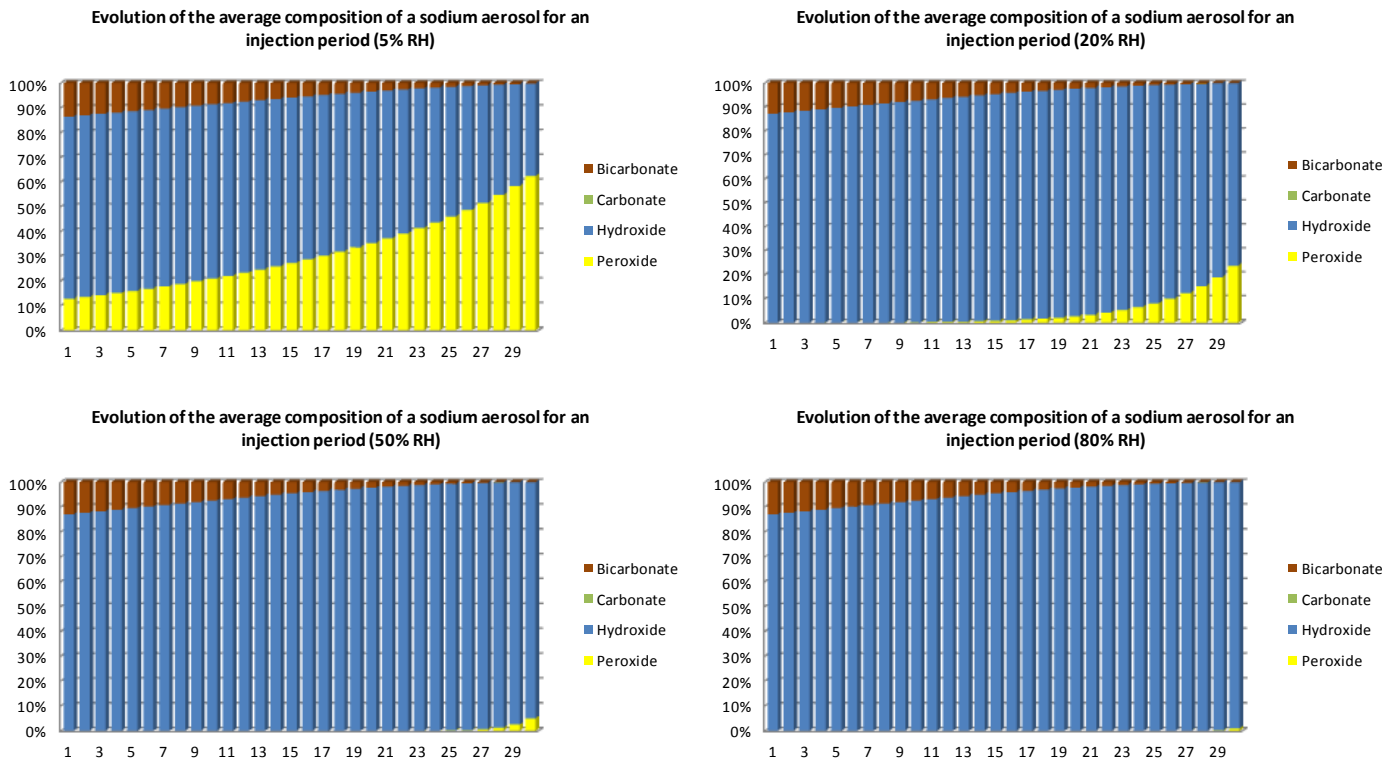


Figure 75 Transformation des aérosols de peroxyde de sodium lors d'un AG pour différents taux d'humidité

On observe Figure 75 que la concentration en H_2O va modifier la structure interne des aérosols si cette concentration est faible (20%) voir très faible (5%). Cependant, la variation de la concentration en H_2O ne modifie en rien la composition à la surface des aérosols. Celle-ci est toujours composée en majorité de bicarbonate de sodium et d'une plus faible partie en hydroxyde.

ii) Feux de sodium en nappe

On va maintenant se pencher sur le cas où la combustion du feu de sodium durerait plus longtemps, typiquement dans le cas d'un feu de sodium en nappe. On considère la même quantité de sodium relâchée dans les mêmes conditions. Seul le temps durant lequel les aérosols sont relâchés a été multiplié par 100 (facteur qui peut être bien plus élevé pour un feu de sodium en nappe). Les résultats sont présentés Figure 76.

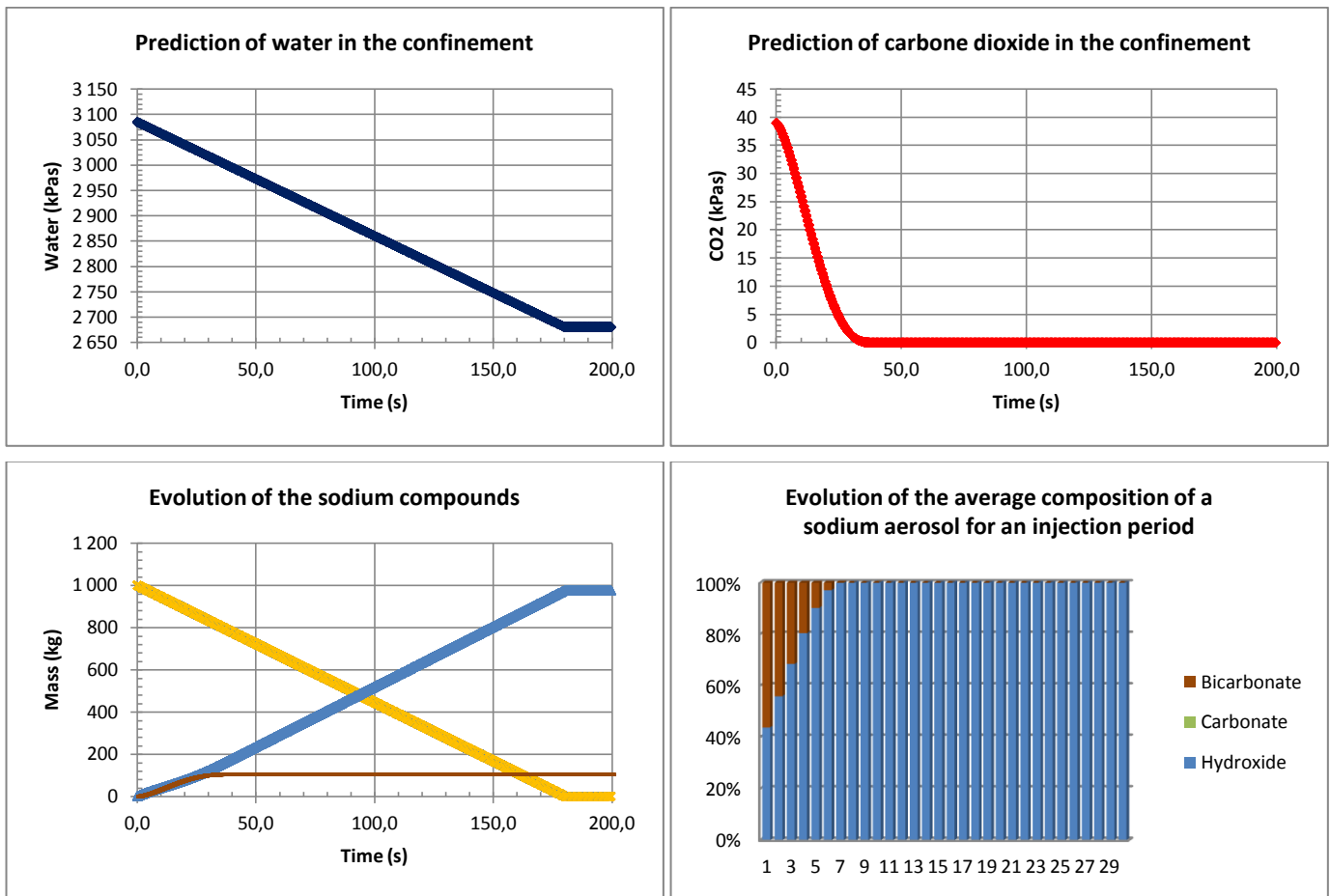


Figure 76 Transformation de l'atmosphère et des aérosols de peroxyde de sodium lors d'un feu de sodium en nappe

On observe bien sûr que H₂O et CO₂ sont consommés sur des temps bien plus longs que pour un feu de sodium en spray. Cependant pour le CO₂, on observe une consommation rapide de celui-ci par rapport à la durée du feu de nappe. La conséquence est la fin de la production de bicarbonate de sodium bien avant la fin du feu. On est donc en présence d'aérosols en majorité avec une surface d'hydroxyde.

On observe donc un changement radical de la composition en surface des aérosols par rapport à un feu de sodium pulvérisé.

Des calculs supplémentaires ont été réalisés pour observer l'impact du taux d'humidité lors d'un feu en nappe (cf. Figure 77).

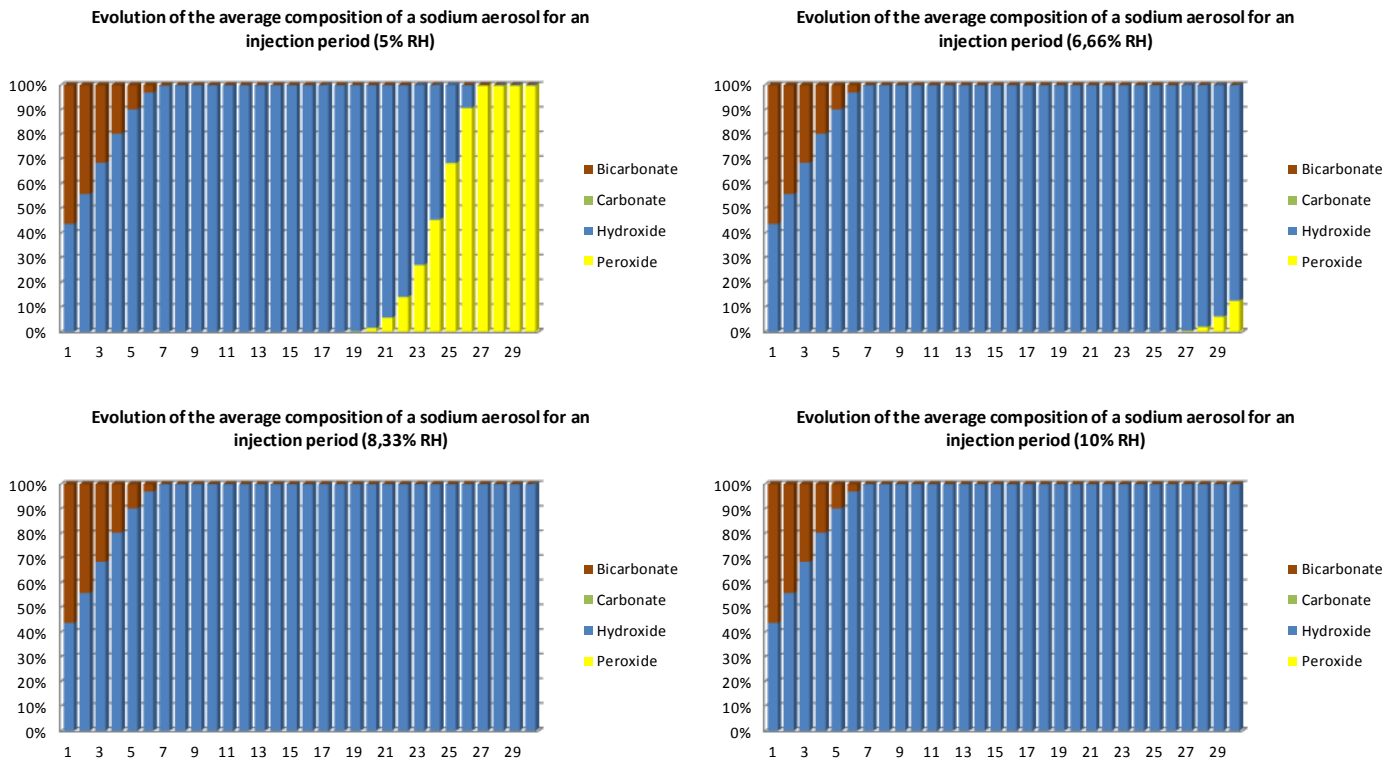


Figure 77 Transformation des aérosols de peroxyde de sodium lors d'un feu en nappe

Les résultats de la composition des aérosols montrent que le taux d'humidité devrait être très bas pour qu'il puisse avoir un impact sur la composition des aérosols. Des aérosols peuvent être présents dans l'enclaire de confinement uniquement si le taux d'humidité est très bas. On observe que si le taux d'humidité est suffisant pour transformer le peroxyde, alors la composition des aérosols est toujours la même avec un fort pourcentage d'aérosols ayant une couche supérieure composée d'hydroxyde.

V.2.2. Durée de vie d'un aérosol de peroxyde de sodium dans l'atmosphère

Avec le modèle du coefficient de diffusion de Cooper modifié au cours de ce travail de thèse, on peut maintenant avoir accès au temps nécessaire pour qu'un aérosol puisse être transformé, du peroxyde toxique et corrosif, en bicarbonate neutre dans des conditions atmosphériques classiques.

Pour cela, la modélisation STARK a été utilisée et on cherche à déterminer ce temps caractéristique. Les résultats sont présentés sur la Figure 78.

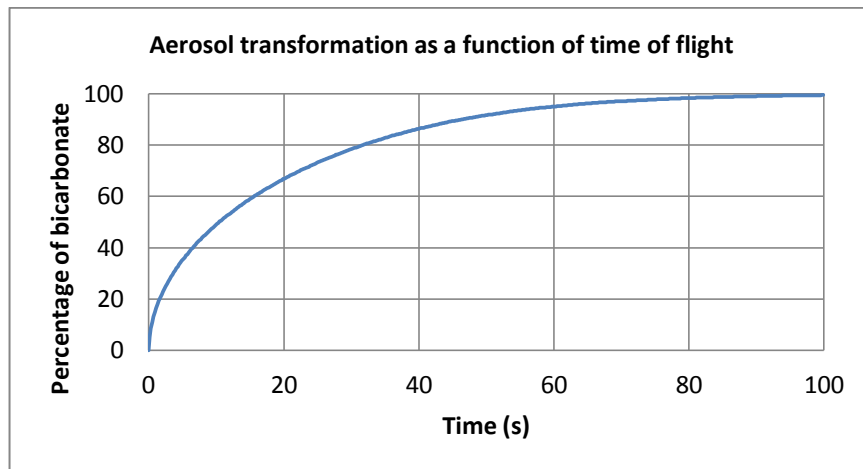


Figure 78 Transformation des aérosols en bicarbonate en fonction du temps

Possédant le temps caractéristique de transformation, on peut maintenant calculer la distance nécessaire à la transformation des aérosols. Cette distance dépend de la vitesse de transport des aérosols, donc de la vitesse du vent. La vitesse du vent étant aléatoire, il n'y a pas de distance fixe, mais on peut calculer la courbe de densité de probabilité d'occurrence d'une vitesse de vent grâce à la distribution de Weibull.

Distribution de Weibull :

$$\frac{df_w(v)}{dv} = \frac{k}{A} \left(\frac{v}{A}\right)^{k-1} \exp\left[-\left(\frac{v}{A}\right)^k\right]$$

Eq. 31

A : Facteur d'échelle (vitesse moyenne) (m.s⁻¹)

k : Facteur de forme

v : Vitesse du vent (m.s⁻¹)

On considère $k = 2$ et $A = 7,9$ m/s (Delenclos, 2012; Duffa, 2001), paramètres réalistes d'un vent mistral direction nord-sud. La densité d'occurrence de la vitesse des vents avec les paramètres cités précédemment est présentée Figure 79.

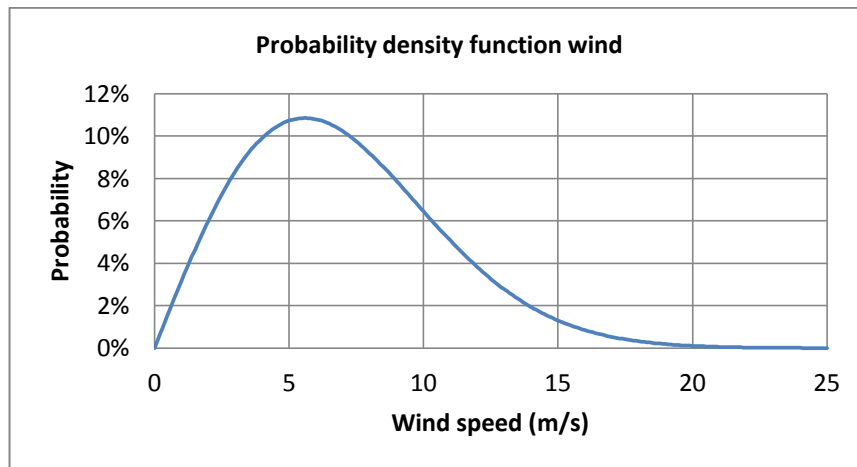
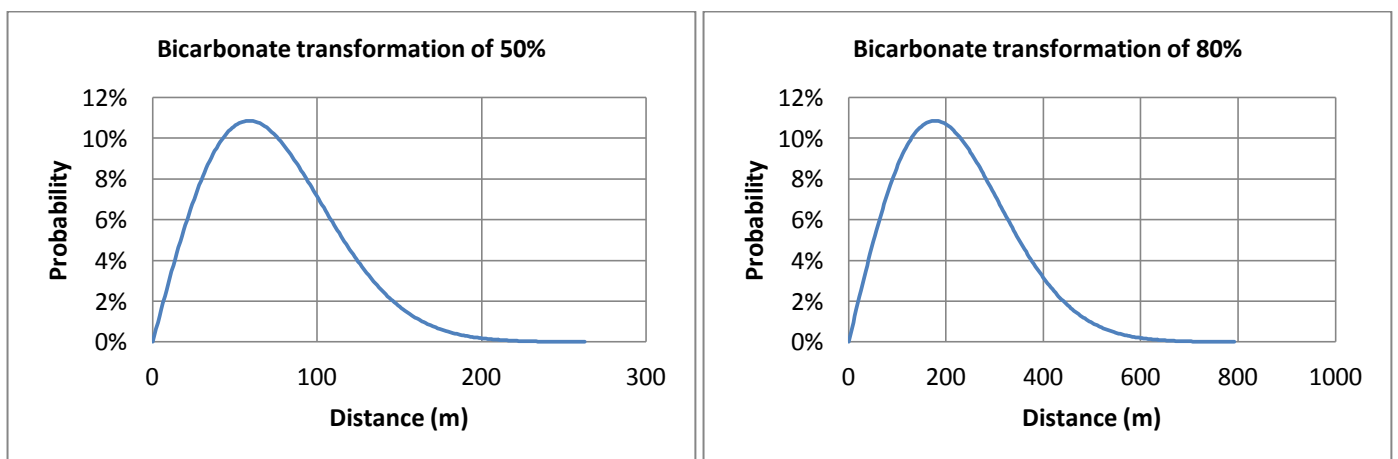


Figure 79 Probabilité d'occurrence de la vitesse des vents

Ayant connaissance du temps de transformation des aérosols de sodium en bicarbonate et de la probabilité d'occurrence de la vitesse des vents, on peut calculer une probabilité de distance de vol d'un aérosol en fonction de sa transformation en bicarbonate. On présente Figure 80 les résultats des probabilités de distance de vol des aérosols pour quatre taux de transformation : 50 %, 80 %, 90 % et 99 %.

On observe que la distance de vol augmente rapidement en fonction du taux de transformation pour atteindre 1500 à 2000 m pour une transformation de 99 % pour des conditions extrêmes de vents. Dans le calcul réalisé de distance de vol, la dispersion atmosphérique n'a pas été prise en compte, ce qui réduirait la distance limite de toxicité par rapport aux distances calculées ici. Des codes de calcul atmosphériques seraient nécessaires, étude qui dépasse le cadre de ce manuscrit.

Ces calculs ne sont qu'une illustration des informations que l'on peut acquérir de la modélisation STARK avec le modèle de Cooper modifié.



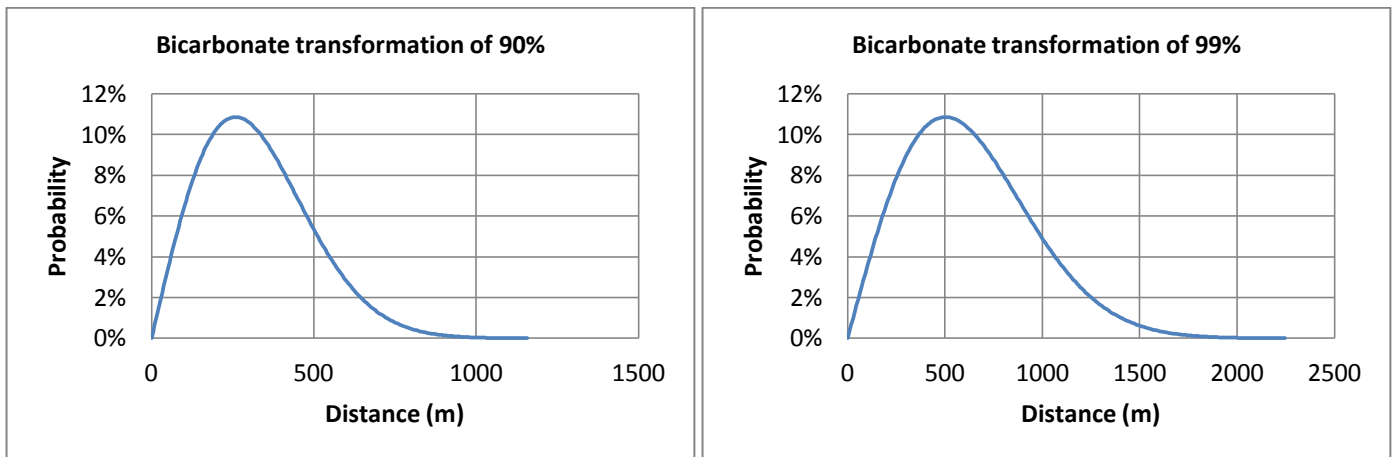


Figure 80 Probabilité des distances de vol d'un aérosol pour différents taux de transformation en bicarbonate

V.3. Conclusions

L'expérience ESSTIA a permis de renforcer le crédit apporté à la modélisation STARK. Avant la thèse, la seule modélisation aboutie (Cooper, 1980) présentait un coefficient de diffusion des aérosols de peroxyde de sodium de l'ordre de $10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Aujourd'hui, il est établi que l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion des aérosols de sodium est $10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Cependant, les aérosols de peroxyde utilisés lors de l'expérience ESSTIA sont industriels et ne représentent que partiellement les "vrais" aérosols de peroxyde de sodium. Néanmoins, les études TEM et MEB nous ont montré qu'ils doivent être physiquement proches des vrais aérosols. Une ombre subsiste donc, la valeur de tortuosité de "vrais" aérosols issus de la combustion de sodium n'est pas connue actuellement. Celle-ci permettrait de dissiper les derniers doutes sur la finesse des calculs de sûreté qui peuvent être réalisés (il faudrait refaire les expériences réalisées dans cette thèse avec de vrais aérosols issus de la combustion de sodium et connaître leur porosité). Cependant le modèle proposé améliore très fortement la précision des calculs dans le domaine de la sûreté nucléaire des RNR-Na.

Dans le cas où des essais seraient réalisés avec des aérosols issus de la combustion de sodium, a priori, ces aérosols auraient une tortuosité inférieure ou égale et un diamètre primordial supérieur ou égal, ce qui accélérerait la diffusion (le mode de fabrication du peroxyde de sodium acheté pour les expériences nous laisse à penser que les aérosols sont plus denses que les aérosols issus d'un feu de sodium). Dans ce cas, notre modèle est adapté ou légèrement plus lent que la réalité. Le modèle est donc conservatif car, peut-être, sous-estimant la rapidité de transformation des aérosols de peroxyde de sodium.

Le modèle amélioré répond donc bien à la problématique de sûreté posée par la thèse avec la précision souhaitée : connaître les vitesses de transformation des aérosols de peroxyde de sodium.

Grace à ce nouveau modèle, des calculs simulant le vieillissement des aérosols issus d'un feu de sodium dans une enceinte confinée ont pu être réalisés, ainsi que l'étude du vieillissement des aérosols dans l'atmosphère. Dans la comparaison entre un feu de sodium en spray et en nappe, on peut noter la différence des espèces chimiques à la surface des aérosols (majoritairement peroxyde pour le feu de sodium en spray et hydroxyde pour celui en nappe). Cette différence de composition pourrait avoir des conséquences sur les réactions entre les aérosols et les radiocontaminants, notamment l'iode. Des calculs de chimie modélisant les interactions entre les surfaces des aérosols et l'iode sont donc nécessaires.

