

MISE EN ŒUVRE D'OUTILS DE CHIMIE THÉORIQUE POUR LA DÉTERMINATION DE PARAMÈTRES THERMO-CINETIQUES RELATIFS À LA CHIMIE PHASE GAZEUSE

 L. Cantrel¹, F. Cousin¹, J.F. Pauwels², F. Louis², S. Canneau², A. El Bakali²
¹ Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN), DPAM, SEMIC, LETR, Centre de Cadarache, BP 3, 13115 Saint-Paul-Lez-Durance (France)
² Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A), UMR CNRS 8522, FR CNRS 2416, 59655 Villeneuve d'Ascq (France)

CONTEXTE : Programme de recherche CHIP (Chimie de l'Iode dans le circuit Primaire)
Accident Grave (AG):

Un accident grave survient à un réacteur à eau pressurisée (REP) est possible à la seule condition qu'il y ait à la fois:

 ➔ Fusion du cœur (UO₂ + ...)

 Perte du réfrigérant (eau boriquée)
 +
 Perte totale ou partielle des systèmes de sécurité


Installation PHEBUS PF

	FPT0	FPT1	FPT2	FPT3
année	1993	1996	2000	2004
% Iode gazeux à la brèche (inv. Enceinte)	4,0%	0,4%	0,6%	85%

Fraction d'iode gazeux atteignant l'enceinte de confinement

le produit de fission IODE

- Produit de fission très important en termes de conséquences radiologiques à court terme : Isotope ¹³¹I (t_{1/2} = 8 jours)
- Élément volatil qui est intégralement relâché de la matrice combustible en cas d'AG (~ 15 kg)
- Une fraction significative atteint l'enceinte de confinement où se produit la formation d'iode volatil (iode moléculaire I₂, iodures organiques RI) par des phénomènes de radiolyse (coupures de liaison et formation de radicaux)
- Les résultats des essais intégraux PHEBUS-PF ont montré qu'une fraction d'iode gazeux atteint l'enceinte de confinement, mettant en défaut l'hypothèse que l'iode arrive sous forme aérosols, donc moins dispersables; hypothèse s'appuyant sur des résultats de calcul.

OBJECTIFS DE RECHERCHE
Interprétation : Des limitations cinétiques dans le circuit primaire expliqueraient la présence d'iode gazeux à la brèche et ceci pour 4 raisons principales :

- 1) Faibles concentrations pour l'iode (~ 10⁻⁸ mol/L)
- 2) Gradient thermique fort dans le circuit primaire: de ~2000 à 420 K
- 3) Evidence d'iode gazeux à haute température
- 4) Les calculs (ex: le module SOPHAEROS d'ASTEC) sous-estiment cette valeur de I(g) avec l'hypothèse qu'un équilibre thermodynamique en phase gazeuse est atteint quelles que soient les conditions

➔ Lancement du programme expérimental CHIP pour acquérir des données cinétiques à haute température pour des mélanges gazeux vapeur/hydrogène mettant en jeu l'iode, le césium, le cadmium ...

Difficultés:

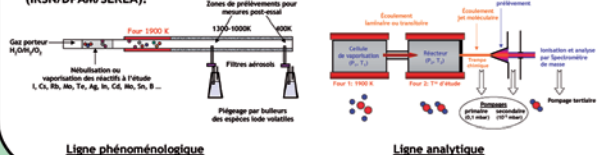
- Absence de données expérimentales dans la littérature
- Très grand nombre de réactions à considérer ➔ nécessité d'identifier les réactions clés gouvernant le comportement de l'iode
- Problèmes technologiques (hautes T + éléments réfractaires à vaporiser)

Phénomènes modélisés dans SOPHAEROS

 Interactions chimiques : entre vapeurs, vapeur-surfaces.
 Vapeurs saturées : condensation, formation d'aérosols (nucléation).
 Processus physiques : coagulation, dépôt.

VOLET EXPERIMENTATION
2 lignes de mesures:

- > 1 ligne dite analytique permettant la détermination de constantes cinétiques sur des mélanges simples type [I-X-O-H] par mesure de la composition par spectrométrie de masse (CNRS Grenoble)
- > 1 ligne phénoménologique, plus représentative d'un circuit primaire de réacteur, afin d'orienter les études analytiques et valider d'un point de vue plus global les modèles élaborés (IRSN/DPAM/SEREA).