Références bibliographiques du Chapitre V

- Cherdron, W., Jordan, S., & Lindner, W. (1984). Sodium fire particles—chemical transformation and properties. *Liquid metal engineering and technology*. SNES, London.
- Cooper, D. W. (1980). Prediction of the Rates of Chemical Transformation of Sodium Fire Aerosols. *US NRC, report NUREG/CR-1724*.
- Delenclos, S. (2012). Cours sur l'énergie éolienne. [Présentation].
- Duffa, C. (2001). Répartition du plutonium et de l'américium dans l'environnement terrestre de la basse vallée du Rhône. *Thèse*.

CHAPITRE VI : INTERACTIONS AEROSOLS DE SODIUM ET PRODUITS DE FISSION : APPROCHE THEORIQUE

Après avoir réalisé une modélisation permettant de connaître la masse d'aérosols produits durant un AG dans un RNR-Na, une modélisation et une expérience simulant le vieillissement des aérosols d'oxyde de sodium, il est nécessaire d'étudier la nature des réactions chimiques entre ces aérosols et les PF afin d'estimer le terme source d'un tel accident.

Pour cela, nous utilisons la méthode DFT périodique implantée dans le logiciel VASP (Hafner, 2008; Kresse & Furthmüller, 1996; Kresse & Hafner, 1993) qui permet de calculer de telles interactions chimiques. Elle nous permettra de modéliser notamment les interactions hydroxyde de sodium / iode (mais également, plus simplement, hydroxyde / eau), interactions extrêmement mal connues au jour d'aujourd'hui et pourtant indispensables à l'estimation du terme source.

La première partie du travail de ce chapitre va consister à identifier la ou les surfaces des cristaux d'hydroxyde la plus stable susceptible d'interagir avec les PF. Ensuite, on étudiera la stabilité de cette ou ces surfaces en présence d'eau et d'iode. La dernière partie traitera de possibles réactions chimiques à la surface, susceptibles de se produire.

VI.1. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

VI.1.1. Pourquoi réaliser des calculs DFT ?

Dans le cadre de cette thèse, il a été choisi de réaliser des calculs DFT (Density Functional Theory) pour étudier les interactions entre les aérosols et les produits de fission. Trois points ont motivé ce choix plutôt que de réaliser des expériences :

- La faisabilité : dès la conception de l'expérience ESSTIA, la difficulté de travailler avec des aérosols de peroxyde, d'hydroxyde et de carbonate de sodium et des PF tels que l'iode (nettoyage entre deux expériences extrêmement difficiles) nous a paru excessivement lourde.
- Le budget : travailler avec de l'iode en plus des aérosols nécessite une installation conséquente que notre budget ne permet pas d'envisager.
- Le temps : L'expérience ESSTIA (7 mois) n'était pas prévue dans les orientations initiales de la thèse et le choix de la modélisation à l'aide des outils disponibles à l'IRSN pour réaliser cette dernière partie de la thèse s'est avéré le plus aisé.

VI.1.2. Density Functional Theory

Les structures cristallines (géométrie de maille, volume, positions des atomes) doivent être modélisées pour calculer les stabilités thermodynamiques de notre problématique. L'approche de la fonction d'ondes (solution de l'équation de Schrödinger : cf. Eq. 32) permettrait de répondre à cette problématique de manière exacte pour des systèmes simples mais celle-ci s'avère bien trop coûteuse, voire infaisable, pour des systèmes complexes (nombre d'électrons) (Tannoudji, Diu, & Laloë, 1997). Même des versions approchées de cette fonction d'ondes (type interactions de configurations tronquées, théorie des corps multiples tronqués, ...) restent excessivement coûteuses en calculs. Autrement dit, plus le système étudié est complexe, plus, par soucis de faisabilité, l'approximation est conséquente jusqu'au point de négliger complètement la corrélation électronique en se restreignant à l'approximation basique mais fondamentale connue sous le nom de Hartree-Fock (Hartree, 1928).

$$H\Psi = \left[\underbrace{-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2}_{[1]} - \underbrace{\sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2}_{[2]} - \underbrace{\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}}_{[3]} + \underbrace{\sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{[4]} + \underbrace{\sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}}_{[5]} \right] \Psi = E\Psi$$

Energies cinétiques des électrons (e)[1] et du noyau(n)[2] Energies potentiels e - n [3], e - e [4] et n - n [5]

Eq. 32

La fonction d'onde n'est pas la seule variable permettant de remonter aux grandeurs physiques d'un système électronique donné, la densité électronique d'un tel système permettrait aussi de calculer de telles valeurs. Ceci a été démontré par le théorème de Hohenberg et Kohn (Hohenberg & Kohn, 1964) connu sous le nom de théorème de la fonctionnelle de la densité. Ce théorème stipule que toute grandeur physique mesurable (énergie du système) est une fonctionnelle de la densité. La seule limite de ce théorème, est de trouver la fonctionnelle qui relie la grandeur à mesurer à la densité électronique.

Plusieurs familles de fonctionnelles existent dans la littérature, LDA, GGA, Meta-GGA, Hybride-GGA et double Hybride. Parmi ces familles de fonctionnelles, la fonctionnelle PBE a été choisie pour effectuer les calculs qui sont présentés par la suite. Cette fonctionnelle présente de bons résultats sur un nombre important et divers de propriétés (Adamo, Scuseria, & Barone, 1999).

Cette thèse n'a pas pour but de revenir sur l'ensemble de la théorie de la DFT d'où la courte introduction ci-dessus.

VI.1.3. Vienna Ab-initio Simulation Package

Les calculs DFT ont été réalisés avec VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) (Hafner, 2008; Kresse & Furthmüller, 1996; Kresse & Hafner, 1993; VASP). La fonction d'onde est développée comme un ensemble d'ondes planes et les interactions électrons-ions sont décrites en utilisant la méthode PAW (Projector Augmented Wave methods) (Kresse & Joubert, 1999). La solution de l'équation de Kohn-Shan est calculée par itérations successives jusqu'à ce que la différence des solutions aux itérations n et $n-1$ soit inférieure à 10^{-4} eV. Les calculs sont réalisés avec une énergie de coupure de 720 eV et la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée est la fonctionnelle PBE (Perdew, Burke, & Ernzerhof, 1996). Nous avons utilisé le maillage k-point (4 1 4) pour l'échantillonnage de l'espace réciproque. Les positions atomiques ont été optimisées jusqu'à ce que les forces des atomes soient inférieures à 0,03 eV/Å.

Ce logiciel servira d'outil pour connaître les natures des interactions entre les surfaces des aérosols issus de la combustion du sodium et les PF que ces aérosols pourraient rencontrer lors d'un accident grave dans un RNR-Na.

VI.2. Le cristal d'hydroxyde de sodium

VI.2.1. Structures cristallines de l'hydroxyde de sodium

Le cristal d'hydroxyde de sodium possède deux structures cristallines : une structure orthorhombique α -NaOH (Space group Cmcm No. 63) stable à faible température et une autre monoclinique β -NaOH (Space group $P2_1/m$ No. 11) stable à plus haute température (*cf.* Tableau 7 et Tableau 8). La température de transition a été évaluée à 505 K (Amm, Segel, Bastow, & Jeffrey, 1986). Dans le contexte d'un AG sur RNR-Na, il faut étudier les deux formes cristallines car les températures peuvent être inférieures ou supérieures à 505 K suivant la position dans l'espace et dans le temps (Chroneos, Desai, Redfern, Zacate, & Grimes, 2006; Mérawa, Labeguerie, Ugliengo, Doll, & Dovesi, 2004).

Tableau 7 Structure de maille α -NaOH déterminée expérimentalement et calculée

<i>Cristal α-NaOH</i>	<i>a (Å)</i>	<i>b (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>d (Na-O) (Å)</i>	<i>d (O-H) (Å)</i>	<i>d (H-H) (Å)</i>
	Space group Cmc ₂ m					
Expérimentales						
Stehr (1967)	3,3994	11,377	3,394	2,302	0,917	-
Bleif (1982)	3,401	11,382	3,401	2,322	0,98	-
Jacobs (1985)	3,4013	11,378	3,3984	2,325	0,931	2,072
Simulations						
LeSar (1982)	3,44	11,775	-	3,44	0,982	-
Fleming (2000)	3,43	11,4	3,36	-	-	-
Mérawa (2004)	3,395	11,378	3,389	2,290	0,961	2,037
Full charge model	3,406	11,401	3,393	2,399	0,966	-
Partial charge model	3,463	11,255	3,442	2,437	0,974	-
Thèse : PBE	3,401*	11,378*	3,398*	2,435	0,967	1,976
Thèse : PBE-vdW	3,401*	11,378*	3,398*	2,348	0,971	1,996

(Chroneos, et al., 2006; Mérawa, et al., 2004)

Tableau 8 Structure de maille β -NaOH déterminée expérimentalement et calculée

<i>Cristal β-NaOH</i>	<i>a (Å)</i>	<i>b (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>d (Na-O) (Å)</i>	<i>d (O-H) (Å)</i>
	Space group P2 ₁ /n				
Expérimentales					
Stehr (1967)	3,434	3,428	6,068	2,331	1,149
Bleif (1982)	3,435	3,445	6,080	2,373	0,960
Full charge model	3,406	3,393	5,919	2,401	0,966
Partial charge model	3,463	3,442	5,89	2,437	0,974
Thèse : PBE	3,435*	3,445*	6,08*	2,166	0,968
Thèse : PBE-vdW	3,435*	3,445*	6,08*	2,166	0,964

(Chroneos, et al., 2006)

* Valeurs issues des données expérimentales

Le Tableau 7 et le Tableau 8 exposent les données présentes dans la littérature sur les deux structures cristallines ainsi que les résultats des premiers calculs réalisés avec VASP en lui imposant la structure de la maille (on peut observer les structures en 2D et 3D, cf. Figure 81).

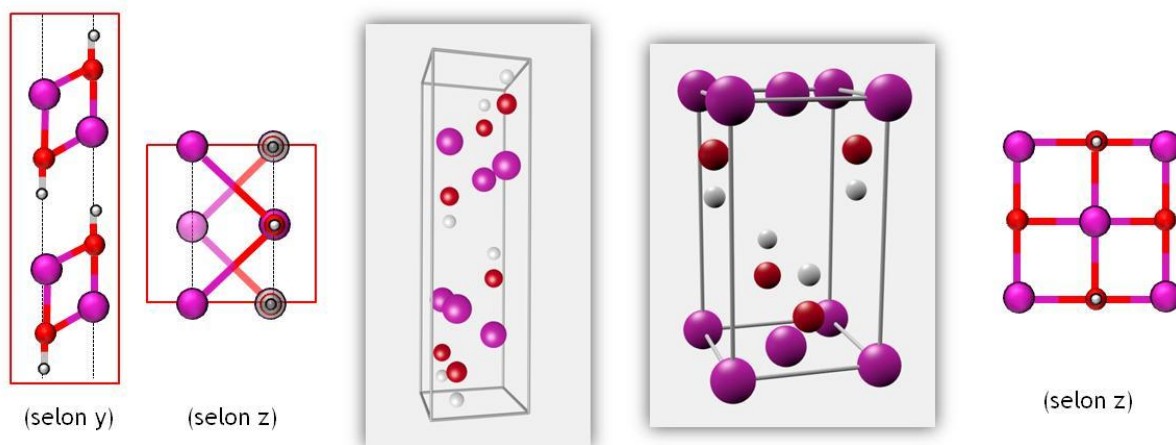


Figure 81 Structure optimale de α -NaOH (gauche) et β -NaOH (droite)

Les résultats acquis avec nos calculs sont en accord avec la littérature (Tableau 7 et Tableau 8). Concernant la matrice α , on observe un décalage de la partie inférieure de la structure par rapport à la partie supérieure suivant l'axe z que l'on voit très clairement sur une des images de la Figure 81, la deuxième en partant de la gauche (Siidra, Britvin, Krivovichev, & Depmeier, 2010).

VI.2.2. Interactions de Van Der Waals

Comme on peut l'observer sur la Figure 81, les structures cristallines vont être sous forme de feuillets (structures cristallines qui possèdent une symétrie suivant un plan et forment des "couches" identiques superposées les unes au-dessus des autres, plan a-c pour la forme α et plan a-b pour la forme β). Les liaisons entre les atomes d'oxygène et de sodium sont des liaisons fortes mais entre les feuillets, il y a des liaisons de Van der Waals (faibles) entre les atomes d'hydrogène. La prise en compte de ces liaisons peut changer légèrement les distances entre les feuillets du cristal comme on peut le voir sur la Figure 82 (Graziano, Klimes, Fernandez-Alonso, & Michaelides, 2012). Ainsi, on s'attend à ce que la prise en compte des liaisons de Van der Waals soit nécessaire dans notre cas.

On observe une légère différence entre la prise en compte ou non des forces de Van der Waals (Tableau 7, Tableau 8). L'écart type entre les positions des atomes est de $0,00263 \text{ \AA}$, différence négligeable. Néanmoins, on observe que les résultats prenant en compte les forces de Van der Waals sont plus proches des résultats expérimentaux.

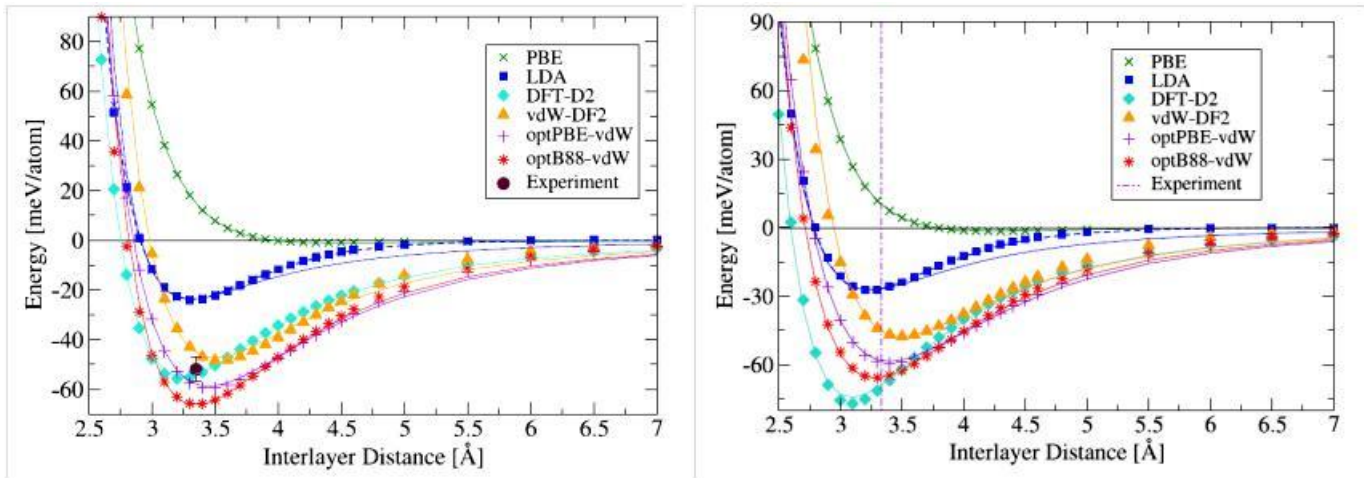


Figure 82 Binding energies as a function of interlayer distance in graphite and hexagonal boron nitride with the AA' stacking (Graziano, et al., 2012)

De la même manière que Graziano (Graziano, et al., 2012), on a calculé les énergies de surface en utilisant la fonctionnelle PBE (Perdew, et al., 1996), ne prenant pas en compte les liaisons de Van der Waals, et la fonctionnelle PBE-vdW (Klimes, Bowler, & Michaelides, 2010), prenant en compte les liaisons de Van der Waals (cf. Figure 82 et Figure 83).

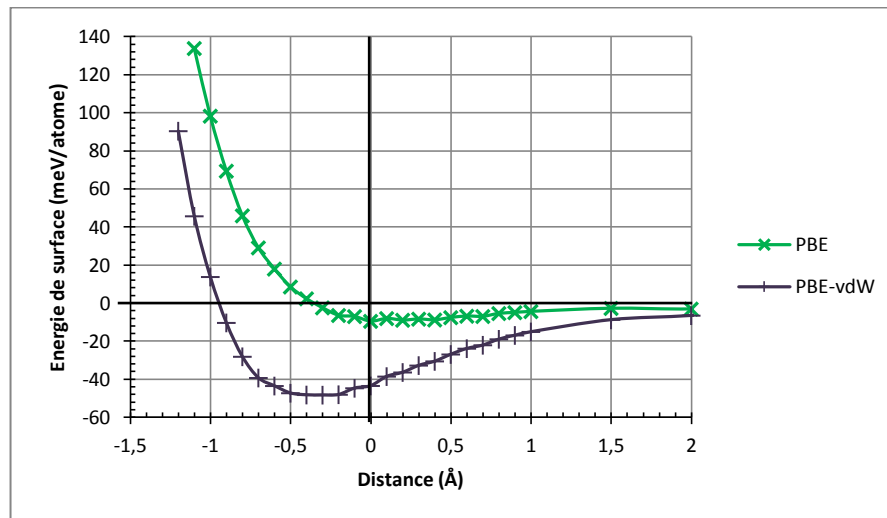


Figure 83 Évolution de l'énergie de surface en fonction de la distance entre les feuillets d'un cristal α -NaOH

La valeur d'énergie de surface égale à 0 eV est l'énergie de surface de référence pour deux feuillets situés à une distance infinie. La valeur de décalage 0 Å est la valeur de référence de la littérature.

On observe Figure 83 que le puits de potentiel est bien plus important lorsque les forces de Van der Waals sont prises en compte dans le calcul. Les résultats sont en adéquation avec les résultats de Graziano mais, dans notre cas avec les cristaux d'hydroxyde, il y a peu de décalage en distance entre la position d'équilibre calculée avec la fonctionnelle PBE et PBE-vdW comme le montre la valeur de l'écart type des distances entre atomes entre les deux calculs (0,00263 Å). Cependant, on voit que le puits d'énergie est plus important lorsqu'on prend en compte les forces de Van der Waals. La prise en compte des forces de Van der Waals pourrait donc améliorer le calcul de l'énergie de surface de notre système.

La suite des calculs est réalisée avec la fonctionnelle PBE-vdW afin de modéliser au mieux les structures des cristaux d'hydroxyde de sodium.

VI.2.3. Stabilités des coupures du cristal

Le but d'étudier la stabilité des coupures d'un cristal est de déterminer les surfaces du cristal les plus stables.

En analysant les images des aérosols obtenues avec le TEM et le MEB, on observe que la structure des aérosols est très chaotique. Dans ces conditions, on ne peut pas considérer que la surface du cristal est en très grande majorité la même, à moins que l'une des surfaces soit beaucoup plus stable que les autres. Il est préférable d'étudier la stabilité relative d'un maximum de surfaces possibles.

Pour cela, on réalise numériquement une maille du cristal en partie tronquée suivant la coupure désirée et on calcule l'énergie de surface de cette maille.

Dans notre cas, on aura une idée des surfaces les plus présentes et celles les moins présentes sur les aérosols, mais nous n'aurons pas accès aux probabilités de présence de ces surfaces. Pour comparer les surfaces, on réalise des calculs d'énergie de surface, ΔG^0 (l'ensemble des calculs présentés dans la suite du chapitre représente environ 100000 heures de calculs sur le calculateur Jade au Cines). Une fois ces énergies acquises, on peut calculer la stabilité de surface en fonction de la température et de la pression de différents gaz en présence. Les calculs réalisés sont toujours réalisés pour 0 K.

L'obtention des diagrammes de stabilité se réalise par comparaison des énergies de surface (surface nue), l'énergie de liaison de la molécule absorbée et l'énergie de surface avec la molécule absorbée (cf. Figure 84). Ensuite, des approximations thermodynamiques permettent d'extrapoler les résultats à des conditions réelles (hautes températures et pressions partielles).

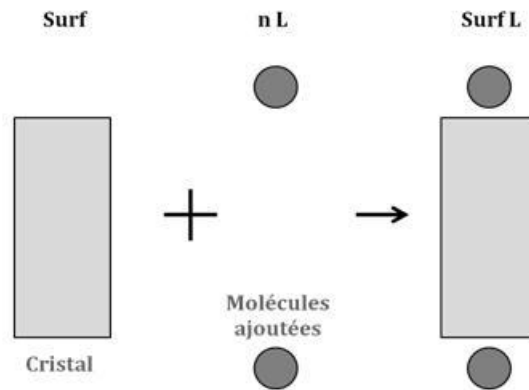


Figure 84 Schéma des calculs VASP réalisés (0 K)



Calcul de l'enthalpie libre :

$$\Delta G_T = G_T(SurfL) - G_T(Surf) - N G_T(L)$$

$$\Delta G_0 = G_0(SurfL) - G_0(Surf) - N G_0(L)$$

Eq. 33

ΔG_T : Enthalpie libre de réaction à la température T (eV.Å⁻²)

ΔG_0 : Enthalpie libre à 0 K (eV.Å⁻²)

G : Enthalpie libre (eV.Å⁻²)

N : Nombre de molécules L ajoutées à la surface du cristal

$$\begin{aligned} \Delta G_T - \Delta G_0 &= (G_T(SurfL) - G_0(SurfL)) \\ &\quad - (G_T(Surf) - G_0(Surf)) \\ &\quad - N (G_T(L) - G_0(L)) \end{aligned}$$

On considère que la variation de l'enthalpie libre de la phase solide en fonction de la température est négligeable :

$$G_T(SurfL) \cong G_0(SurfL)$$

$$G_T(Surf) \cong G_0(Surf)$$

D'où :

$$\Delta G_T - \Delta G_0 = -N(G_T - G_0^0)$$

$$\Delta G_T = \Delta G_0 - N(G_T - G_0^0)$$

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT$$

A température constante :

$$dG_T = V \cdot dp$$

$$G_T - G_T^0 = \int_{P^0}^P V \cdot dp$$

$$G_T - G_T^0 = \int_{P^0}^P RT \frac{dP}{P}$$

$$G_T - G_T^0 = RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

$$G_T = G_T^0 + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

P : Pression partielle du gaz ajouté au cristal

P^0 : Pression du milieu

R : Constante des gaz parfaits

D'où :

$$\Delta G_T = \Delta G_0 - N \left(\underbrace{G_T^0 + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) - G_0^0}_{\text{Correction thermodynamique}} \right)$$

Eq. 34

Correction thermodynamique

La valeur de $G_T^0 - G_0^0$ est obtenue avec le logiciel Gaussian et la valeur de ΔG_0 est obtenue avec VASP.

Dans la suite du chapitre, les diagrammes de stabilité de surface sont acquis suivant l'équation Eq. 34.

On peut ainsi tracer l'enthalpie libre de réaction pour les différentes coupures que l'on souhaite étudier. La surface pour laquelle l'enthalpie la plus faible est la surface la plus stable.

i) Coupures du cristal α -NaOH

Concernant le cristal α -NaOH, trois coupures ont été identifiées suivant le plan des feuillets (cf. Figure 85) qui composent le cristal (des calculs préliminaires ont été réalisés pour démontrer que les coupures suivant le plan des feuillets, plan de la maille a-c, sont bien plus stables) :

- Surface Na-O-H, plan de la maille a-c (feuillelet complet)
- Surface Na-O, plan de la maille a-c
- Surface Na, plan de la maille a-c

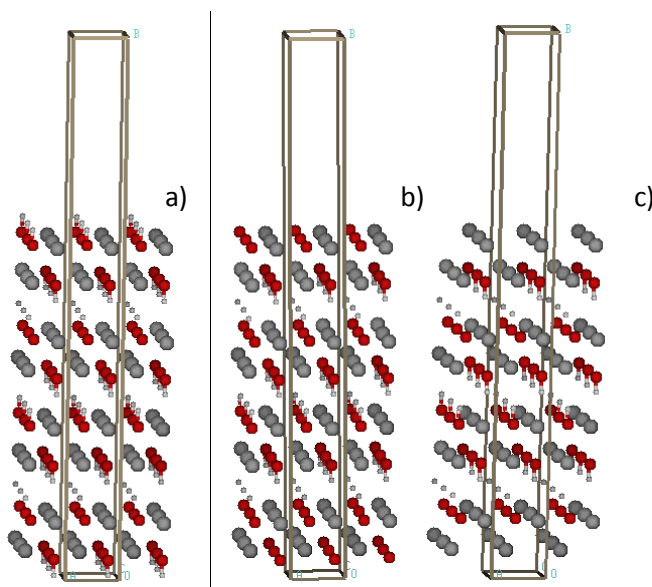


Figure 85 Différentes coupures étudiées : hydrogène (a), oxygène (b), sodium (c) de la structure α -NaOH

Les résultats issus des calculs VASP sur l'étude des coupures sont présentés Tableau 9:

Tableau 9 Stabilité des coupures du cristal α -NaOH (eV)

<i>Surf Na</i>	<i>Surf Na-O</i>	<i>Surf Na+O</i>	<i>Surf Na-O-H</i>	<i>Surf Na+O-H</i>
-348,55	-402,11	-387,99	-452,86	-409,08

<i>Surf Na-O</i>	<i>Surf Na-O-H</i>	<i>Surf Na-O+H</i>
-402,11	-452,86	-429,20

Avec ces résultats (Tableau 9), on peut calculer les diagrammes de stabilité (Eq. 34) afin de connaître la surface la plus stable.

Les surfaces peuvent être générées par les réactions suivantes :

- $Surf_{Na} + O \rightarrow Surf_{Na-O}$
- $Surf_{Na} + OH \rightarrow Surf_{Na-O-H}$
- $Surf_{Na-O} + H \rightarrow Surf_{Na-O-H}$

Les diagrammes de stabilité des différentes réactions sont présentés ci-dessous (cf. Figure 86, Figure 87) :

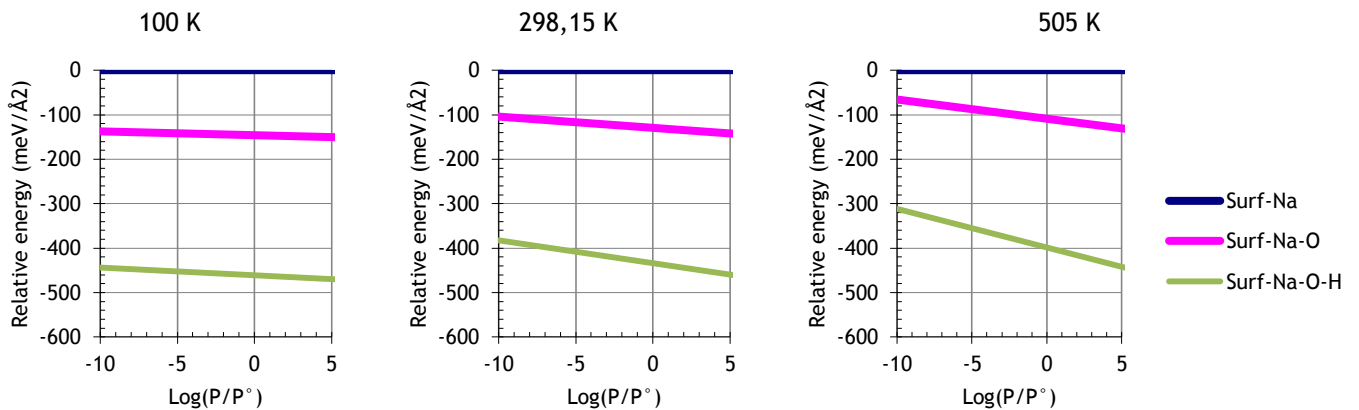


Figure 86 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface Na et Na-O de α -NaOH

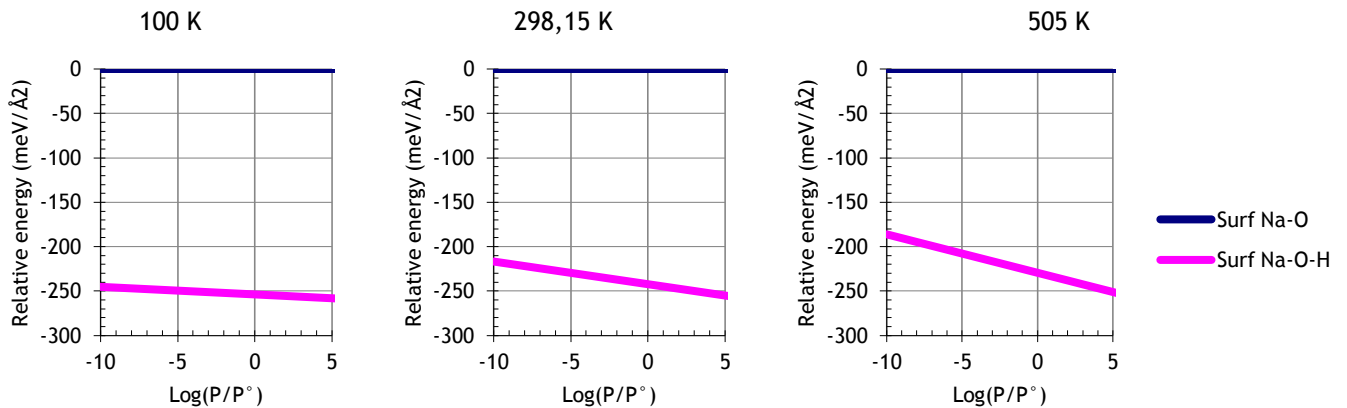


Figure 87 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface Na-O et Na-O-H de α -NaOH

On observe également Figure 86 et Figure 87 que la surface Na-O-H est beaucoup plus stable que la surface Na ou Na-O quelle que soit la température ou les pressions. On peut conclure

qu'en dessous de 505 K, la surface cristalline très largement prédominante est la surface Na-O-H. Donc si des produits de fission ou de l'eau s'attachent à un aérosol d'hydroxyde, cette interaction se fera en grande majorité sur une surface Na-O-H.

ii) Coupures du cristal β -NaOH

Concernant le cristal β -NaOH, trois coupures ont été identifiées (cf. Figure 88) (des calculs préliminaires ont été réalisés pour démontrer que les coupures suivant le plan des feuillets, plan de la maille a-b, sont bien plus stables) :

- Surface Na-O-H, plan de la maille a-b (feuillelet complet)
- Surface Na-O, plan de la maille a-b
- Surface Na, plan de la maille a-b

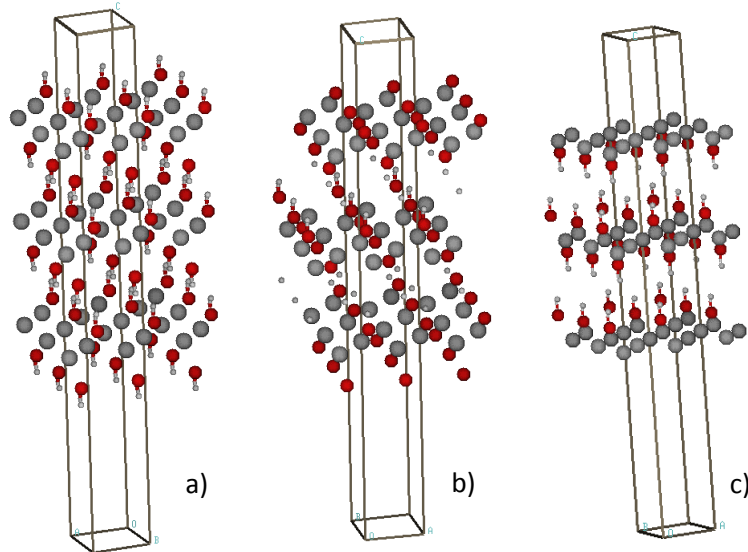


Figure 88 Différentes coupures étudiées : hydrogène (a), oxygène (b), sodium (c) de la structure β -NaOH

Les résultats issus des calculs VASP sur l'étude des coupures sont présentés Tableau 10 :

Tableau 10 Stabilité des coupures du cristal β -NaOH (eV)

Surf Na	Surf Na-O	Surf Na+O	Surf Na-O-H	Surf Na+O-H
-214,43	-266,09	-253,88	-320,32	-274,97

<i>Surf Na-O</i>	<i>Surf Na-O-H</i>	<i>Surf Na-O+H</i>
-266,09	-320,32	-293,18

Avec ces résultats (Tableau 10), on peut calculer les diagrammes de stabilité (Eq. 34) afin de connaître la surface la plus stable.

Les surfaces peuvent être générées par les réactions suivantes :

- $Surf_{Na} + O \rightarrow Surf_{Na-O}$
- $Surf_{Na} + OH \rightarrow Surf_{Na-O-H}$
- $Surf_{Na-O} + H \rightarrow Surf_{Na-O-H}$

Les diagrammes de stabilité des différentes réactions sont présentés ci-dessous (cf. Figure 89, Figure 90) :

On observe également Figure 89 et Figure 90 que la surface Na-O-H est beaucoup plus stable que la surface Na ou Na-O quelle que soit la température ou les pressions. On peut conclure qu'à partir de 505 K, la surface cristalline très largement prédominante est la surface Na-O-H. Donc si des produits de fission ou de l'eau s'attachent à un aérosol d'hydroxyde, cette interaction se fera en grande majorité sur une surface Na-O-H.

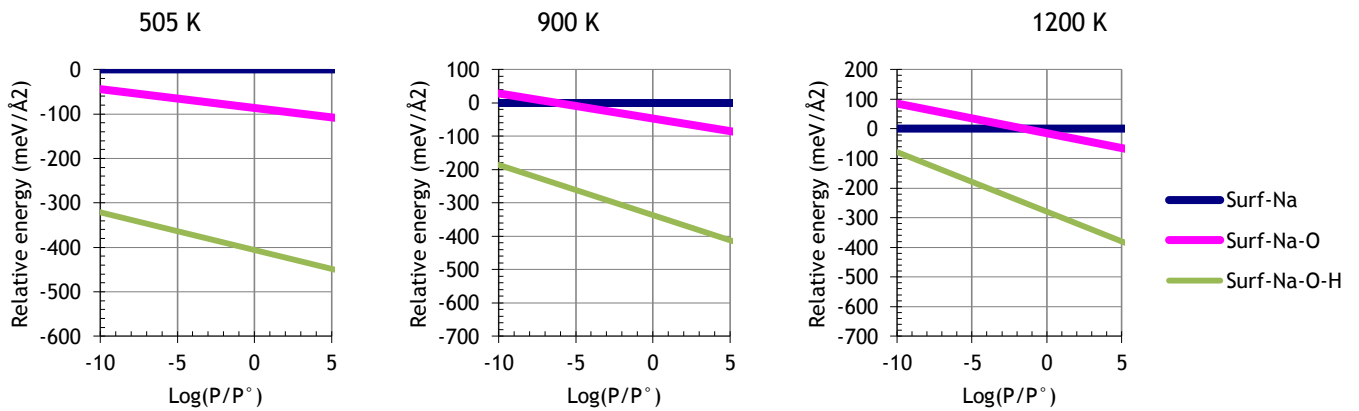


Figure 89 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface Na et Na-O de β -NaOH

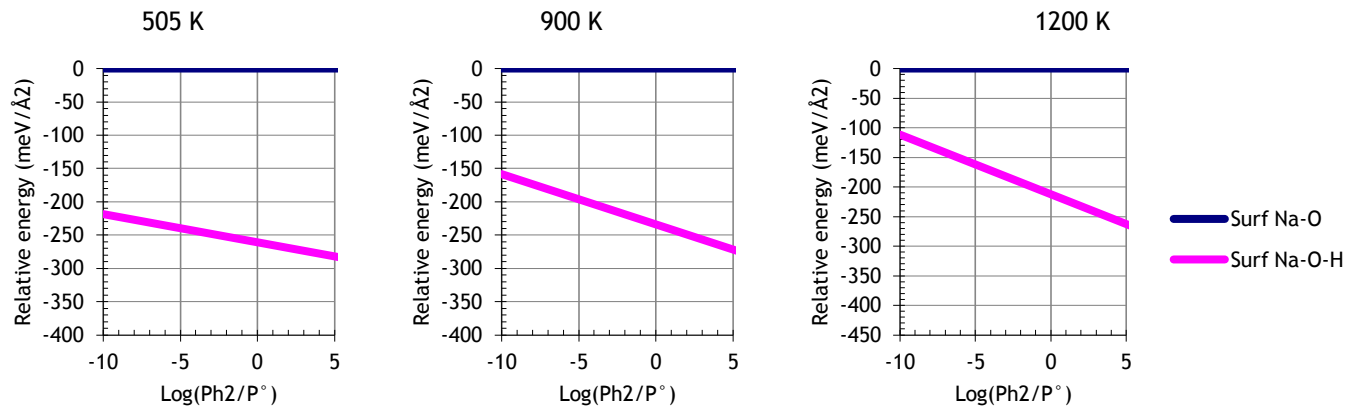


Figure 90 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface Na-O et Na-O-H de β -NaOH

VI.3. Interactions avec l'hydroxyde de sodium en surface

VI.3.1. Hydroxyde de sodium et eau

L'eau, présente en quantité importante même après un AG sur un RNR-Na, peut interagir avec les aérosols d'hydroxyde de sodium, hydrophile.

De la même manière que précédemment, nous allons étudier l'hydratation des surfaces mises en exergue dans le paragraphe ci-dessus (cf. Tableau 11).

Tableau 11 Énergie d'absorption pour différentes formes d'hydrates (eV)

Cristal	Surface	Surf	Surf-H ₂ O	Surf+H ₂ O	Surf-8.H ₂ O	Surf+8.H ₂ O	Surf-16.H ₂ O	Surf+16.H ₂ O
α	Na-O-H	-113,19	-120,52	-120,33	-142,89	-141,66	-172,89	-170,11
β	Na-O-H	-80,08	-87,33	-87,47	-107,23	-105,93	-135,15	-133,33

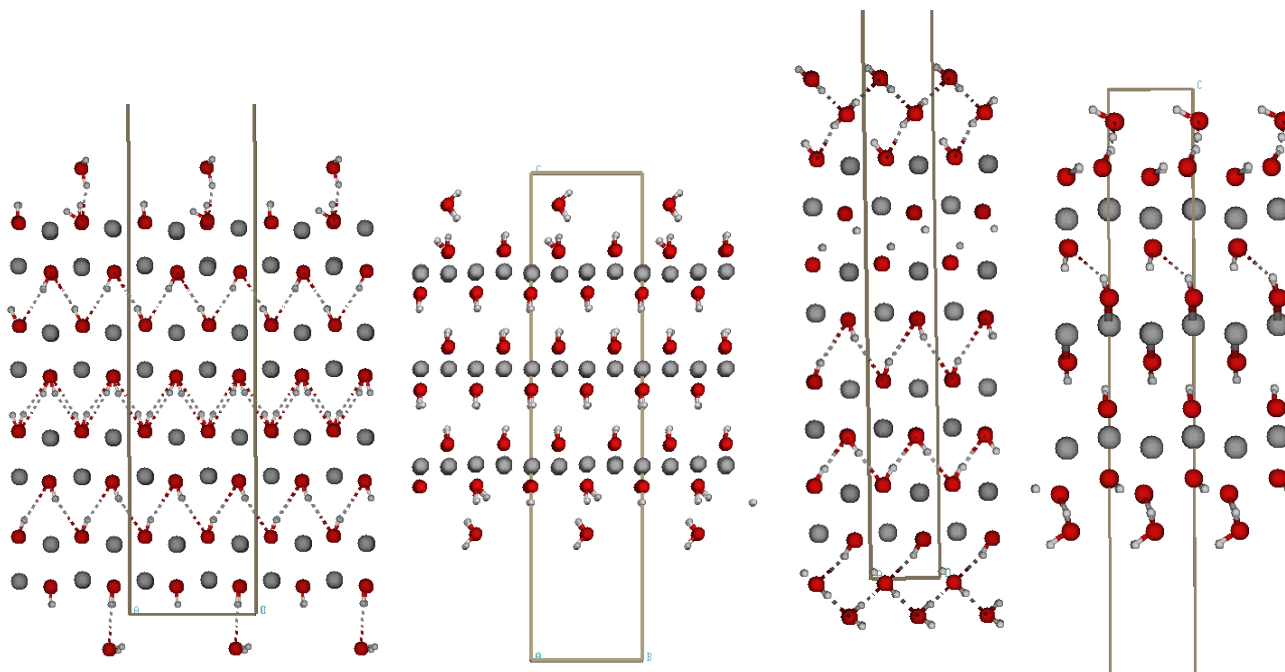


Figure 91 Introduction d'une molécule d'eau sur un cristal α -NaOH (1) et β -NaOH (2) et de plusieurs sur un cristal α (3) et β (4)

Trois cas ont été pris en compte. Le premier prend en compte le positionnement d'une molécule de H_2O à la surface du cristal d'hydroxyde de sodium. Le deuxième prend en compte le positionnement de 8 molécules de H_2O à la surface du cristal c'est à dire une molécule au dessus de chaque atome de sodium libre. Le troisième cas prend en compte le positionnement de 8 molécules de H_2O supplémentaires par rapport au cas précédent, c'est à dire une couche de molécule d'eau supplémentaire à la surface.

Avec ces résultats, on peut calculer les diagrammes de stabilité (Eq. 34) afin de connaître la surface la plus stable (*cf.* Figure 92, Figure 93).

On observe sur la Figure 92 que la surface $H-x.H_2O$ est plus stable que la surface H quelle que soit la température pour des moyennes et fortes pressions pour la forme α de 0 à température ambiante. Cependant, plus la température augmente (proche de 505 K), plus l' H_2O a tendance à être détaché facilement de la surface H . On observe également Figure 93 que la surface $H-H_2O$ est moins stable que la surface H quelle que soit la température ou la pression en H_2O pour la forme β au dessus de 505 K. On peut conclure que la surface cristalline prédominante est la surface $H-x.H_2O$ pour la forme α (sauf pour des températures supérieures à une température ambiante) et que la surface cristalline prédominante est la surface H pour la forme β .

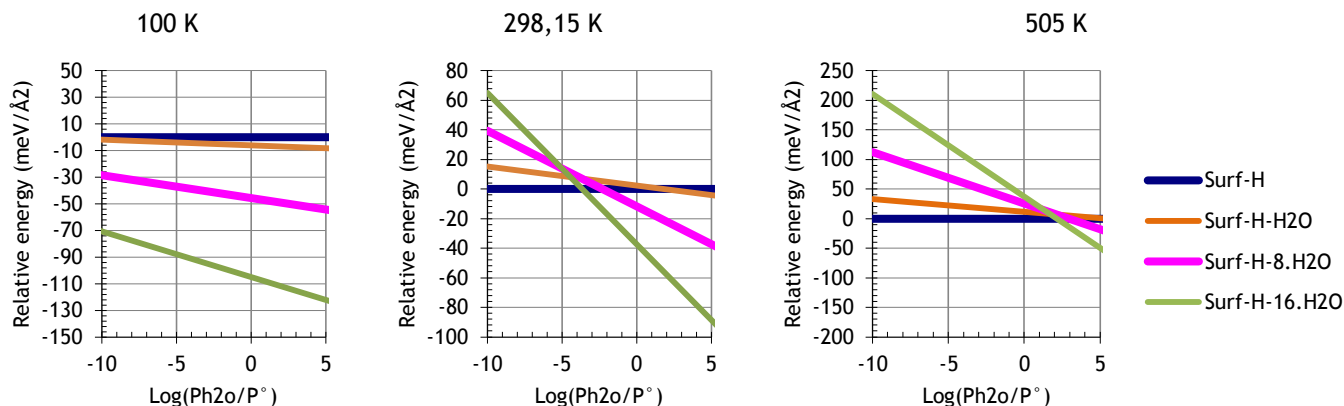


Figure 92 Diagrammes de stabilité de surface d'hydrates sur la surface α -NaOH

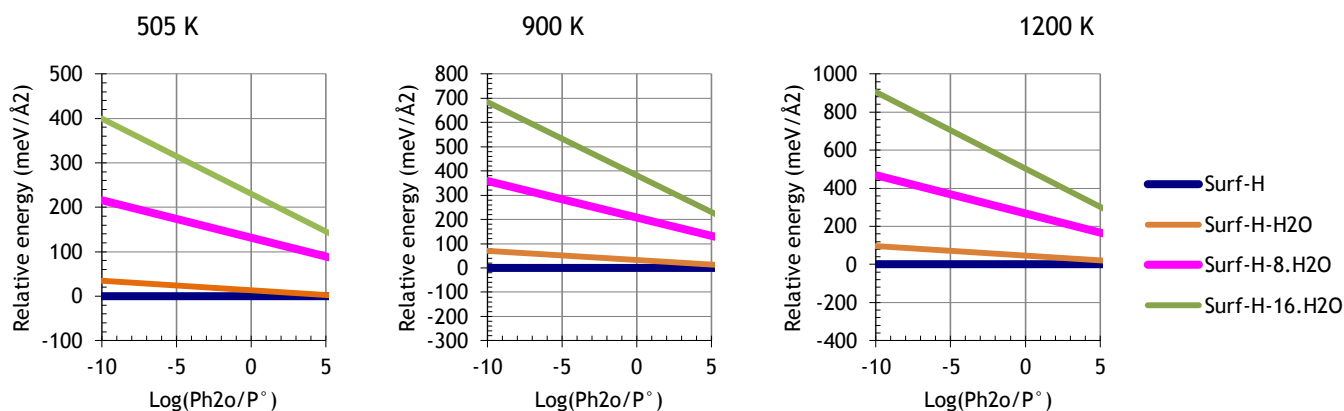


Figure 93 Diagrammes de stabilité de surface d'hydrates sur la surface β -NaOH

Néanmoins, il est très difficile de déterminer quelle forme d'hydrate sera la plus stable entre 273 et 505 K. La DFT nous donne des résultats théoriques mais il est fortement vraisemblable que localement sur la surface de l'aérosol il puisse y avoir une couche liquide de différentes formes hydratées stables entre 273 et 323 K. Cette couche certainement liquide aura un impact sur la stabilité du cristal qu'il est impossible de modéliser avec la méthode utilisée, ne modélisant que les formes cristallines et gazeuses à 0 K.

VI.3.2. Hydroxyde de sodium et iode

Suite à un AG dans un RNR-Na, de l'iode peut être relâché dans l'enceinte de confinement et interagir avec les aérosols d'hydroxyde de sodium.

On va comparer les énergies de surface entre les surfaces des cristaux interagissant avec l'iode et l'addition des énergies de surface des surfaces des cristaux et de l'iode (cf. Tableau 12, Figure 94).

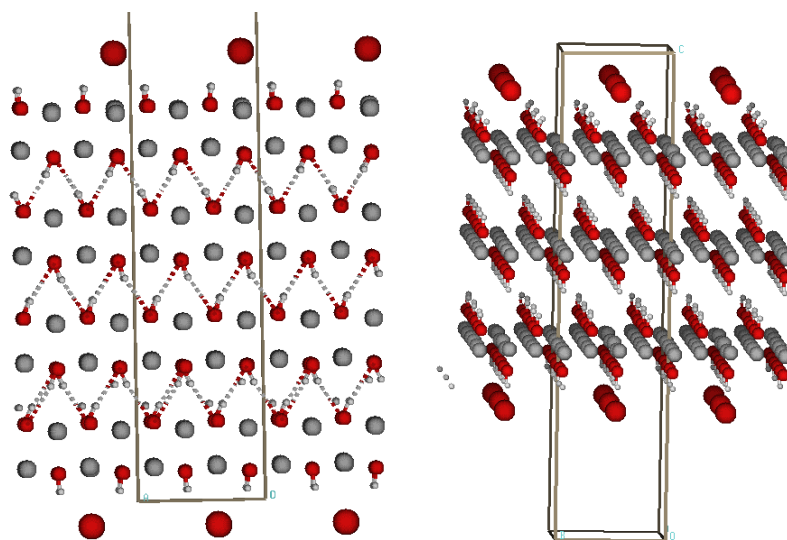


Figure 94 Introduction d'atomes d'iode sur un cristal α -NaOH (gauche) et β -NaOH (droite)

Les résultats sont présentés dans le Tableau 12. Un ensemble de cas assez large a été calculé afin d'investiguer sur le comportement de l'iode. Les résultats montrent que si l'iode est proche d'un atome de sodium (feuillelet Na ou Na-O), l'iode peut s'accrocher avec un sodium très facilement. Mais comme la surface la plus stable est un feuillet complet Na-O-H, ce cas ne devrait pas se présenter en théorie.