Ligne phénoménologique

Ligne analytique

VOLET MODELISATION
Démarche suivie

- > Déterminer un mécanisme réactionnel
- > Modéliser la cinétique des systèmes réduits (4 ou 5 atomes) type Césium-Iode-Oxygène-Hydrogène
- > Valider ces modèles à partir de données expérimentales (Ligne expérimentale analytique)
- > Optimiser la méthodologie pour caractériser certains systèmes où l'on ne disposera pas de données expérimentales
- > Assembler l'ensemble de ces n systèmes réduits
- > Valider ce système étendu d'un point de vue macroscopique (Ligne exp. phénoménologique) pour estimer l'aspect intégral (influence de certains aspects tels que la chimie de surface, le rôle des aérosols ...)
- > Réduire ce modèle aux réactions principales affectant la spéciation de l'iode (calculs de sensibilité ...)
- > Intégrer ce modèle réduit dans un outil «réacteur» : logiciel intégral ASTEC (IRSN/GRS) pour la simulation des accidents graves
- > Appliquer ce modèle aux essais PHEBUS pour confirmer l'hypothèse que les limitations cinétiques sont bien la principale cause de la présence d'iode gazeux dans l'enceinte de confinement
- > Utiliser cet outil pour les études réacteurs type Etudes Probabilistes de niveau 2 (EPS2)

COLLABORATION AVEC LE CNRS/PC2A DANS LE DOMAINE DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE EN PHASE GAZEUSE
Domaines de compétence du PC2A

- Cinétique atmosphérique homogène et hétérogène
- Diagnostics laser et mécanismes chimiques: Flammes, procédés propres
- Cinétiques chimiques et combustion dans les moteurs automobiles
- Physicochimie atmosphérique : métrologie et modélisation

Cinétique chimique et modélisation moléculaire

Utilisation d'outils de chimie théorique pour la :

- > Détermination des structures de molécules, de radicaux, d'états de transition et de complexes moléculaires (Gaussian 03)
- > Détermination quantitative de propriétés thermochimiques (Kisthep)
- > Validation de mécanismes réactionnels
- > Détermination quantitative de constantes de vitesse de réactions élémentaires en phase gazeuse (Kisthep)

Données expérimentales (2008)

Domaines de compétence du LEIR

(Laboratoire d'Etudes du corium et du Transfert de Radioéléments)

- Physico-chimie des produits de fission et radiochimie
- Physique des aérosols
- Thermohydraulique (transferts énergie et masse)
- Thermodynamique de phases (CALPHAD)
- Développement de logiciels de calcul
- Etudes - réacteur -

Chimie PFs et modélisation

- > Approche semi-empirique pour l'estimation « rapide » de constantes de vitesse
- > Schéma réactionnel pour [Césium-Cadmium-Iode-H₂-H₂O]
- > Pré-calculs pour contribuer à la définition des grilles d'essais expérimentaux
- > Identification des réactions prépondérantes à étudier plus finement de vitesse associée

COLLABORATION DANS LE DOMAINE DE LA MODELISATION DES CINÉTIQUES CHIMIQUES EN PHASE GAZEUSE

Post-doctorat 2008-2010

Exemple de la réaction I + H₂ → HI + H

T (K)	Baugh et al., 1981	Ce travail*	k _{relatif} /k _{ref}
600	1,6 × 10 ⁻²²	0,9 × 10 ⁻²²	0,6
700	9,2 × 10 ⁻²¹	6,4 × 10 ⁻²¹	0,7
800	1,9 × 10 ⁻¹⁹	1,6 × 10 ⁻¹⁹	0,8
900	2,0 × 10 ⁻¹⁸	2,0 × 10 ⁻¹⁸	1,0
1000	1,3 × 10 ⁻¹⁷	1,6 × 10 ⁻¹⁷	1,2

 * Calculé au niveau de théorie : CCSD(T)/cc-pVTZ/MP2/cc-pVTZ, k en cm³.molécule⁻¹.s⁻¹
LA CHIMIE THÉORIQUE EST UN OUTIL ADAPTE À LA DÉTERMINATION QUANTITATIVE DE PARAMÈTRES THERMO-CINETIQUES
PERSPECTIVES ET CONCLUSION

- > Poursuite du travail et utilisation des outils de chimie théorique appliqués aux éléments PFs et publications dans des revues
- > Définition des essais expérimentaux à réaliser et interprétation des résultats expérimentaux permettant soit la validation soit le réexamen des modèles.
- > Introduction de paramètres cinétiques dans le module SOPHAEROS d'ASTEC
- > Détermination de l'impact de ce modèle cinétique sur les estimations de rejet en cas d'AG, spécificité des réacteurs

L. Cantrel*, F. Cousin* - J.F. Pauwels**, F. Louis**, S. Canneaux**, A. El Bakali**

****Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A), UMR CNRS 8522, FR CNRS 2416, 59655 Villeneuve d'Ascq (France)**

Ces travaux de recherche, en support à l'interprétation des essais CHIP, portent essentiellement sur la détermination de paramètres thermo-cinétiques via des outils de modélisation moléculaire. Dans de nombreuses disciplines et notamment dans le domaine nucléaire l'emploi de la chimie théorique reste limitée, cette collaboration est une excellente opportunité d'ouvrir de nouvelles perspectives et de mettre en commun nos connaissances pour faire progresser ce programme de recherche ambitieux au regard de l'étendue des réactions à prendre en compte et du peu d'informations disponibles dans la littérature.

● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ●

NOTES