Tableau 12 Énergie d'absorption pour différentes formes iodées (eV)

<i>Cristal</i>	<i>Surface</i>	<i>Surf</i>	<i>Surf-I2</i>	<i>Surf+I2</i>
α	Na-O-H	-452,86	-460,04	-458,17
β	Na-O-H	-320,32	-326,60	-325,63

Les données du Tableau 12 sont utilisées pour tracer les diagrammes de stabilité suivants :

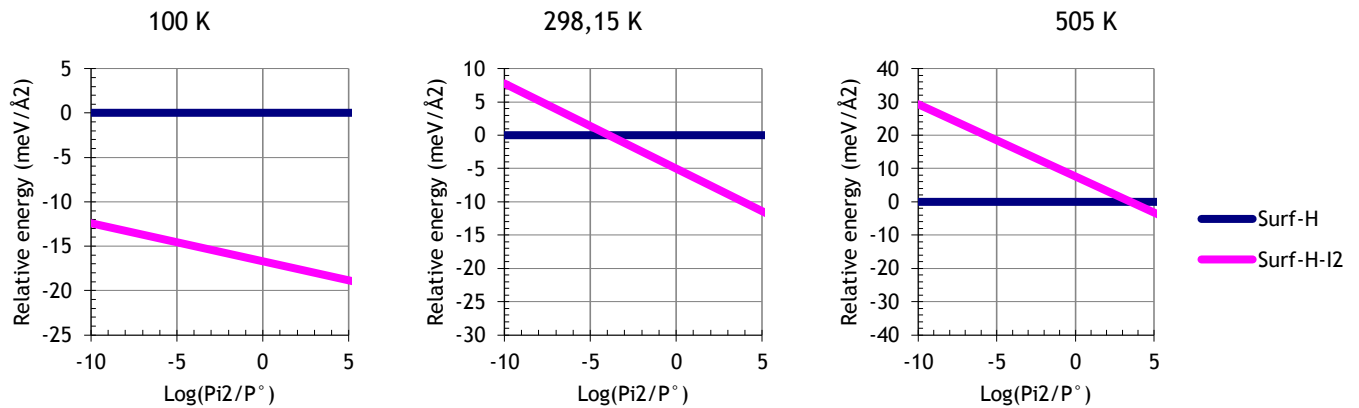


Figure 95 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface H et H-I2 de α-NaOH

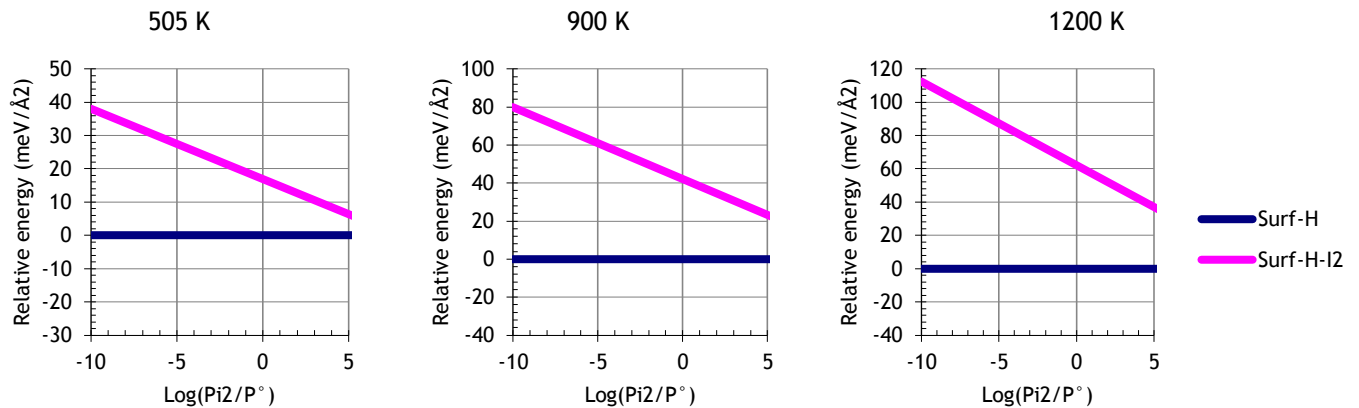


Figure 96 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface H et H-I2 de β-NaOH

On observe Figure 95 que l'iode peut s'accrocher à la surface α d'hydroxyde de sodium si la température n'est pas trop élevée. Mais que pour une température proche de 400 K, l'iode peut commencer à se décrocher. On observe Figure 96 que l'iode ne peut pas s'accrocher à la surface β d'hydroxyde de sodium quelle que soit la température ou la pression partielle en iode. Typiquement, on peut considérer ce cas lors d'un AG, lorsqu'un aérosol qui aurait capturé de l'iode se déplacerait dans un point chaud de l'enceinte (> 505 K). À ce moment-là, l'iode serait libéré sous une forme gazeuse.

Mais la capture de l'iode sur un aérosol d'hydroxyde de sodium est-elle crédible ? Nous allons répondre à cette question dans le paragraphe qui suit.

VI.3.3. Hydrate d'hydroxyde de sodium et iode

La réaction entre iode et l'hydroxyde n'est pas crédible car la surface α de l'hydroxyde de sodium sera hydratée à cause de la présence d'eau dans l'enceinte de confinement ou dans l'environnement pour des températures de l'ordre de 0 à 400 K environ. Si l'iode réagit avec l'hydroxyde, cela se fera sous une forme hydratée de l'hydroxyde. On a donc une réaction iode et hydrate d'hydroxyde.

Il nous faut donc étudier la réaction entre les formes d'hydrate d'hydroxyde α et l'iode (cf. Figure 97).

Deux cas sont étudiés, le premier pour une couche de molécules de H_2O en surface du cristal hydraté et le deuxième cas pour une seconde couche de molécule de H_2O , comme pour la partie VI.3.1. (cf. Tableau 13).

Tableau 13 Énergie d'absorption pour différentes formes d'hydrates iodées (eV)

Cristal	Surface	Surf-8.H ₂ O	Surf-8.H ₂ O-I ₂	Surf-8.H ₂ O+I ₂	Surf-16.H ₂ O	Surf-16.H ₂ O-I ₂	Surf-16.H ₂ O+I ₂
α	Na-O-H	-571,57	-578,30	-576,89	-691,57	-697,81	-696,88

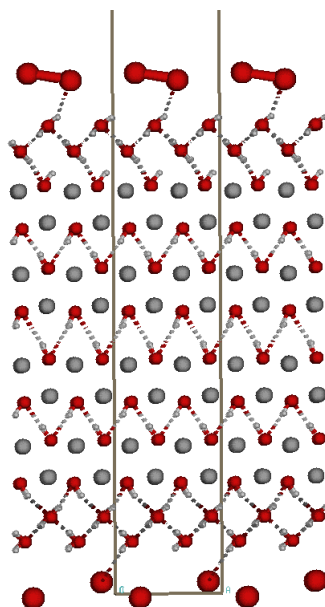


Figure 97 Introduction d'atomes d'iode sur un cristal hydraté α -NaOH

On obtient les diagrammes de stabilité Figure 98.

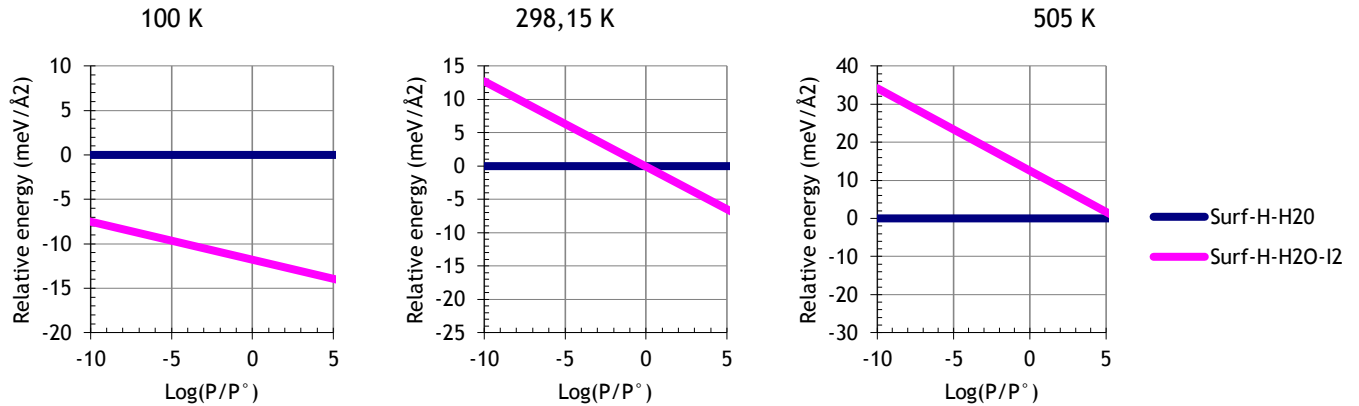


Figure 98 Diagrammes de stabilité de surface d'hydrates iodés sur la surface α -NaOH

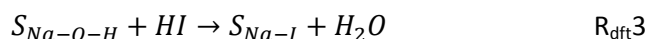
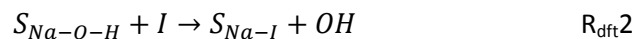
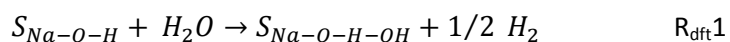
On observe Figure 98 que l'iode peut très difficilement s'accrocher sur une surface hydratée de l'hydroxyde de sodium (conditions de température et de pression). D'après ces résultats et les résultats Figure 95, on observe que l'iode est plus relâché sur une surface hydratée que sur la surface hydroxyde nue.

Cependant il est très difficile de connaître la barre d'erreur de ces résultats et des précédents et donc de déterminer les températures de relâchement de l'iode en fonction de la pression partielle. Dans cette optique, une étude expérimentale serait indispensable.

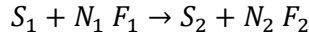
VI.4. Interactions avec l'hydroxyde de sodium

Dans la partie précédente, on a étudié l'ajout de molécules à la surface du cristal d'hydroxyde de sodium. Cependant des réactions chimiques pourraient modifier le cristal à la surface. Trois réactions chimiques vont être étudiées, toutefois d'autres pourraient être également envisageables. Le travail a été limité à trois cas par soucis de temps.

Les réactions chimiques étudiées sont les suivantes :



Le calcul des diagrammes de stabilité sera légèrement différent. On considère la réaction suivante entre une surface S_1 et un gaz F_1 qui donne une surface S_2 et un gaz F_2 :



$$\Delta G = G(S_2) + N_2 G(F_2) - G(S_1) - N_1 G(F_1)$$

$$\Delta G_0 = G_0(S_2) + N_2 G_0(F_2) - G_0(S_1) - N_1 G_0(F_1)$$

$$\Delta G_T = G_T(S_2) + N_2 G_T(F_2) - G_T(S_1) - N_1 G_T(F_1)$$

On considère comme dans la partie VI.2.3 :

$$G_T(\text{Surf}) \cong G_0(\text{Surf})$$

D'où :

$$\Delta G_T - \Delta G_0 = N_2 [G_T(F_2) - G_0(F_2)] - N_1 [G_T(F_1) - G_0(F_1)]$$

Et tout comme dans la partie VI.2.3 :

$$G_T(F) = G_T^0(F) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

Donc

$$\Delta G_T = \Delta G_0 + N_2 \left(G_T^0(F_2) + RT \ln \left(\frac{P_2}{P^0} \right) - G_0^0(F_2) \right) - N_1 \left(G_T^0(F_1) + RT \ln \left(\frac{P_1}{P^0} \right) - G_0^0(F_1) \right)$$

$$\Delta G_T = \Delta G_0 + \left(G_T^0(F_2) - G_0^0(F_2) \right) - \left(G_T^0(F_1) - G_0^0(F_1) \right) + RT \ln \left(\frac{P_2^{N_2}}{P_1^{N_1}} \right)$$

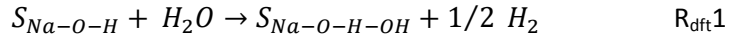
Eq. 35

On obtient ΔG_0 avec le logiciel VASP et on obtient $G_T^0(F) - G_0^0(F)$ avec le logiciel Gaussian. L'enthalpie libre ΔG_T dépend du rapport des pressions partielles.

On va tracer dans les parties suivantes, pour les différents cas, les diagrammes de stabilité en fonction du rapport des pressions partielles des deux gaz mis en jeu lors des réactions chimiques.

VI.4.1. Formation d'hydrogène

Le premier cas étudié est la réaction entre l'eau et une surface d'hydroxyde de sodium réagissant pour former une surface avec un di-hydroxyde et libérant du dihydrogène :



On a observé que d'après les calculs, une surface oxydée est plus stable qu'une surface hydratée. Il est donc légitime de se poser la question de la stabilité de la réaction chimique ci-dessus.

Les résultats des diagrammes de stabilité Figure 99 et Figure 100 montrent qu'une surface hydratée ne peut pas former une surface di-hydroxydée avec formation de dihydrogène. Cette réaction n'est pas possible quelle que soit la température ou le rapport des pressions.

La réaction qui pourrait avoir lieu est donc :

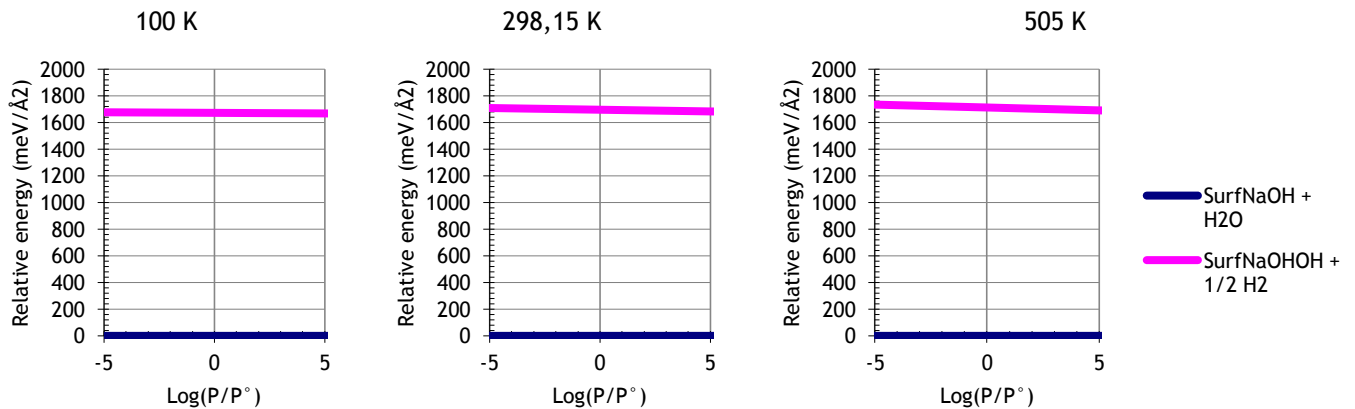
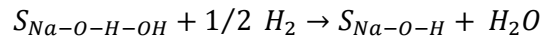


Figure 99 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface H + H₂O et H-OH + 1/2 H₂ de α-NaOH

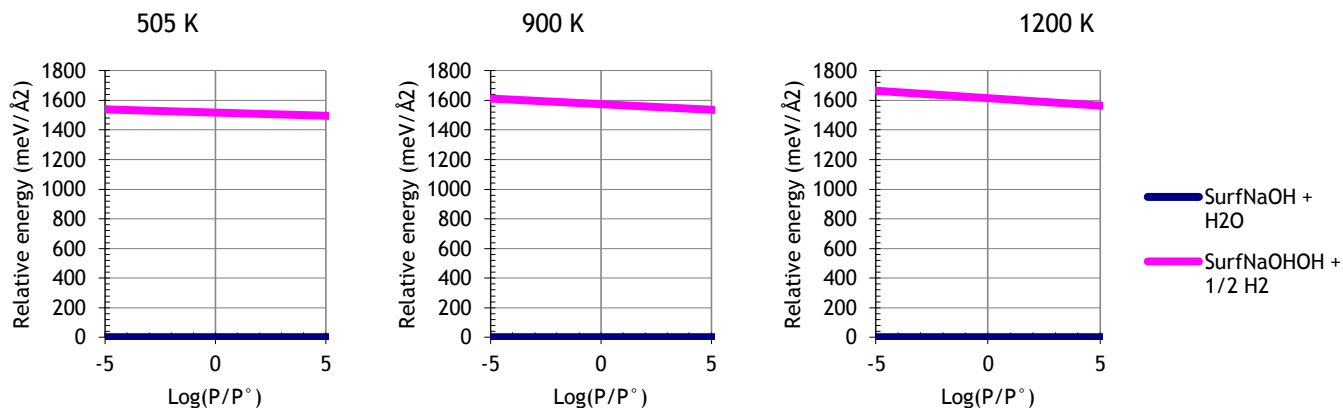
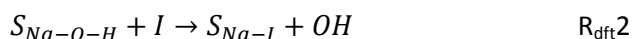


Figure 100 Diagramme de stabilité de surface entre la surface H + H₂O et H-OH + 1/2 H₂ de β-NaOH

VI.4.2. Réaction avec l'iode

Le deuxième cas étudié est la réaction entre l'iode et une surface d'hydroxyde de sodium réagissant pour former une surface iodée et libérant un oxyde :



On a observé que d'après les calculs, une liaison Na-I est très stable. Il est donc légitime de se poser la question de la stabilité de la réaction chimique ci-dessus.

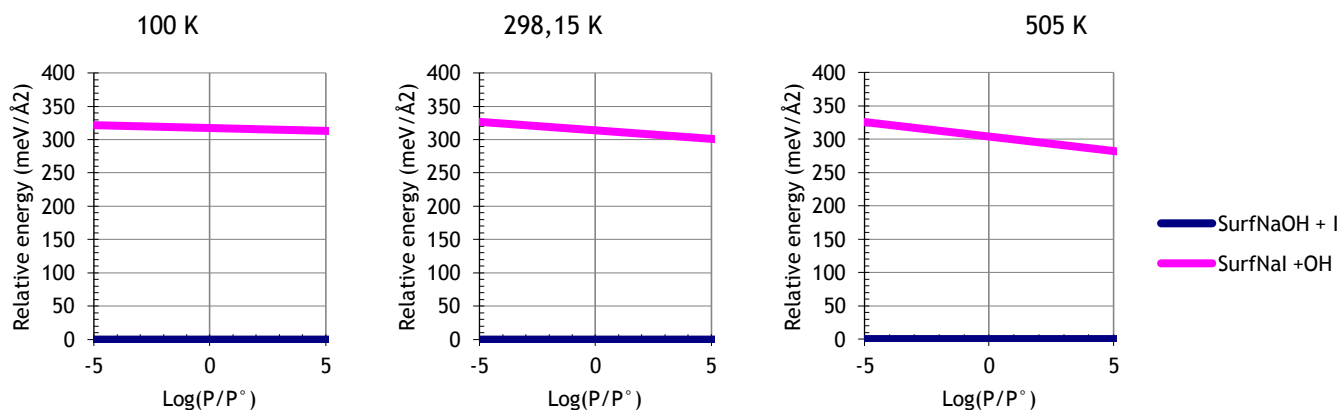


Figure 101 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface NaOH + I et Na-I + OH de α-NaOH

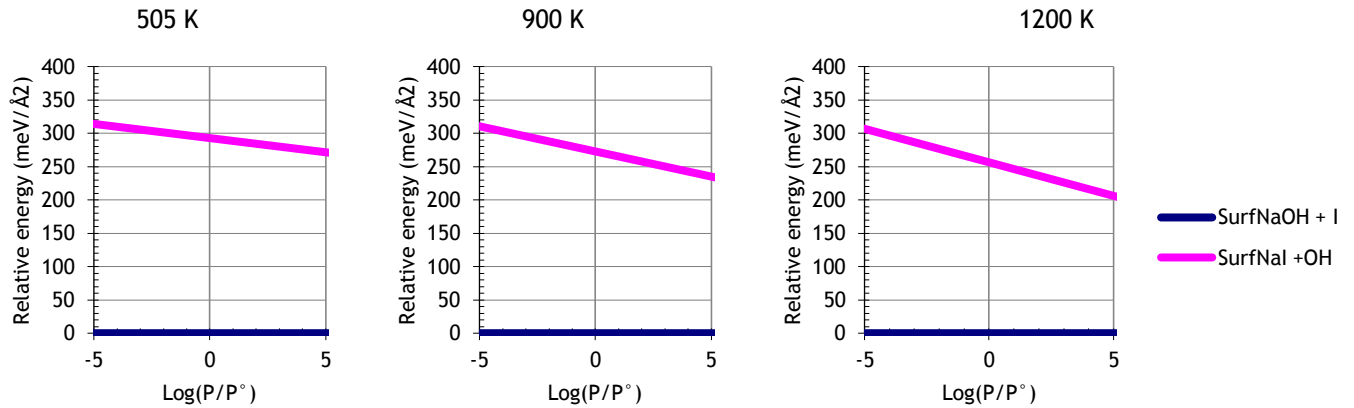
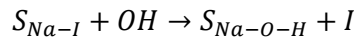


Figure 102 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface NaOH + I et Na-I + OH de β -NaOH

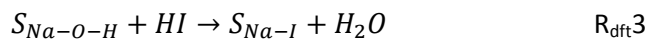
Les résultats des diagrammes de stabilité Figure 101 et Figure 102 montrent qu'un atome d'iode ne peut prendre la place d'un hydroxyde. Cette réaction n'est pas possible quelle que soit la température ou le rapport des pressions.

La réaction qui pourrait avoir lieu est donc :



VI.4.3. Réaction avec l'iodure d'hydrogène

Le dernier cas étudié est la réaction entre l'iodure et une surface d'hydroxyde de sodium réagissant pour former une surface iodé et libérant de l'eau :



Les résultats des diagrammes de stabilité Figure 103 et Figure 104 montrent qu'un atome d'iode peut prendre la place d'un hydroxyde et libérer de l'eau. Cette réaction est possible.

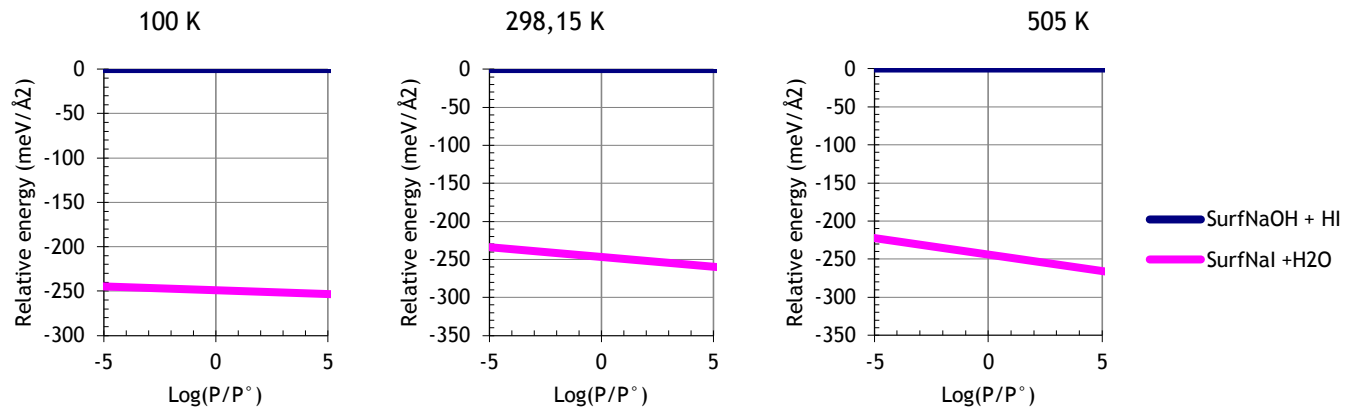


Figure 103 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface NaOH + HI et Na-I + H₂O de α-NaOH

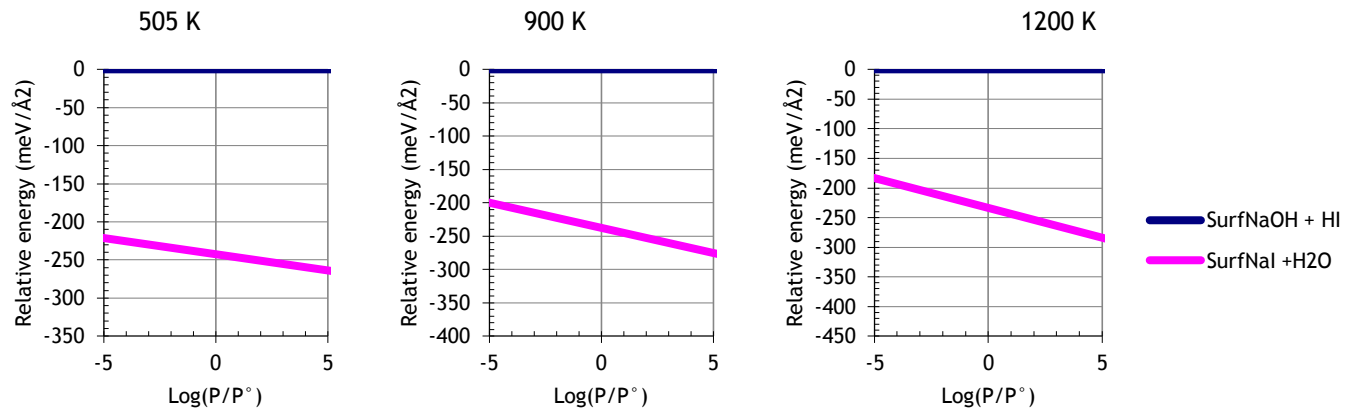


Figure 104 Diagrammes de stabilité de surface entre la surface NaOH + HI et Na-I + H₂O de β-NaOH

VI.5. Conclusion

La modélisation de la réactivité des aérosols d'hydroxyde de sodium par DFT nous a permis d'acquérir de nombreuses données concernant les interactions entre aérosols de sodium et iode, très peu étudiées dans la littérature.

Dans un premier temps, des calculs de DFT ont été réalisés afin de reproduire les structures des deux formes cristallines de l'hydroxyde de sodium, α (stable entre 0 et 505 K) et β (stable au-dessus de 505 K) présentes dans la littérature. On a pu identifier quel feuillet pour chaque forme était le plus stable. Le feuillet le plus stable est un feuillet complet (terminaison) Na-O-H pour les deux formes cristallines.

Ensuite, nous avons étudié la stabilité de molécules d'eau sur les deux formes cristallines. On observe que l'eau peut être stable à la surface de la forme α (pour une température inférieure à 400 K sous certaines conditions de pressions partielles de l'eau) mais l'eau est instable à la surface de la forme β en raison de la température (température supérieure à 505 K).

Le comportement de l'iode sur la surface de l'hydroxyde de sodium a été également étudié. L'iode peut être stable sous certaines conditions de pressions partielles du gaz à la surface de la forme α . Et l'iode est instable à la surface de la forme β .

Sous les conditions de température de la forme α , on peut donc avoir une surface hydratée et iodée. Des calculs ont été réalisés pour ces conditions là. Les calculs montreraient la présence d'iode sur une surface hydratée d'hydroxyde de sodium à température ambiante mais la précision de ces résultats n'est pas connue. De plus, il est probable que sous certaines conditions d'humidité l'aérosol puisse être localement ou totalement sous forme liquide, ce qui modifie l'interaction avec l'iode (le logiciel ne prend pas en compte l'état liquide).

Par la suite, on a étudié trois réactions chimiques pouvant modifier la structure cristalline de feuillet des deux formes. Bien qu'il existe de nombreuses autres réactions chimiques, étant donné le temps limité de la thèse, du temps nécessaire et les ressources de calcul disponibles pour réaliser des calculs DFT, seules trois ont été étudiées.

Les résultats nous ont notamment montré qu'il est possible d'incruster de l'iode à la surface d'un cristal d'hydroxyde de sodium à partir d'iodure.

Références bibliographiques du Chapitre VI

- Adamo, C., Scuseria, G. E., & Barone, V. (1999). Accurate excitation energies from time-dependent density functional theory: Assessing the PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, Vol.111, pp. 2889.
- Amm, D. T., Segel, S. L., Bastow, T. J., & Jeffrey, K. R. (1986). Deuterium and Sodium Quadrupole Interactions in Sodium Hydroxide. II The monoclinic phase *J. Chem. Phys.*, Vol. 84 (1).
- Chroneos, A., Desai, K., Redfern, S. E., Zacate, M. O., & Grimes, R. W. (2006). New Atomic Scale Simulation Models for Hydroxides and Oxyhydroxides. *J. Mater Sci*, Vol.41, pp. 675-687.
- Graziano, G., Klimes, J., Fernandez-Alonso, F., & Michaelides, A. (2012). Improved description of soft layered materials with van der Waals density functional theory. *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 24.
- Hafner, J. (2008). Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *Comput.Chem.*, Vol.29, pp. 2044.
- Hartree, R. (1928). Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. *Camb. Phil. Soc.*, Vol.24, pp. 89.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, Vol.864, pp. 136.
- Klimes, J., Bowler, D. R., & Michaelides, A. (2010). Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol.22, 022201.
- Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.*, Vol.6, pp. 15.
- Kresse, G., & Hafner, J. (1993). Ab-initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, Vol.47, pp. 558.
- Kresse, G., & Joubert, J. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, Vol.59, 1758.
- Mérawa, M., Labeguerie, P., Ugliengo, P., Doll, K., & Dovesi, R. (2004). The structural electronic and vibrational properties of LiOH and NaOH: an ab initio study. *Chemical Physics Letters*, Vol. 387, pp.453-459.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, Vol.77, pp. 3865.
- Siidra, O. I., Britvin, S. N., Krivovichev, S. V., & Depmeier, W. (2010). Polytypism of Layered Alkaline Hydroxides : Crystal Structure of TlOH. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Vol.636, pp. 595-599.
- Tannoudji, C. C., Diu, B., & Laloë, F. (1997). Mécanique quantique. *Hermann*.
- VASP. Vienna Ab-initio Simulation Package. www.vasp.at.

CHAPITRE VII : SYNTHÈSE & CONCLUSION

VII.1. Discussion

VII.1.1. Modélisation feux de sodium en spray NATRAC

L'objectif de la modélisation est d'obtenir la quantité d'aérosols produite lors d'un feu de sodium pulvérisé. Cette quantité a été reproduite très précisément grâce aux expériences FAUNA.

Cependant, lors d'un AG sur un RNR-Na, tous les paramètres ne sont pas connus, notamment la distance et donc le temps de libre parcours des gouttes de sodium. Ce paramètre ne peut pas être connu et il est fort probable qu'il ne puisse pas être mesuré expérimentalement. Mais celui-ci influence très fortement le taux de production des aérosols par rapport à la quantité de sodium pulvérisée. Dans les calculs réalisés, la hauteur prise par défaut est de 30 m, hauteur crédible de l'enceinte de confinement. Une goutte va parcourir une distance bien inférieure du fait du positionnement des chemins potentiels de fuite et à cause de chocs avec les nombreux obstacles (générateur de vapeur, mur de compartiments...). Cette distance prise pour les calculs est donc conservatrice, libérant un maximum d'aérosols et de chaleur. Pour la partie du sodium resté sous forme de gouttes et susceptible de s'accumuler en nappes, une modélisation spécifique des feux en nappes doit ensuite être utilisée.

La distribution en taille des gouttes de sodium est également un paramètre non accessible mais le diamètre choisi de 3 mm est cohérent avec les constatations expérimentales. Prendre un diamètre plus petit n'est pas conservatif car les fines gouttes de sodium s'oxyderaient complètement sans atteindre la température de vaporisation du sodium nécessaire pour le faire sortir sous forme vapeur à travers la croûte oxydée, entrer en combustion et produire des aérosols.

Durant la réalisation de la modélisation, un manque de données dans la littérature sur la proportion d'oxyde/péroxyde créée lors d'un feu de sodium a été. Cette proportion dépend du taux d'oxygène dans l'atmosphère. Cependant, aucune loi n'a été publiée pour connaître cette proportion oxyde/péroxyde en fonction du taux d'oxygène.

Comme classiquement en sûreté nucléaire, il est difficile de reproduire expérimentalement ce que seraient les conditions d'un AG. Donc les choix de certains paramètres difficiles à déterminer sont faits de manière conservatrice sur la base de la compréhension de la problématique.

VII.1.2. Étude expérimentale ESSTIA

L'étude expérimentale ESSTIA a pour but de mesurer les vitesses de diffusion et donc les coefficients de diffusion durant les transformations physico-chimiques des aérosols issus de la combustion du sodium.

Ces mesures ont été réalisées avec une bonne précision à l'aide d'aérosols de peroxyde de sodium ayant un diamètre inférieur ou égal à 1 μm , obtenu par broyage. Dans la morphologie des particules générées réside la principale incertitude de l'expérience. Ces aérosols sont-ils représentatifs d'aérosols issus de la combustion d'un feu de sodium pulvérisé ?

Les images réalisées avec le TEM et le MEB nous laisseraient penser que les aérosols doivent être assez semblables aux vrais aérosols mais peut-être plus denses que les vrais, ce qui augmenterait la vitesse de réaction et donc les coefficients de diffusion. L'utilisation de ces aérosols est donc conservatrice pour notre problématique (maximisation des temps et des distances de transformation en bicarbonate par exemple). Néanmoins une confirmation avec une expérience similaire à celle réalisée, avec des aérosols de peroxyde issus d'un feu de sodium serait très intéressante à réaliser en complément de ce travail de thèse.

On aurait voulu investiguer davantage sur différents paramètres comme l'influence de la température, mais le système chauffant la pastille l'a déformée également, ce qui ne permet pas de retenir ces données expérimentales. Un système chauffant l'intégralité de la BG aurait peut-être fonctionné mais ce système aurait été très lourd à mettre en œuvre car pour mesurer l'effet de température (en racine carré dans le modèle de Cooper) il faut monter à des températures élevées ce qui aurait nécessité une installation différente de celle développée dans cette thèse.

De manière générale, il serait peut-être nécessaire d'optimiser le système de fermeture du réceptacle afin de garantir son étanchéité. On pourrait, à la marge, obtenir des résultats plus fiables bien que la reproductibilité ait été démontrée. Mais cela augmenterait la fiabilité de l'expérience en elle-même, permettant ainsi de ne pas annuler de nombreux essais à cause de problèmes mécaniques du réceptacle liés à la pression et dépression durant sa manipulation (étanchéité trop forte avec effet ventouse et impossibilité d'ouvrir le réceptacle).

VII.1.3. Modélisation aérosols STARK

L'objectif de la modélisation est de connaître l'évolution des aérosols de sodium en fonction du temps et l'atmosphère en présence, confinée ou non.

La modélisation repose sur le modèle de Cooper, seul modèle présent dans la littérature. Les paramètres de ce modèle étaient théoriques et les résultats de l'expérience ESSTIA ont permis de mesurer et de déterminer plus précisément ces paramètres. Le diamètre primordial a été mesuré grâce au traitement d'images TEM. On observe clairement sur les images d'aérosols de bicarbonate de sodium des structures très fines, supposées caractéristiques du diamètre

primordial. Nous ne sommes pas certains que cette mesure soit représentative de toutes les espèces de cristaux possibles durant les transformations des aérosols. Il aurait fallu réaliser des clichés d'aérosols de peroxyde, hydroxyde et carbonate. Nous n'avons pas réalisé ces images à cause du dispositif nécessaire pour transporter les échantillons sous un gaz inerte jusqu'au TEM. Mais cela est envisageable dans le futur, pour la thèse qui va suivre.

De plus, on considère que ce diamètre primordial est proche de la réalité pour l'ensemble des aérosols. Un paramètre n'a pas été mesuré, la tortuosité. Ce paramètre est déterminé par confrontation entre le modèle et l'expérience afin que le modèle reproduise au mieux les essais expérimentaux. La valeur de tortuosité obtenue est très élevée mais, ayant un diamètre primordial très faible, cette valeur n'est pas incohérente. Il existe un lien entre le diamètre primordial et la tortuosité.

Compte tenu des incertitudes restantes (manque de données dans la littérature et paramètres difficiles à caractériser expérimentalement), les modèles doivent être considérés comme permettant de reproduire de manière satisfaisante les résultats expérimentaux.

VII.1.4. Interactions aérosols de sodium et produits de fission

Les travaux réalisés ont permis la réalisation de calculs de DFT concernant les deux formes cristallines de l'hydroxyde de sodium. Les résultats montrent une bonne cohérence avec la littérature (données majoritairement issues d'expériences).

À la suite de cela, des calculs concernant la stabilité des deux formes cristallines de l'hydroxyde de sodium ont été menés. Les calculs ont montré que les surfaces les plus stables des deux formes sont les surfaces en feuillet complet avec des hydrogènes à la surface conformément à ce qui était prévisible.

Ensuite, une série de calculs a été menée afin d'étudier la stabilité de l'eau, de l'iode (I_2) et de l'iode sur une surface hydratée. Les calculs nous ont permis d'obtenir des résultats concernant les conditions de température et de pression pour l'absorption des molécules citées. Pour se rassurer sur les niveaux d'approximation choisis et donc sur la précision des calculs réalisés, il faudra néanmoins trouver des situations analogues pour lesquelles des données expérimentales existent.

Trois réactions chimiques à la surface ont été étudiées permettant de définir le sens de l'interaction chimique. Mais bien plus de réactions sont possibles. Il est donc nécessaire de continuer le travail commencé lors de cette thèse.

VII.2. Conclusion

Les objectifs de cette thèse étaient les suivants :

- modéliser les feux de sodium en spray pour connaître la fraction de sodium transformée en aérosols,
- modéliser les transformations physico-chimiques des aérosols de sodium en milieu confiné afin de connaître la spéciation chimique (et, accessoirement, évaluer à quelle vitesse ce vieillissement des aérosols les rendraient moins toxiques en cas de relâchement en milieu ouvert) et évaluer les surfaces de contact de ces aérosols avec les PF,
- étudier les interactions entre aérosols et PF (hydroxyde et iode) pour contribuer à prévoir les rejets de radioéléments à l'environnement.

Une modélisation des feux de sodium en spray (NATRAC) a été réalisée en se basant sur la modélisation de Tsai (Tsai, 1979) et l'ensemble des nombreuses informations disponibles dans la littérature. NATRAC a été validée avec les expériences AI LTV et FAUNA. On a conclu grâce à cette modélisation qu'environ 60 % du sodium pulvérisé dans l'enceinte de confinement est transformé sous forme d'aérosols d'oxyde/peroxyde de sodium.

Une modélisation des transformations physico-chimiques des aérosols de sodium STARK a été réalisée en ayant pour base le modèle de Cooper (Cooper, 1980), seul modèle présent dans la littérature mais modèle non validé et ne pouvant pas être validé avec les expériences réalisées dans le passé.

Suite à un manque de données pour valider le modèle simulant les transformations physico-chimiques des aérosols de sodium, il a été décidé de réaliser une étude expérimentale afin de combler ces lacunes, l'étude expérimentale ESSTIA. Cette étude consiste à fabriquer une pastille de peroxyde de sodium dans une BG inerte et de la faire réagir dans une autre BG avec une atmosphère contrôlée. On mesure l'évolution des consommations et productions des espèces CO_2 , H_2O et O_2 durant cette réaction. Le coefficient de diffusion de CO_2 de ces espèces au sein des pastilles a pu être déterminé grâce à la modélisation STARK. Les valeurs expérimentales proposées sont de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à comparer à celles issues du modèle de Cooper étaient de l'ordre de $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La détermination de cette valeur est très importante car la diffusion des gaz dans les couches des particules sera le processus limitant la transformation des aérosols d'oxyde en carbonates. En parallèle, des études TEM et MEB ont été réalisées pour mieux connaître la structure des échantillons utilisés.

L'imagerie TEM nous a permis de déterminer un paramètre capital du modèle de Cooper, le diamètre primordial et ainsi de proposer une variante du modèle de Cooper, dont les paramètres ont été modifiés, reproduisant les résultats des essais de l'étude ESSTIA. Confiant dans ces nouvelles valeurs des paramètres du modèle, nous avons pu modéliser à l'aide de STARK les transformations des aérosols de sodium et connaître leurs compositions à la suite d'un AG dans une enceinte de confinement ou relâchés dans l'atmosphère.

$$D_K^* = \frac{194 e^2 d'}{6 \tau (1 - e)} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

Eq. 27

D_K^* : Coefficient de diffusion dans la couche ($m^2.s^{-1}$)

e : Fraction de porosité

τ : Tortuosité (13)

T : Température (K)

M : Masse molaire du gaz ($g.mol^{-1}$)

d' : Diamètre primaire des aérosols (m) (3,62 nm)

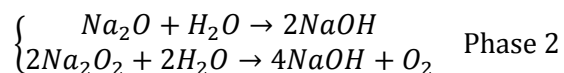
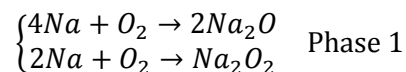
L'étude de chimie quantique réalisée nous a permis d'avoir les premières réponses à nos questions concernant les réactions entre iode et hydroxyde de sodium, une réaction qui pourrait s'avérer critique pour l'évaluation du terme source. Toutefois, un travail très important reste à réaliser pour modéliser les interactions entre PF et les aérosols de sodium.

Enfin, les recherches réalisées ont permis de clarifier des étapes importantes de l'évolution du terme source suite à un rejet de sodium dans l'enceinte de confinement d'un RNR-Na. Avant ces recherches, toute analyse de la production d'aérosols de combustion et du vieillissement de ces aérosols très toxiques était entachée d'incertitudes majeures ; désormais ce genre d'analyse peut être réalisé avec un niveau de confiance bien plus élevé. Par la suite, l'étude plus complète d'interactions entre PF majeurs et les aérosols dans le confinement, peut être abordée sur la base solide des présents travaux.

VII.3. Perspectives

VII.3.1. Modélisation NATRAC

Afin de connaître la proportion d'oxyde/peroxyde lors d'un feu de sodium en fonction du taux d'oxygène, une expérience pourrait être réalisée. Il faudra faire brûler du sodium en BG (atmosphère azote/oxygène), ce qui consommera de l'oxygène, qui devra être remplacé par compensation de la pression afin de toujours maintenir la même concentration en oxygène dans la BG (Phase1). Une fois le sodium totalement transformé en oxyde ou en peroxyde, la BG devra être inertée par de l'azote. Il suffira ensuite d'injecter de la vapeur d'eau pour transformer l'oxyde et le peroxyde en hydroxyde (Phase2). Durant la transformation du peroxyde en hydroxyde, une certaine quantité d'oxygène sera produite et il faudra mesurer cette quantité pour remonter aux quantités d'oxyde et de peroxyde produites par le sodium durant la première phase de l'expérience pour une certaine concentration en oxygène.



Cette expérience permettrait d'amener une réponse définitive à cette question et de plus cela permettrait d'obtenir des aérosols d'oxyde et/ou de peroxyde utilisables pour faire des expériences avec ESSTIA avec de vrais aérosols issus de la combustion du sodium.

VII.3.2. Expérience ESSTIA

Des expériences ESSTIA, telles que réalisées durant la thèse, pourraient être réalisées avec des vrais aérosols issus de l'expérience du paragraphe précédent (ayant pour objectif de définir la proportion oxyde/péroxyde dans un feu). Ces résultats permettraient de valider définitivement la modélisation STARK.

Dans un premier temps, des améliorations du réceptacle peuvent être réalisées. La précision des résultats sera meilleure mais ne changera pas fondamentalement ceux-ci. La robustesse du protocole expérimental sera par contre nettement améliorée.

De plus, étant donné les résultats incomplets des calculs DFT sur la proportion des surfaces des cristaux d'hydroxyde pouvant être en contact avec des PF, il serait très intéressant de réaliser une expérience mesurant les interactions entre les aérosols et le PF et plus précisément des aérosols d'hydroxyde de sodium et de l'iode. Dans cette optique, il faudrait trouver un moyen de ne pas contaminer la BG en iode (physi- et chimisorption de celui-ci sur des surfaces surtout métalliques) ou de pouvoir la nettoyer facilement afin de pouvoir multiplier les essais.

Afin d'enlever toute incertitude sur les paramètres du modèle, il est envisageable de réaliser une expérience en utilisant, non pas une pastille, mais les aérosols pulvérisés dans la BG. Bien que l'expérience ESSTIA n'ait pas été réalisée pour cela, le dispositif peut être modifié pour répondre à cette nouvelle étude. En premier lieu, les sondes doivent être placées à l'extérieur de la BG et reliées à la BG. Des filtres doivent être placés à chaque sortie afin de ne pas endommager les sondes (peroxyde, hydroxyde : corrosif) et afin de ne pas libérer des aérosols dans le laboratoire. Cependant de nombreux points sont à développer comme la manière de pulvériser les aérosols, de les compter et de connaître leur distribution. Le nettoyage de la BG ainsi que le temps nécessaire à ce nettoyage seraient des problèmes insurmontables, donc prévenir toute contamination semblerait être une piste plus réaliste.

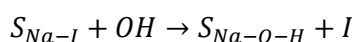
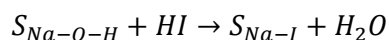
VII.3.3. Modélisation STARK

Afin d'être certain de la valeur du diamètre primordial, il serait important de réaliser des images TEM de la surface d'aérosols de peroxyde, d'hydroxyde et de carbonate de sodium. La création de ces aérosols dans les BG ne devrait pas poser de problème. Mais le transport des aérosols de la BG au TEM est plus délicat. Il faut une boîte complètement étanche sinon les aérosols pourraient réagir très rapidement et se transformer en bicarbonate. Cette boîte doit être ensuite manipulable pour pouvoir réaliser un échantillon insérable dans le TEM au moyen d'une autre BG couplée au sas d'introduction des échantillons dans le TEM sans contamination, par l'atmosphère ambiante.

VII.3.4. Interactions aérosols de sodium et produits de fission

Afin de valider les résultats obtenus par DFT concernant les interactions entre hydroxyde de sodium et iode, une étude expérimentale est nécessaire. Celle-ci pourrait notamment déterminer les températures et pressions partielles de désorption de l'iode sur des aérosols d'hydroxyde de sodium. Les BG peuvent servir pour préparer un réacteur avec des aérosols de sodium. Il faudrait ensuite produire (à l'extérieur de la BG) et introduire de l'iode dans le réacteur afin de mesurer la quantité d'iode ayant été captée par les aérosols d'hydroxyde, de carbonate ou de bicarbonates.

Concernant les calculs DFT, parmi les trois réactions étudiées (cf. VI.4), on observe que les deux réactions suivantes peuvent être liées. Une fois l'ensemble des réactions identifiées, il faudra étudier l'équilibre phase gaz du système dans l'enceinte de confinement d'un RNR en situation accidentelle afin de déterminer la nature des surfaces des aérosols et les PF susceptibles de s'y accrocher.



Le travail mené ici ne traite que de l'iode. L'ensemble des réactions avec les autres PF (Césium, Strontium, Ruthénium, Tellure) devra être également traité avec l'ensemble des surfaces des aérosols (carbonate et bicarbonate).

Le travail commencé lors de cette thèse sur les interactions entre aérosols de sodium et produits de fission est donc loin d'être terminé ...

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adamo, C., Scuseria, G. E., & Barone, V. (1999). Accurate excitation energies from time-dependent density functional theory: Assessing the PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, Vol.111, pp. 2889.
- Amm, D. T., Segel, S. L., Bastow, T. J., & Jeffrey, K. R. (1986). Deuterium and Sodium Quadrupole Interactions in Sodium Hydroxide. II The monoclinic phase *J. Chem. Phys.*, Vol. 84 (1).
- Barbe, M. (1985). Contribution à l'étude de l'aérosol Nucléaire : Recherche du Facteur de Forme dynamique de l'aérosol de Particules primaires d'oxyde de Sodium. *Rapport CEA-R-5316*.
- Baskaran, R., et al. (2006). Real Time Measurement of Aerosols Size Distribution using MASTERSIZER. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, Vol. 44, pp. 576-580.
- Casselmann, C., & Soucille, M. (2009). Les risques liés au sodium dans un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium : Etat des lieux des logiciels et des connaissances acquises par les programmes expérimentaux. *Rapport technique, IRSN/DPAM/SEMIC/2009-0113*.
- Charpenel, J., Cherdrón, W., & Malamas, M. (1982). Programme de calcul PULSAR Descriptif informatique – EF.22.11.R/81.03 – 15/03/1982.
- Cherdrón, W., Charpenel, J. (1985). Thermodynamic Consequences of Sodium Spray Fires in Closed Containments, Part1 – Experiments. *KfK 3829*.
- Cherdrón, W., & Charpenel, J. (1985). Thermodynamic Consequences of Sodium Spray Fires in Closed Containments, Part1 – Experiments. *KfK 3829*.
- Cherdrón, W., Jordan, S., & Lindner, W. (1984). Sodium fire particles—chemical transformation and properties. *Liquid metal engineering and technology. SNES, London*.
- Chirac, J. (2006). *France, Loi n°2006-739 du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs*.
- Chronos, A., Desai, K., Redfern, S. E., Zacate, M. O., & Grimes, R. W. (2006). New Atomic Scale Simulation Models for Hydroxides and Oxyhydroxides. *J. Mater Sci*, Vol.41, pp. 675-687.
- Clough, W. S., & Garland, J. A. (1971). The Behaviour in the Atmosphere of the Aerosol from a Sodium Fire. *Journal of Nuclear Energy*, Vol.25, pp. 425 – 435.
- Cooper, D. W. (1980). Prediction of the Rates of Chemical Transformation of Sodium Fire Aerosols. *US NRC, report NUREG/CR-1724*.
- Delenclos, S. (2012). Cours sur l'énergie éolienne. [Présentation].
- Duffa, C. (2001). Répartition du plutonium et de l'américium dans l'environnement terrestre de la basse vallée du Rhône. *Thèse*.
- Dufour, P. La conception des Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au Sodium. [présentation].
- Ettinger, H. J., Moss, W. D., & Busey, H. (1966). Characteristics of the Aerosol Produced from Burning Sodium and Plutonium. *LA-3491 UC-41, HEALTH AND SAFETY TID-4500*.
- Fermadjian, J. (1979). Comportement des Aérosols Sodés dans une Enceinte Confinée. *Rapport CEA-R-5001*.
- Fink, J. K., & Leibowitz, L. (1995). Thermodynamic and Transport Properties of Sodium Liquid and Vapor. *Argonne National Laboratory, ANL/RE-95/2, Illinois*.
- Fuchs, N., & Sutugin, A. (1970). High-dispersed aerosols. *Ann Arbor Science Publishers*.
- Gen IV. (2001). Generation IV International Forum. *www.gen-4.org*.
- Gilardi, T., Chassery, A., Baskaran, R., Subramanian, V., Latgé, C., & C., P. (2013). Modeling of the chemical behavior of sodium fire aerosols during atmospheric dispersion. [présentation]. *IAEA FR13 Conference - Paris*
- Godsave, G. A. E. (1953). Studies of the combustion of drops in a fuel spray - The burning of a single drops on fuel. *Proc. Combust. Inst.*, Vol.4, pp. 818.

- Graziano, G., Klimes, J., Fernandez-Alonso, F., & Michaelides, A. (2012). Improved description of soft layered materials with van der Waals density functional theory. *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 24.
- Hafner, J. (2008). Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *Comput.Chem.*, Vol.29, pp. 2044.
- Hartree, R. (1928). Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. *Camb. Phil. Soc.*, Vol.24, pp. 89.
- Hilliard, R. K., McCormack, J. D., Hassberger, J. A., & Muhlestein, L. D. (1977). PRELIMINARY RESULTS OF CSTF - AEROSOL BEHAVIOR TEST, AB-1. For Presentation At The Aerosol Release and Transport Review Meeting, Silver Springs, Maryland.
- Ho, C. K., & Webb, S. W. (2010). Theory and Applications of Transport in Porous Media. *Springer*, Vol.20.
- Hofmann, C., Jordan, S., & Lindner, W. (1979). Chemical Reactions of Sodium Fire Aerosols in the Free Atmosphere. *J. Aerosol Sci.*, Vol.10(No.2), pp. 191-192.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, Vol.864, pp. 136.
- IAEA. (2001). Sustainable development and nuclear power. *Vienna: International Atomic Energy Agency*.
- IEA. (2006). World Energy Outlook. *International Energy Agency*, www.worldenergyoutlook.org.
- IN2P3. Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules. www.in2p3.fr.
- IRSN. (2012). Panorama des filières de réacteurs de génération IV : appréciations en matière de sûreté et de radioprotection. *Rapport IRSN/DG/2012-00002*.
- Jordan, S., & Cherdrone, W. (1988). Sodium Aerosols Behaviour in Liquid-Metal Fast Breeder Reactor Containments. *Nuclear Technology*, Vol.81, pp. 183-192.
- Kawabe, R., Suzuoki, A., & Minato, A. (1982). A Study on Sodium Spray Combustion. *Nuclear Engineering and Design*, Vol.75, pp. 49-56.
- Klimes, J., Bowler, D. R., & Michaelides, A. (2010). Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol.22, 022201.
- Koontz, R. L., Hubner, R. S., & Greenfield, M. A. (1969). The Effect of Aerosol Agglomeration on the Reduction of the Radiological Source Term for the LMFBR Design Basis Accident. *Atomics International North American Rockwell*.
- Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.*, Vol.6, pp. 15.
- Kresse, G., & Hafner, J. (1993). Ab-initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, Vol.47, pp. 558.
- Kresse, G., & Joubert, J. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, Vol.59, 1758.
- Labracherie, W., & Le Saux, W. (1998). PULSAR 2.2 – Notice d'utilisation. *IRSN, DRS/SESHP EF.21.11.R/97.193 – 10/06/1998*.
- Lapuate, A. (2003). Facteur de mise en suspension : sodium contaminé, Rapport Interne Terme Source. *IRSN*.
- Le Saux, W. (1999a). Notice de présentation du code PULSAR 2.1 – DRS/SESHP EF.21.11R/97.192 – 18/02/1999.
- Le Saux, W. (1999b). Notice de qualification du code PULSAR 2.1. *DRS/SESHP EF.21.11.R/97.191 – 18/02/1999*.
- Lo Pinto, P., & Carlucci, B. (2010). Spécificité du RNR à sodium, Evolution de la démarche de sûreté et Impact sur la conception. [présentation].

- Makino, A., & Fukada, H. (2005). Combustion Behaviour of a Falling Sodium Droplet: Burning Rate-Constant and Drag Coefficient, Heat Transfer. *Asian Research, Vol.34(7)*, pp. 481-495.
- Mathé, E. (2011). Modélisation du Terme Source d'un Accident Grave de Réacteur Rapide Refroidi au Sodium. *IRSN, DPAM-SEMIC-2011-279*.
- Mathé, E., & Kissane, M. P. (2012). Modélisation de la Production d'Aérosols par la Combustion de Sodium. *CFA, CFA 2012*.
- Mathé, E., Kissane, M. P., & Petitprez, D. (2013). Modélisation de la Transformation Physico-chimique des Aérosols de Sodium. [Présentation]. *CFA 2013*.
- Mélis, S., & Querre, P. (2009). Modèles physiques du code SYLVIA V1.4. *IRSN, DPAM/SEMIC 2009-440*.
- Mérawa, M., Labeguerie, P., Ugliengo, P., Doll, K., & Dovesi, R. (2004). The structural electronic and vibrational properties of LiOH and NaOH: an ab initio study. *Chemical Physics Letters, Vol. 387*, pp.453-459.
- Merrison, J. (2013). Electrification and wind driven dust. [présentation]. *IRSN*.
- Morewitz, H. A., et al. (1977). Experiments on Sodium Fires and their Aerosols. *Nuclear Engineering and Design, Vol.42*, pp. 1-186.
- Murata, M., et al. (1989). User's Manual for CONTAIN I.I: A Computer Code for Severe Nuclear Reactor Accident Containment Analysis. *Sandia National Laboratories, NUREG/CR-5026, SAND87-2309*.
- Murata, M., et al. (1993). CONTAIN LMR/1B-Mod.1, A Computer Code for Containment Analysis of Accidents in Liquid Metal Cooled Nuclear Reactors. *SANDIA National Laboratories, SAND91-149*.
- Newman, R. N. (1983). The Ignition and Burning Behaviour of Sodium Metal in Air. *Progress in Nuclear Energy, Vol.12(No.2)*, pp. 119-147.
- Okano, Y., & Yamaguchi, A. (2009). Theoretical Adiabatic Temperature and Chemical Composition of Sodium Combustion Flame. *Nuclear Technology, Vol. 144*, pp. 388-399.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett., Vol.77*, pp. 3865.
- Plumecocq, W., & Layly, V. D. (2007). Emergency spray modelling in the ASTEC code Description and qualification. *Séminaire DPAM*.
- Ramsdale, S. A. (1989). The Chemical Conversion and Dispersion of Toxic Sodium Fire Aerosols in the Atmosphere. *J. Aerosol Sci., Vol.20(No.8)*, pp. 1401-1404.
- Scholtyssek, W., & Murata, K. K. (1993). Sodium spray and jet fire model development within the CONTAIN-LMR code. *Proceedings of the International topical meeting on the safety of advanced reactors, Pittsburgh, PA (United States)(CONF-940402—9)*.
- Shire, P. R. (1977). Spray Code User's Report. *Hanford Engineering Development Laboratory, HEDL-TME 76-94 UC 79, a,i,p*.
- Siidra, O. I., Britvin, S. N., Krivovichev, S. V., & Depmeier, W. (2010). Polytypism of Layered Alkaline Hydroxides : Crystal Structure of TIOH. *Z. Anorg. Allg. Chem., Vol.636*, pp. 595-599.
- Subramanian, V., & Baskaran, R. (2007). Initial Size Distribution of Sodium Combustion Aerosol. *Nuclear Technology, Vol.160*, pp. 308-313.
- Subramanian, V., Sahoo, P., Malathi, N., Ananthanarayanan, R., Baskaran, R., & Saha, B. (2009). Studies on Chemical Speciation of Sodium Aerosols Produced in Sodium Fire. *Nuclear Technology, Vol.165*, pp. 257-269.
- Tannoudji, C. C., Diu, B., & Laloë, F. (1997). Mécanique quantique. *Hermann*.
- Tara, J. O., Radel, R. F., Nowlen, S. P., Blanchat, T. K., & Hewson, J. C. (2007). Metal Fire Implications for Advanced Reactors, Part 1: Literature Review. *SANDIA Report*.

- Tsai, S. S. (1979). The NACOM Code for Analysis of Postulated Sodium Spray Fires in LMFBRs. *Engineering and Advanced Reactor Safety Division Department of Nuclear Energy Brookhaven National Laboratory Upton, NUREG/CR-1405*(New York).
- VASP. Vienna Ab-initio Simulation Package. www.vasp.at.
- WENRA. (2008). WENRA statement on safety objectives for new power plants. *WENRA Reactor Harmonization Group, document faisant suite au rapport "Safety objectives for new power reactor*.

ANNEXES

I. CHAPITRE III :

i) Propriétés physiques

Azote :

Chaleur spécifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) (Tsai, 1979) :

$$C_p = 969,0144 + 1,929.10^{-1}.T$$

Viscosité dynamique ($kg.m^{-1}.s^{-1}$) (Tsai, 1979) :

$$\mu = 4,2.10^{-7}.T^{0,66}$$

Conductivité thermique ($J.m^{-1}.s^{-1}.K^{-1}$) (Tsai, 1979) :

$$\lambda = 439,32.10^{-6}.T^{0,71852}$$

Transfert de masse :

Produit du coefficient de diffusion massique et de la concentration molaire ($g.m^{-1}.s^{-1}$) (Tsai, 1979) :

$$D_m C_m = 2,25.10^{-5}.T^{0,645}$$

Sodium :

Température de fusion : 370,95 K

Température d'ébullition : 1154,7 \pm 1.3 K

Masse volumique de la goutte de sodium liquide ($kg.m^{-3}$) (Tsai, 1979) :

$$\rho_g = 0,949 - 2,23.10^{-1}(T - 273) - 1,75.10^{-5}(T - 273)^2$$

Masse volumique de la goutte de sodium liquide ($kg.m^{-3}$) (Fink & Leibowitz, 1995) :

$$\rho_g = 219 + 275,32 \left(1 - \frac{T}{2503,7}\right) + 511,58 \left(1 - \frac{T}{2503,7}\right)^{0,5}$$

Chaleur spécifique du sodium liquide ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) (Tsai, 1979) :

$$C_{psl} = 1436,116 - 5,802 \cdot 10^{-1}(T - 273) - 7,322 \cdot 10^{-4}(T - 273)^2$$

Chaleur spécifique du sodium liquide ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) (Fink & Leibowitz, 1995) :

$$C_{psl} = 1000 C_{ps} \frac{\beta_S}{\beta_T}$$

$$C_{ps} = 1,6582 - 8,4790 \cdot 10^{-4} T + 4,4541 \cdot 10^{-7} T^2 - 2992,6 T^{-2}$$

$$\beta_S = 1,717 \cdot 10^{-4} \left[\frac{1 + \frac{\theta}{3,2682}}{1 - \theta} \right]$$

$$\theta = \left(\frac{T - 371}{2503,7 - 371} \right)$$

$$\beta_T = \left[\frac{\beta_S C_\sigma + \frac{T}{\rho_g} \alpha_\sigma (\alpha_\sigma + \beta_S \gamma_\sigma)}{C_\sigma - \frac{T}{\rho_g} \gamma_\sigma (\alpha_\sigma + \beta_S \gamma_\sigma)} \right]$$

$$\gamma_\sigma = \left(\frac{12633,7}{T^2} - \frac{0,4672}{T} \right) \exp \left(11,9463 - \frac{12633,7}{T} - 0,4672 \ln(T) \right)$$

$$\alpha_\sigma = - \left(\frac{1}{\rho_g} \right) \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial T} \right)$$

$$C_\sigma = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) - \left(\frac{\gamma_\sigma}{\rho_g} \right)$$

$$H(l, T) - H(s, 298,15)$$

$$= -365,77 + 1,6582 T - 4,2395 \cdot 10^{-4} T^2 + 1,4847 \cdot 10^{-7} T^3 + 2992,6 T^{-1}$$

La quantité de chaleur et le rapport stœchiométrique dépendent de la composition des produits de réaction. Quand la fraction de Na_2O_2 présente dans les produits de réaction, f , est connue, la fraction massique S du sodium réagissant avec l'oxygène pour former du Na_2O_2 est (Tsai, 1979) :

$$S = \frac{\frac{2 M_{Na} + M_O}{2 M_{Na}} f}{\frac{M_{Na} + M_O}{M_{Na}} - \frac{M_O}{2 M_{Na}} f}$$

$$S = \frac{1,3478 f}{1,6957 - 0,3479 f}$$

Quantité de chaleur mise en jeu lors de la combustion du sodium ($J.kg^{-1}$) (Tsai, 1979) :

$$\Delta h = 9,058. 10^6 (1 - S) + 1,046. 10^7 S$$

Rapport stœchiométrique (Tsai, 1979) :

$$i = \frac{M_O}{M_{Na}} S + \frac{M_O}{2 M_{Na}} (1 - S)$$

$$i = \frac{S}{1,4375} + \frac{1 - S}{2,875}$$

Conductivité thermique du sodium vapeur ($W.m^{-1}.K^{-1}$) (Tsai, 1979) :

$$\lambda_{sv} = 4,393. 10^{-4}. T^{0,71852}$$

Conductivité thermique du sodium vapeur ($W.m^{-1}.K^{-1}$) (Fink & Leibowitz, 1995) :

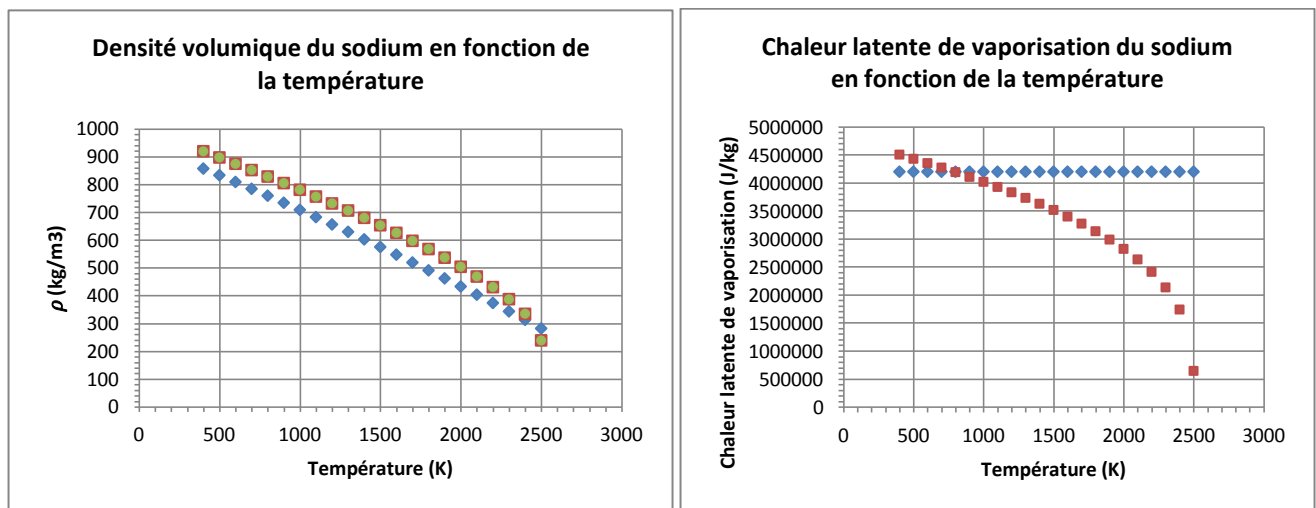
$$\lambda_{sv} = 124,67 - 0,11381 T + 5,5226. 10^{-5} T^2 - 1,1842. 10^{-8} T^3$$

Chaleur latente de vaporisation du sodium ($J.kg^{-1}$) (Tsai, 1979) :

$$l = 4204920$$

Chaleur latente de vaporisation du sodium ($J.kg^{-1}$) (Fink & Leibowitz, 1995) :

$$l = 393370 \left(1 - \frac{T}{2503,7}\right) + 4398600 \left(1 - \frac{T}{2503,7}\right)^{0,29302}$$



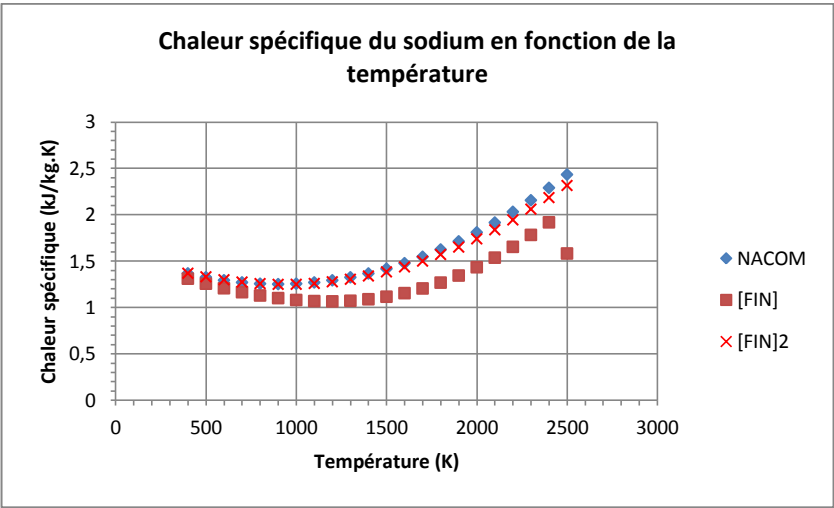
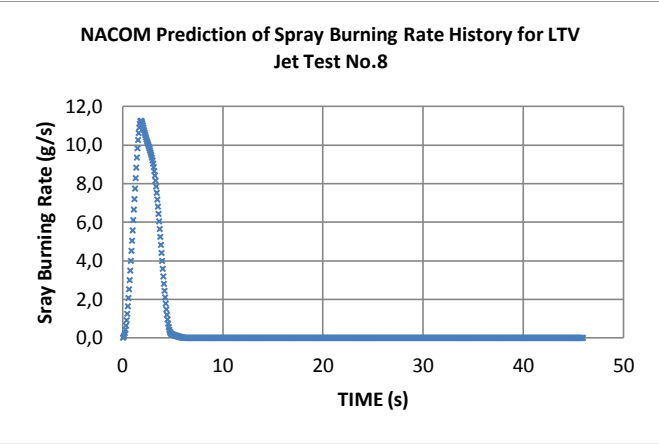
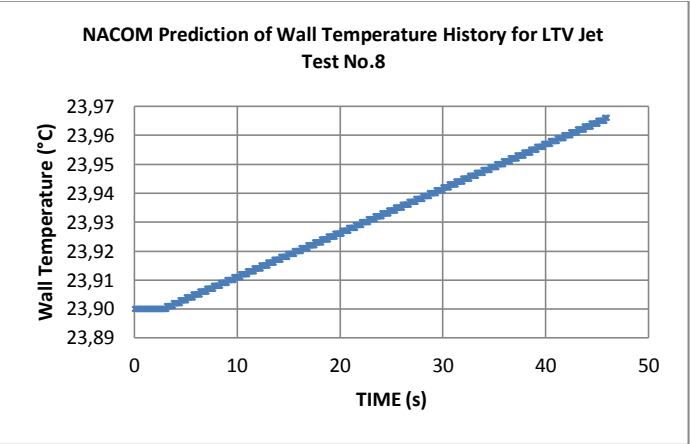
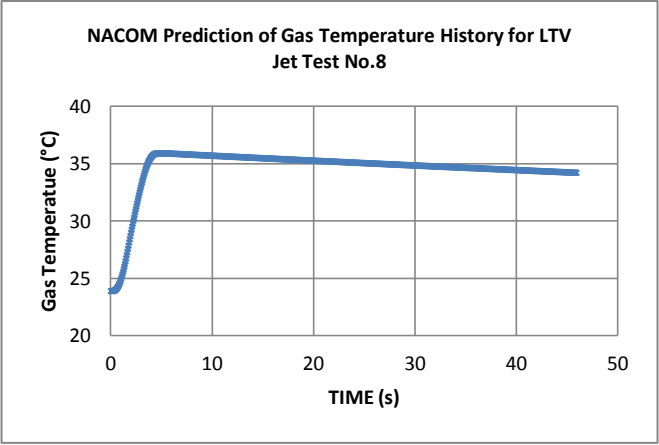
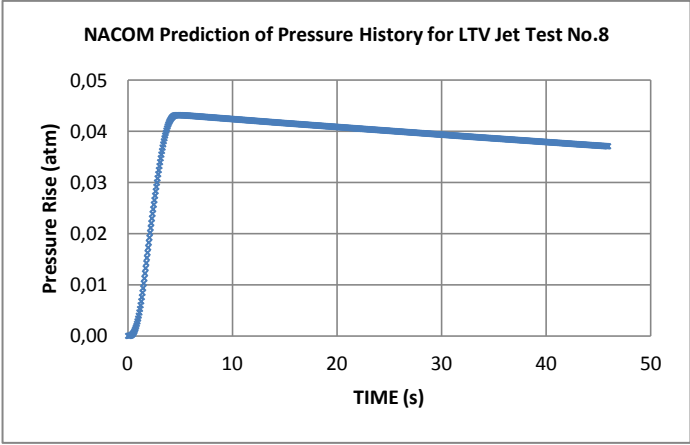


Figure 105 Confrontation des différentes équations des propriétés physiques (en vert : expérience)

ii) Résultats de l'expérience AI Jet Test No°8 obtenue avec NATRAC V1



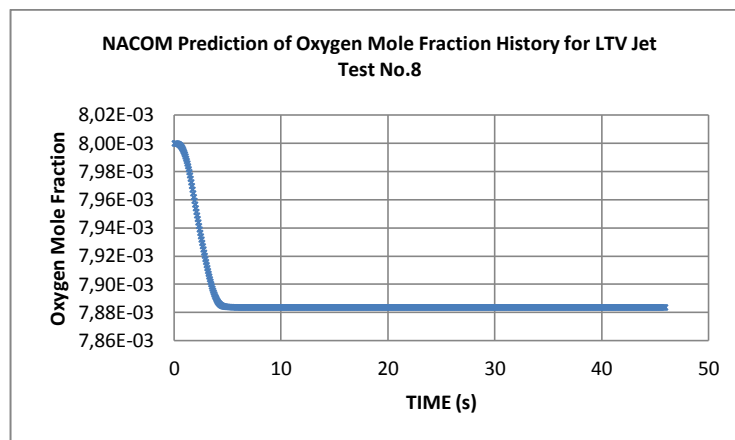


Figure 106 Résultats de NACOM/NATRAC V1 pour l'expérience LTV n°8 (Augmentation de pression, Températures du gaz et des murs, Taux de combustion du spray et Fraction molaire d'O₂)

Les résultats obtenus avec NATRAC sont égaux aux résultats de NACOM à la précision près des données fournis dans (Tsai, 1979).

iii) Calcul du coefficient de traînée

Différents modèles ont été utilisés pour calculer le coefficient de traînée dans différents codes de calcul. On étudie ici l'impact de celui-ci sur la vitesse de gouttes de différentes tailles.

Pour NACOM (Tsai, 1979) :

La valeur de C_D suit la loi suivante :

$$\left\{ \begin{array}{ll} Re < 0,1, & C_D = \frac{24}{Re} \\ 0,1 < Re < 6, & C_D = 2,6 + \frac{23,71}{Re} \\ 6 < Re < 500, & C_D = \frac{18,5}{Re^{0,6}} \\ Re > 500, & C_D = \frac{4}{9} \end{array} \right.$$

Pour PULSAR (Labracherie & Le Saux, 1998) :

La valeur de C_D suit la loi suivante :

$$\left\{ \begin{array}{lll} Re < 3, & C_D = \frac{24}{Re} & \text{Régime de Stokes} \\ 3 < Re < 905, & C_D = \frac{24}{Re} \left(1 + \frac{Re^{2/3}}{6} \right) & \text{Régime intermédiaire} \\ Re > 905, & C_D = 0,44 & \text{Écoulement potentiel} \end{array} \right.$$

Pour Makino et al. (Makino & Fukada, 2005) :

La valeur de C_D suit la loi suivante :

$$\left\{ \begin{array}{ll} Re < 0,1, & C_D = \frac{24}{Re} \\ 0,1 < Re < 500, & C_D = \left(\sqrt{\frac{24}{Re}} + 0,5407 \right)^2 \\ Re > 500, & C_D = 0,44 \end{array} \right.$$

Pour Rader (Rader and Marple, 1985)⁶ :

La valeur de C_D suit la loi suivante :

$$\left\{ \begin{array}{ll} Re < 5, & C_D = \frac{24}{Re} (1 + 0,0916 Re) \\ 5 < Re < 1000, & C_D = \frac{24}{Re} (1 + 0,0916 Re^{2/3}) \end{array} \right.$$

⁶ Rader and Marple, Effect of Ultra-Stokesian Drag and Particle Interception on Impact Characteristics, Aerosol Science and Technology 4, pp. 141-156, 1985

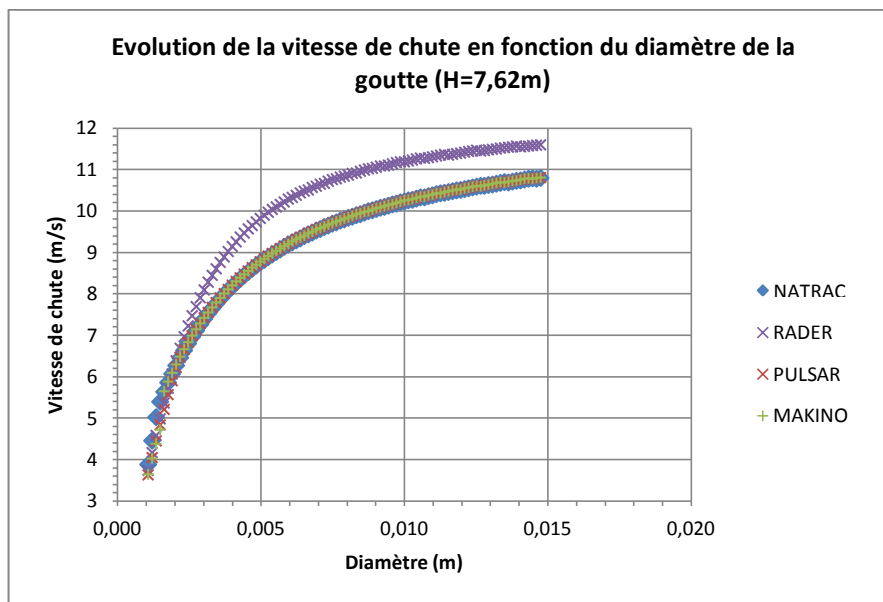


Figure 107 Évolution de la vitesse de chute en fonction du diamètre de la goutte pour différents modèles du calcul du coefficient de traînée

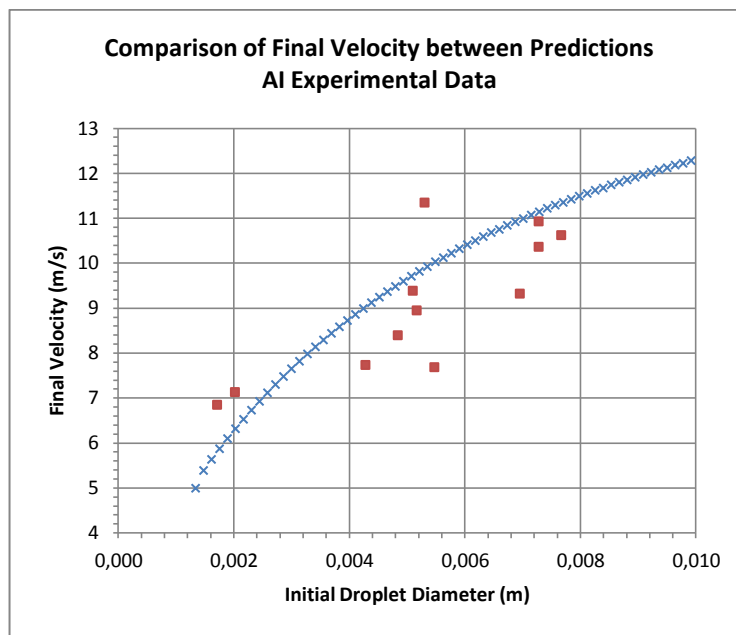


Figure 108 Comparaison entre les résultats de la modélisation NATRAC et les données expérimentales pour H=14,73m (bleu x : NATRAC, rouge □ : expérimental)

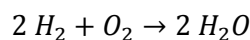
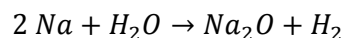
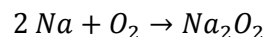
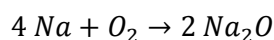
On observe Figure 108 que le calcul du coefficient de traînée de NACOM est très légèrement différent du calcul réalisé par le code PULSAR ou le code de Makino. La modification de celui-ci par

le modèle PULSAR a très peu d'influence sur les résultats. Le modèle de base NACOM est dans la norme des calculs de coefficient de traînée.

iv) Étude des atouts de la modélisation SPRAY2

La modélisation SPRAY2 a les mêmes objectifs que la modélisation NACOM. Elles ont été réalisées toutes les deux à la fin des années 70. La modélisation SPRAY a servi de base au code de calcul NABRAND pour sa partie feu pulvérisée. Il va donc être question des différences des deux codes dans la suite de cette partie (Shire, 1977).

La modélisation SPRAY2 prend en compte, en plus des réactions chimiques que possède NACOM, les réactions faisant intervenir l'eau et l'hydrogène :



La première différence majeure des deux modélisations est l'absence dans SPRAY2 de modèle d'oxydation des gouttes de sodium au contact avec l'air. La majeure partie des codes ne modélise pas l'oxydation (nous ne l'avons trouvée que dans NACOM). Le choix de modéliser uniquement la combustion est conservatif et le but de SPRAY2 est de déterminer la température et la surpression engendrée par un feu de sodium, donc ce choix n'est pas en contradiction avec les objectifs de SPRAY2. Mais, ce défaut a des conséquences sur la quantité d'aérosols produite, quantité primordiale à déterminer dans le cadre du travail du stage, avant la thèse présentée dans ce manuscrit. Le code SPRAY2 a donc un handicap de taille par rapport à NACOM, cependant comme on va le voir par la suite, il présente d'autres avantages susceptibles d'améliorer NATRAC.

Le code SPRAY2 utilise une distribution log normal pour le calcul des diamètres des gouttes de sodium. Le diamètre moyen des gouttes est toujours une donnée utilisateur, mais ce modèle de distribution logarithmique semble plus fiable que le modèle utilisé par NACOM, modèle réalisé à partir d'expériences et dépendant de constantes liées au matériel d'injection utilisé. La fonction de distribution est présentée ci-dessous :

$$f(d) = \frac{1}{\ln \sigma_G \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\left[\frac{(\ln d - \ln d_G)^2}{2 \ln^2 \sigma_G}\right]\right)$$

d : Diamètre de la goutte
 d_G : Diamètre géométrique moyen
 σ_G : Déviation géométrique standard

Le code SPRAY2 simule un spray de forme conique dont les dimensions sont inscrites par l'utilisateur. Il est difficile de savoir si ce modèle apporte réellement un avantage à la modélisation.

Un des avantages de SPRAY2 est la modélisation fine de la combustion des gouttes de sodium. Le programme prend en compte une zone de combustion, zone de flamme, où interagissent chimiquement le sodium et l'oxygène à une certaine distance de la goutte, contrairement à NACOM qui modélisait cette interaction à la surface de la goutte. Cette modélisation contribue à simuler plus précisément la physique du système.

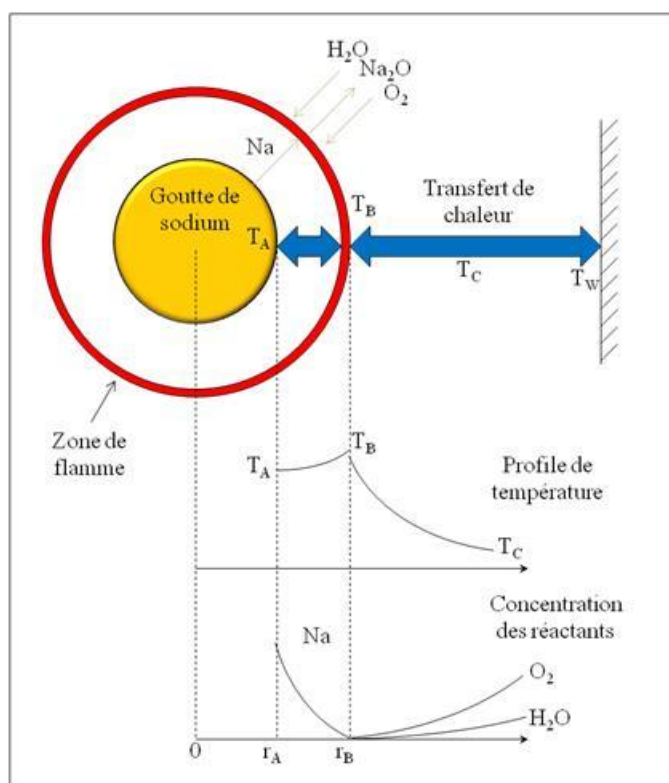


Figure 109 Schéma de la modélisation de la combustion d'une goutte de sodium de SPRAY2

Contrairement à NACOM, SPRAY2 prend en compte le rayonnement de feu de sodium. Le modèle de rayonnement prend en compte la zone de flamme et émet un rayonnement vers le gaz qui entoure la zone de flamme mais aussi vers la goutte de sodium. Un calcul SPRAY2, pour les expériences où la température est élevée, serait plus fin et plus juste que la modélisation NACOM

qui ne prenait en compte qu'une simple conduction/convection. La distance entre le centre de la goutte et la zone de flamme est calculée de la manière suivante :

$$r_B = r_A \left(1 + \frac{k_{Na} \ln \left(\frac{1}{1 - Y_{Na,A}} \right)}{\chi_O k_O \ln \left(\frac{1}{1 - Y_{O,c}} \right) + \chi_H k_H \ln \left(\frac{1}{1 - Y_{H,c}} \right)} \right)$$

$$\text{Avec } k_X = CD_X \frac{Sh}{d} \frac{1 - Y_{Na}}{Y_{Na}} \ln \left(\frac{Y_{Na}}{1 - Y_{Na}} \right)$$

r_B : Rayon de la zone de flamme

r_A : Rayon de la goutte de sodium

χ_O : Fraction molaire entre le sodium et l'oxygène

χ_H : Fraction molaire entre le sodium et l'hydrogène

Y : Concentration de l'espèce désignée

La prise en compte de la zone de flamme et du rayonnement induit un modèle de transfert de chaleur plus complexe que celui de NACOM, mais également beaucoup plus proche de la réalité. On peut observer ci-dessous le schéma du modèle de transfert entre une goutte de sodium, la zone de flamme, le gaz chauffé dans la zone de spray, le gaz de l'enceinte et les parois de l'enceinte. On note que tout comme dans le modèle de rayonnement réalisé dans NATRAC le rayonnement de la zone de flamme chauffe uniquement les parois et non le gaz. SPRAY2 utilise la même simplification en considérant que le gaz ne capte qu'une partie négligeable du rayonnement (partie infime très difficile à modéliser).

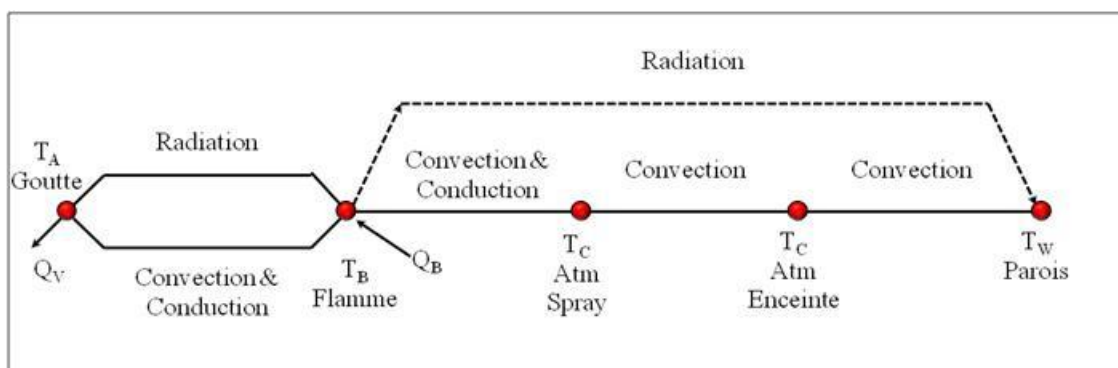


Figure 110 Modèle du transfert de chaleur de SPRAY2

La modélisation SPRAY2 prend en compte les mouvements de turbulence liés au gradient de température provenant du feu en spray. Il est difficile de percevoir l'importance et la pertinence de ce modèle uniquement avec la notice de la modélisation.

La modélisation n'ayant pas pu être codée en totalité en F95 et donc testée, il est difficile de percevoir les lacunes de SPRAY2, ainsi que l'importance réelle des améliorations citées ci-dessus. Cette étape est en cours de réalisation.

v) Comparaison des modélisations

Tableau 14 Comparaison des modélisations de feux de sodium pulvérisé

MODELES	NACOM	/10	NATRAC	/10	SPRAY2	/10	Utilité du modèle
Diamètre moyen	Donnée Utilisateur		Donnée Utilisateur - Koontz		Donnée Utilisateur		Nécessité d'un modèle mais non envisageable à l'heure actuelle
Distribution Gouttes	Tsai	5	Tsai	5	Log normale	8	Modèle déterminant
Oxydation	OUI	7	OUI	7	NON		Essentiel pour ne pas surestimer la quantité d'aérosols présents dans l'enceinte
Combustion	OUI	2	OUI	8	OUI		Essentiel
Flamme	NON		NON		OUI		Apporte une finesse à la modélisation, utilité à démontrer
Rayonnement	NON		OUI	4	OUI		Non négligeable pour les fuites de sodium importantes
Vitesse	OUI	8	OUI	8	OUI		Essentiel
Transfert chaleur	OUI	4	OUI	4	OUI		Essentiel pour connaître les températures et la pression des confinements
Turbulence	NON		NON		OUI		Complète la modélisation, utilité pour le transfert de chaleur certainement importante
Propriétés Physiques		3		8		3	A mettre à jour en permanence
Spray 3D	NON		NON		OUI		Utilité à démontrer
O	OUI	1	OUI	9	OUI		Essentiel
Na ₂ O ₂	OUI	1	OUI	5-9	OUI		Nécessaire pour connaître la nature des composées lors de la combustion, données expérimentales trop faibles pour valider un modèle
H ₂ O	NON		NON		OUI		Essentiel pour modéliser l'hydroxyde de sodium
CO ₂	NON		NON		NON		Essentiel pour modéliser les carbonates de sodium
2 Vol	NON		NON		OUI		Complète la modélisation, utilité limitée pour l'étude des confinements
Feu de nappe	NON		NON		OUI		Complète la modélisation

Les codes de calcul CONTAIN et FEUMIX n'ont pas été comparés aux autres codes lors de ce travail et ne sont donc pas présents dans ce tableau.

vi) PIRT Terme source d'un feu de sodium pulvérisé

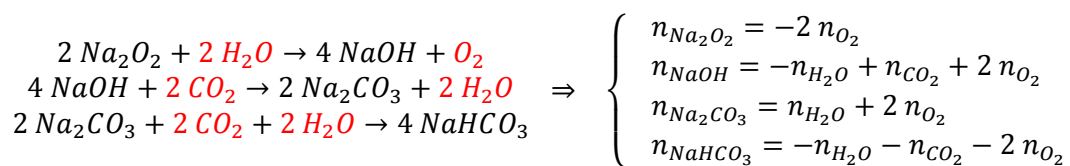
Tableau 15 PIRT terme source d'un feu de sodium pulvérisé

ID No	Phénomènes	Importance (grande, moyenne, faible)	Justifications	Modèles/Expériences	Niveau de connaissance (bon, moyen, faible)	Justifications	État de la modélisation (adéquate, insuffisante, inadéquate)
Goutte de sodium – NATRAC							
1	Propriétés physiques	Grande - Moyenne	Base du problème	Tsai*(corrigé) → Fink et Leibowitz	Bon	Les propriétés physiques du sodium sont en partie bien connues aujourd'hui, une mise à jour a été nécessaire	Adéquate
2	Interactions à la surface	Grande	Régit les échanges de dioxygène et les échanges thermiques entre la goutte et l'atmosphère	Empirique	Bon	Modèle empirique	Adéquate
3	Interactions internes	Moyenne	Essentielle pour le modèle d'oxydation	Empirique - Tsai*	Bon	Modèle en accord avec les expériences, validé par Tsai	Adéquate
4	Oxydation	Moyenne	Ignorée dans certaine modélisation, elle est cependant non négligeable pour connaître précisément la quantité d'aérosols libérés	Empirique - Loi « D ² »	Moyen	Incertitude sur le modèle : la température de combustion est une donnée mal connue, les vitesses de réaction de la plupart des réactions sont inconnues et mauvaise connaissance de la création de Na ₂ O/Na ₂ O ₂ en fonction du taux d'oxygène	Adéquate - Insuffisante
5	Combustion	Grande	Phénomène essentiel pour le calcul des transferts de chaleur et de production d'aérosols	Empirique – Loi « D ² »* / modèle revu (code de calcul PULSAR)	Moyen	Le modèle du calcul du taux de combustion doit être validé avec plus d'expériences	Adéquate - Insuffisante

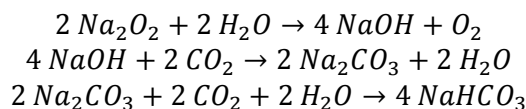
ID No	Phénomènes	Importance (grande, moyenne, faible)	Justifications	Modèles/Expériences	Niveau de connaissance (bon, moyen, faible)	Justifications	État de la modélisation (adéquate, insuffisante, inadéquate)
6	Taille moyenne des gouttes	Grande	Plus les gouttes sont petites, plus la surface d'interaction est grande, plus la température et la surpression sont élevées	Koontz	Faible	Modèle d'une précision insuffisante, valeur dépendant de l'injecteur, donnée utilisateur dans la plupart des codes	Inadéquate
7	Distribution en taille	Grande	La taille des gouttes a une grande influence sur la température et la pression	Tsai	Moyen - Faible	La distribution dépend essentiellement de la taille moyenne et de l'expérience de validation	Insuffisant
8	Relaxation cinétique	Moyenne	Marque la fin de l'oxydation avec la chute de la goutte au sol	Empirique - Tsai*	Bon	Modèle validé par Tsai	Adéquate
9	Transferts de masse de l'atmosphère	Grande	Essentiel pour connaître la composition de l'atmosphère au cours du feu	Empirique - Tsai*	Bon	Modèle validé sur les expériences FAUNA	Adéquate
10	Interaction entre gouttes	Faible	Phénomène non significatif sur les résultats de combustion, température, surpression dans les expériences	Aucun	Moyen	Les gouttes supérieures à 8 mm sont instables et se divisent en goutte de 2mm	Insuffisant
11	Rayonnement	Moyenne - Faible	De faible importance pour les feux de quelques kg, non négligeable pour les accidents graves sur RNR	Empirique	Moyen	Modèle empirique	Adéquate
12	Transfert de chaleur au milieu	Grande	Essentiel au calcul de surpression	Tsai	Moyen - Faible	Modèle trop simpliste OD	Insuffisant -Inadéquate (code de calcul SYLVIA)
13	Transfert de chaleur aux parois	Moyenne	Significatif pour le calcul de température du milieu pour les feux importants (>10 kg de sodium)	Tsai	Moyen - Faible	Modèle trop simpliste OD	Insuffisant -Inadéquate (code de calcul SYLVIA)
14	Surpression	Grande	Essentiel à la sûreté des RNR	Tsai	Moyen - Faible	Modèle trop simpliste OD	Insuffisant -Inadéquate (code de calcul SYLVIA)

II. CHAPITRE IV :

i) Résolution des équations algébriques :



Détails de la résolution de l'équation algébrique des réactions chimiques :



On réécrit les réactions chimiques sous forme d'équations algébriques :

$$\begin{array}{l}
 -2a \text{Na}_2\text{O}_2 - 2a \text{H}_2\text{O} + 4a \text{NaOH} + a \text{O}_2 = 0 \\
 -4b \text{NaOH} - 2b \text{CO}_2 + 2b \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2b \text{H}_2\text{O} = 0 \\
 -2c \text{Na}_2\text{CO}_3 - 2c \text{CO}_2 - 2c \text{H}_2\text{O} + 4c \text{NaHCO}_3 = 0
 \end{array}$$

D'où :

$$\begin{array}{l}
 -2a \text{Na}_2\text{O}_2 + (4a - 4b) \text{NaOH} + (2b - 2c) \text{Na}_2\text{CO}_3 + 4c \text{NaHCO}_3 + a \text{O}_2 \\
 + (-2a + 2b - 2c) \text{H}_2\text{O} + (-2b - 2c) \text{CO}_2 = 0
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 -2a = n_{\text{Na}_2\text{O}_2} \\
 4a - 4b = n_{\text{NaOH}} \\
 2b - 2c = n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \\
 4c = n_{\text{NaHCO}_3} \\
 a = n_{\text{O}_2} \\
 -2a + 2b - 2c = n_{\text{H}_2\text{O}} \\
 -2b - 2c = n_{\text{CO}_2}
 \end{array}$$

On cherche à écrire les nombres molaires algébriques du peroxyde, hydroxyde, carbonate et bicarbonate en fonction des nombres molaires algébriques de l'eau, dioxyde de carbone et dioxygène :

$$\begin{array}{l}
 n_{\text{Na}_2\text{O}_2} = -2a \\
 -2a = -2 \cdot a = -2 n_{\text{O}_2} \\
 n_{\text{Na}_2\text{O}_2} = -2 n_{\text{O}_2}
 \end{array}$$

$$n_{NaOH} = 4a - 4b$$

$$4a - 4b = 2a - 2b + 2c - 2b - 2c + 2a = -n_{H_2O} + n_{CO_2} + 2n_{O_2}$$

$$n_{NaOH} = -n_{H_2O} + n_{CO_2} + 2n_{O_2}$$

$$n_{Na_2CO_3} = 2b - 2c$$

$$2b - 2c = -2a + 2b - 2c + 2a = n_{H_2O} + 2n_{O_2}$$

$$n_{Na_2CO_3} = n_{H_2O} + 2n_{O_2}$$

$$n_{NaHCO_3} = 4c$$

$$4c = 2a - 2b + 2c + 2b + 2c - 2a = -n_{H_2O} - n_{CO_2} - 2n_{O_2}$$

$$n_{NaHCO_3} = -n_{H_2O} - n_{CO_2} - 2n_{O_2}$$

On obtient ainsi :

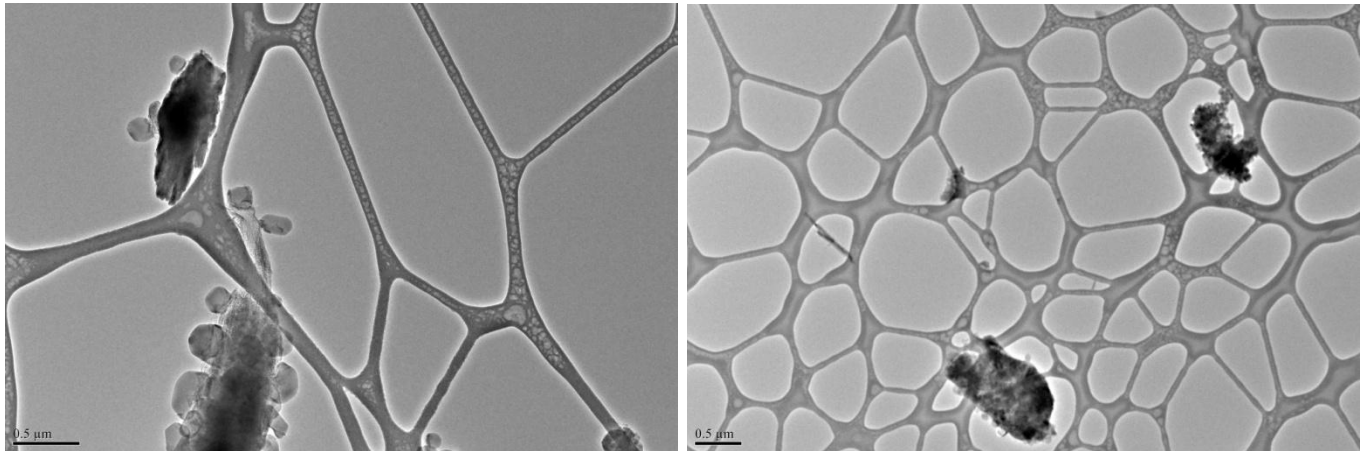
$$n_{Na_2O_2} = -2n_{O_2}$$

$$n_{NaOH} = -n_{H_2O} + n_{CO_2} + 2n_{O_2}$$

$$n_{Na_2CO_3} = n_{H_2O} + 2n_{O_2}$$

$$n_{NaHCO_3} = -n_{H_2O} - n_{CO_2} - 2n_{O_2}$$

ii) Images TEM



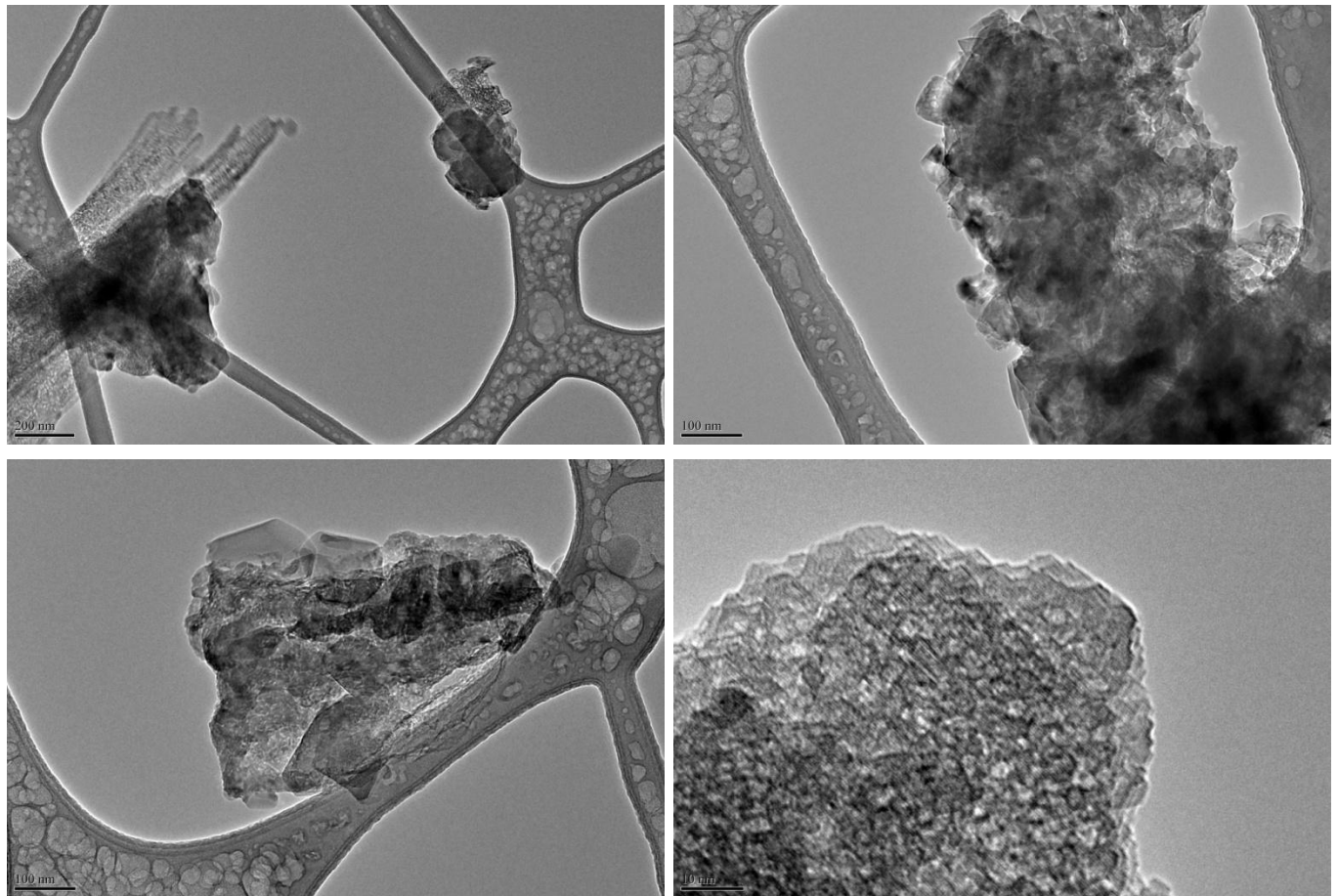
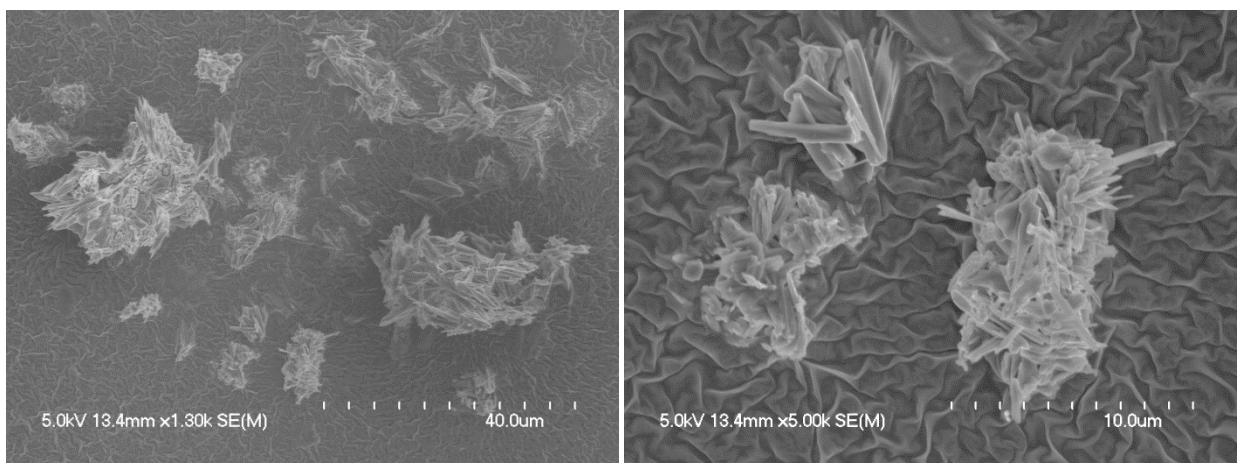
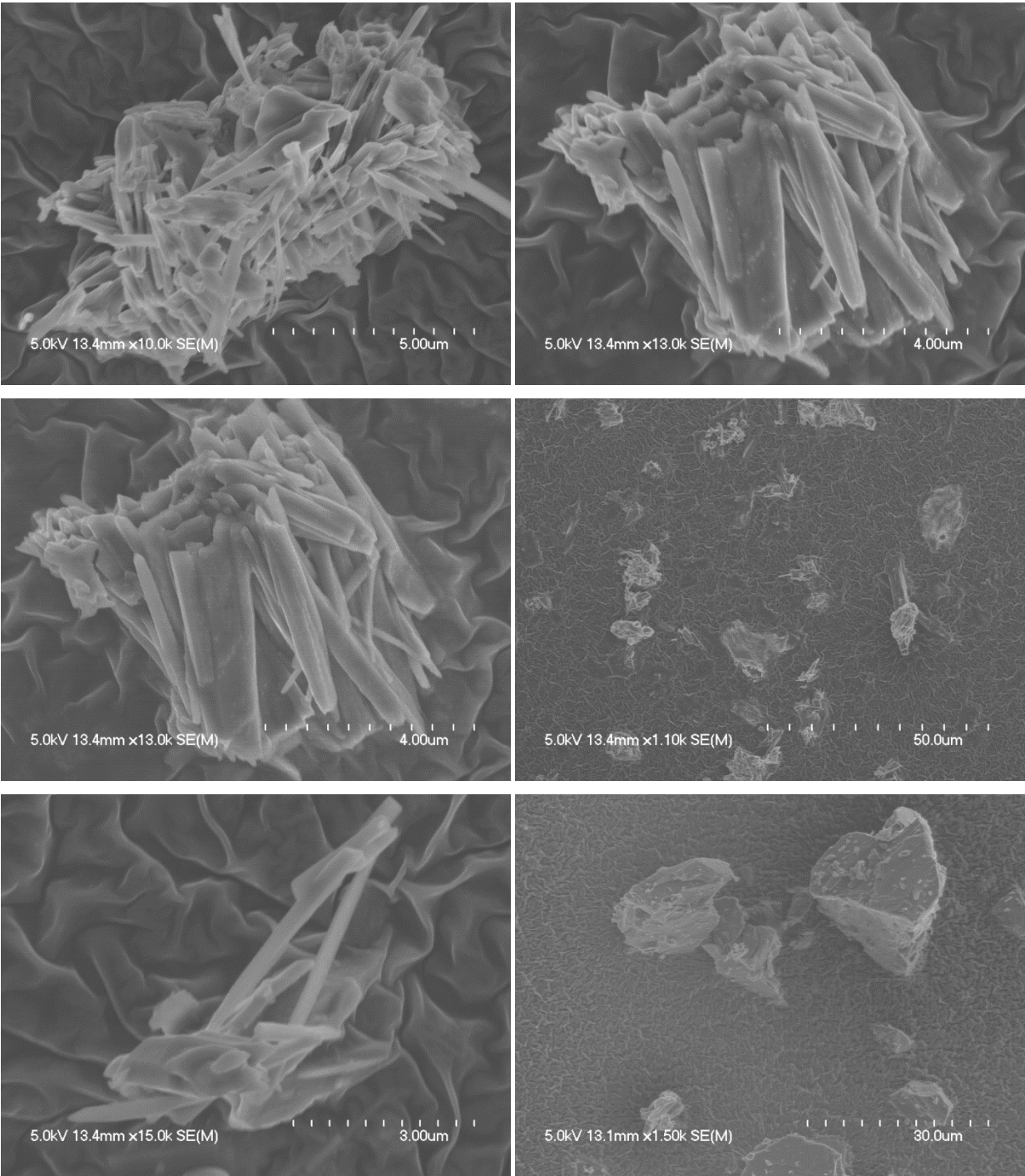


Figure 111 Images TEM d'aérosols de bicarbonate de sodium

iii) Images MEB

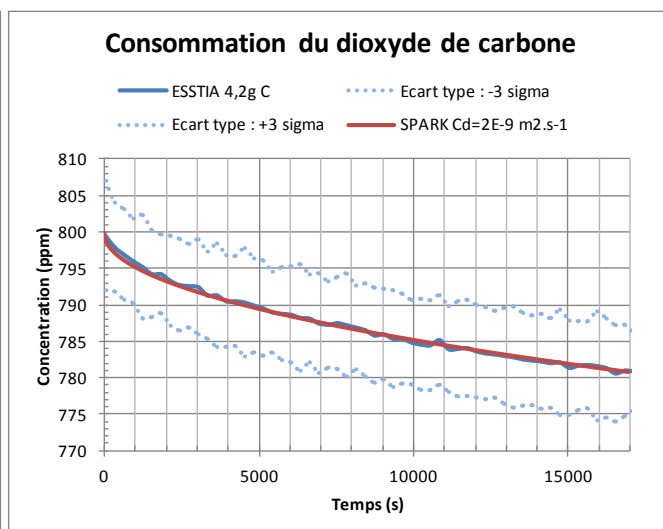
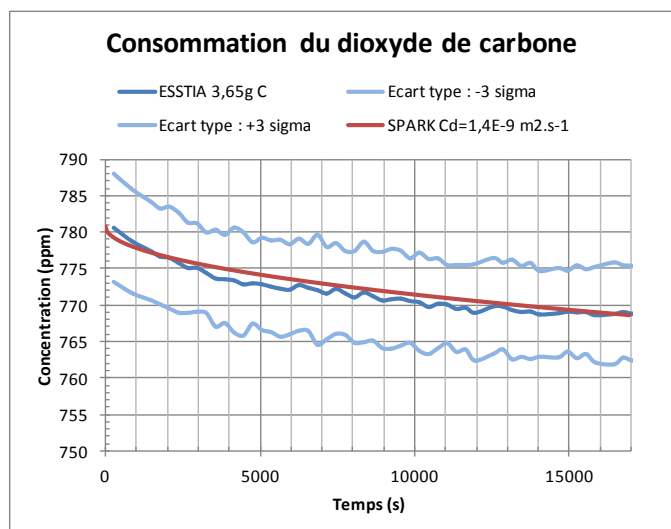
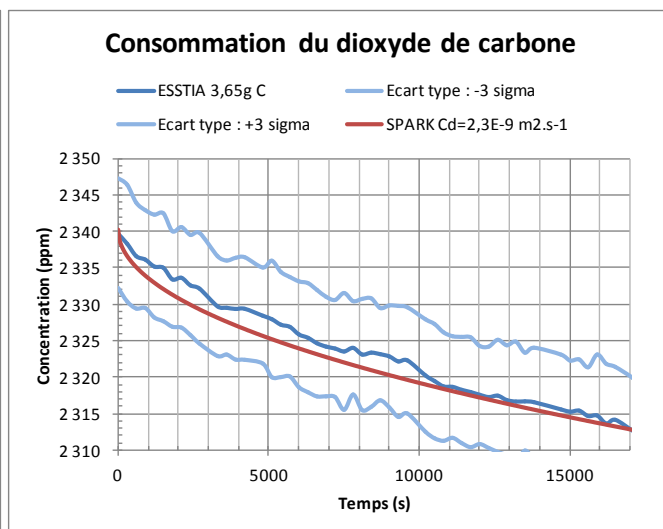
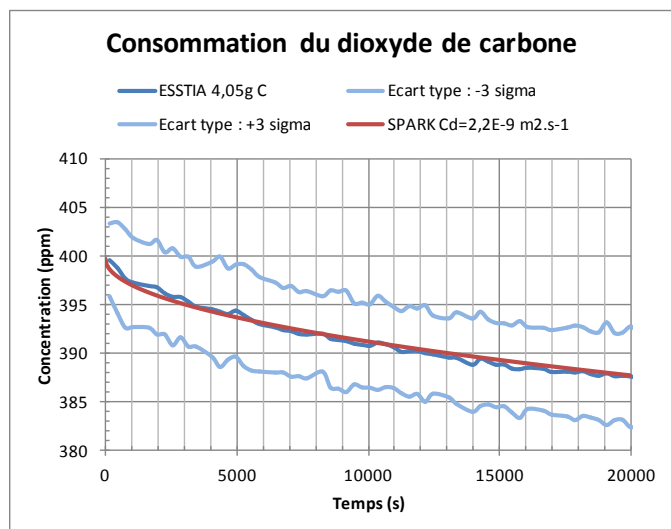




Dernière image : poudre utilisée pour l'expérience ESSTIA

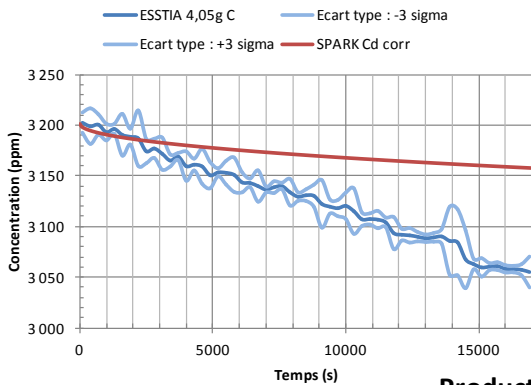
III. CHAPITRE V :

i) Exemples de résultats expérimentaux et détermination du coefficient de diffusion

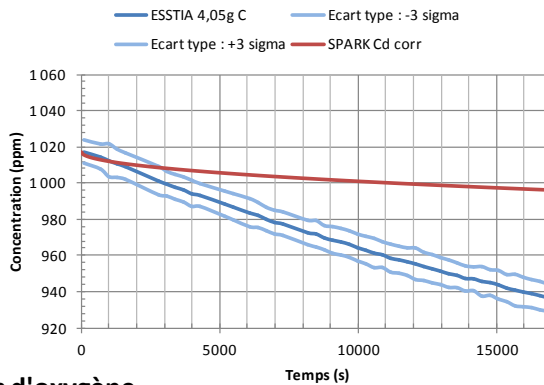


ii) Exemple d'essais avec de la vapeur d'eau

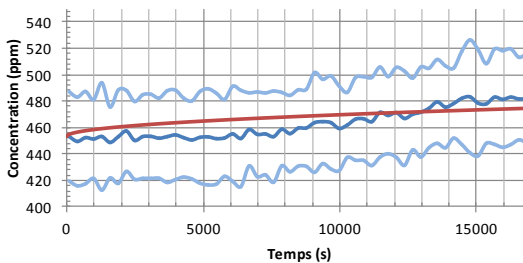
Consommation de l'eau



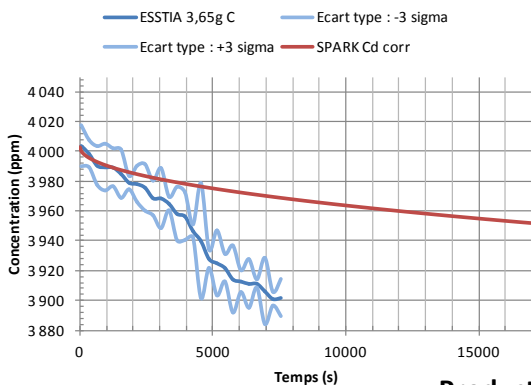
Consommation du dioxyde de carbone



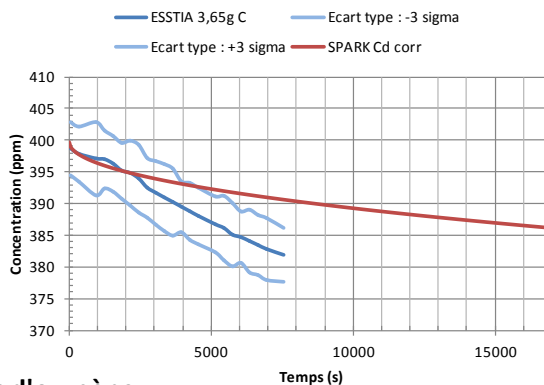
Production d'oxygène



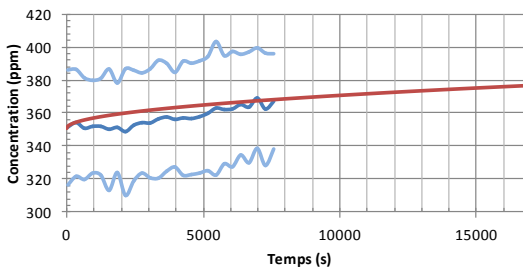
Consommation de l'eau



Consommation du dioxyde de carbone



Production d'oxygène



IV. CHAPITRE VI :

i) Coordonnées matricielles des cristaux

Tableau 16 Coordonnées du cristal α

	x	y	z
H	0,2499987497791290	0,0459143195024380	0,4999649430913700
H	0,7500019371014970	0,4540714319124350	-0,0000216803261623
H	0,2500092999445890	0,5459151595087040	-0,0000259416505987
H	0,7499984540484300	0,9540888175374430	0,4999652290353090
Na	0,7498548185969560	0,1622881085769810	0,9997934660942390
Na	0,2501056709926070	0,3377189678067280	0,5003342707218010
Na	0,7498727134306420	0,6622878837618240	0,5000693535266150
Na	0,2501592417206320	0,8377222193283440	0,9999414902495260
O	0,2499948906063430	0,1314278866494300	0,4999874947814520
O	0,7500028664659590	0,3685613461525870	0,0000040971447195
O	0,2499998505531690	0,6314303289335810	-0,0000053626701208
O	0,7500015067600350	0,8685735303294860	0,4999926400018480

Tableau 17 Coordonnées du cristal β

	x	y	z
H	0,0000058067150907	0,5000065141779030	0,3755228851492790
H	0,4999982911689430	0,0000049296107909	0,6245516100037650
Na	0,0000005366223803	0,0000036052673766	0,0009423044076313
Na	0,5000103659113510	0,5000036813528810	0,0008010732836823
O	-0,0000100844640859	0,4999971451593330	0,2168608506041860
O	0,5000063640498330	-0,0000006844649491	0,7832482732368040

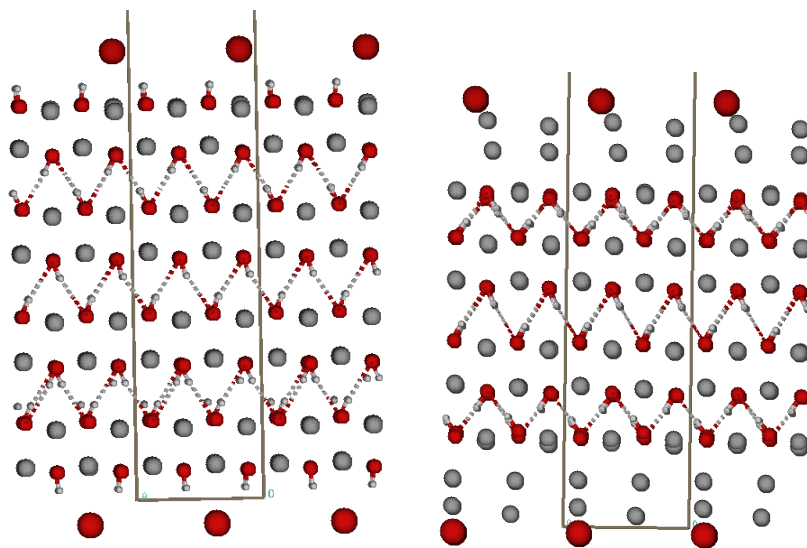
ii) Images de structures cristallines iodées**a. α -NaOH**

Figure 112 Structures cristallines iodées coupures : H et Na en alignement I-Na

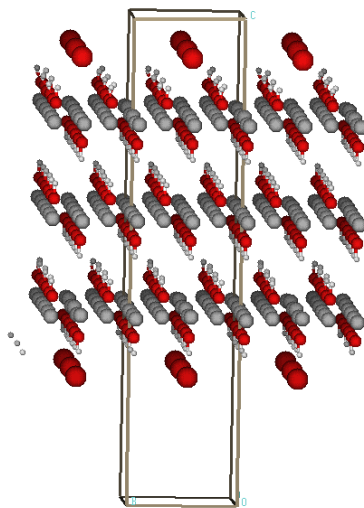
b. β -NaOH

Figure 113 Structures cristallines iodées coupures : H (alignement I-Na)

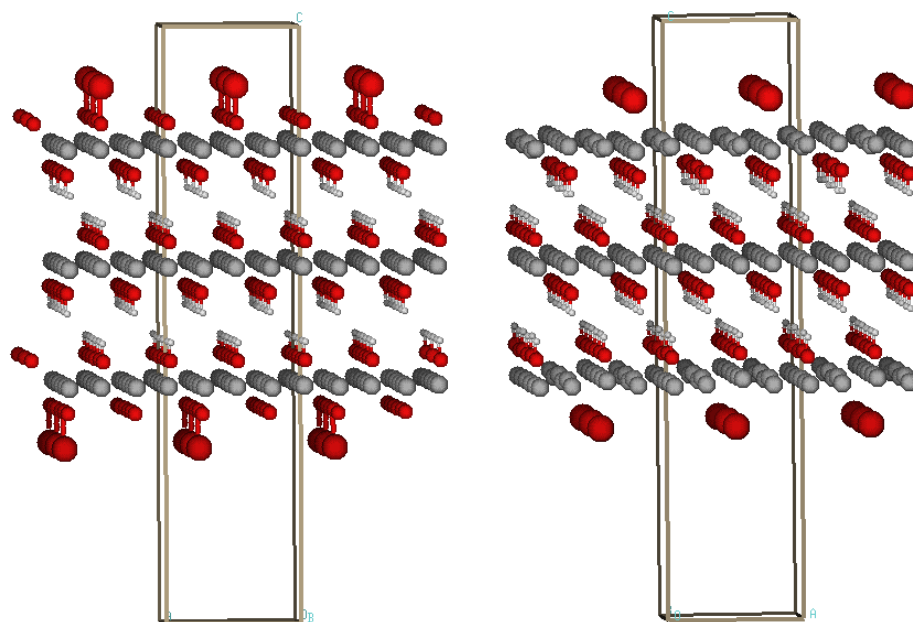


Figure 114 Structures cristallines iodées coupures : O et Na (alignement I-O)

