

5.3

Les produits de fission dans l'enceinte de confinement Comportement des iodures organiques

Nathalie GIRAULT
Laboratoire d'études des produits de fission

Au cours d'un accident grave de réacteur à eau sous pression avec fusion partielle du cœur, des matériaux radioactifs, comme de l'iode, des gaz rares, du strontium, du césium, etc., sont relâchés par le combustible, puis transportés sous forme d'aérosols ou de vapeurs dans le circuit primaire jusqu'à l'enceinte de confinement. Parmi ceux-ci, l'iode conduit, par son isotope ^{131}I , au principal risque radiologique à court terme pour les populations. Il importe donc d'évaluer au mieux son comportement en prédisant les différentes formes chimiques⁽¹⁾ sous lesquelles il se présente à l'intérieur de l'enceinte de confinement. Ceci a pour objectif d'aboutir à une évaluation réaliste des rejets possibles dans l'environnement et donc de mieux gérer les conséquences de l'accident.

Les résultats des essais du programme international PHÉBUS PF [1] montrent notamment que l'association de l'iode avec l'argent relâché lors de la fusion des barres de commande peut réduire fortement la volatilisation de l'iode à partir de l'eau du puisard grâce à la formation de l'espèce insoluble AgI. *A contrario*, la présence dans l'enceinte de confinement, dès le début de l'accident, de quantités faibles mais non négligeables d'iode gazeux, également mise en évidence lors des essais du programme PHÉBUS PF, conduit à court terme à la production d'iodures organiques volatils (RI). En cas de dépressurisation de l'enceinte de confinement, ces iodures, contrairement à l'iode moléculaire (I_2), ne sont ni adsorbés par les peintures recouvrant les parois de l'enceinte ni retenus par les systèmes de filtration utilisés dans le parc français des réacteurs nucléaires à eau sous pression.

De nombreux organismes internationaux de sûreté nucléaire ont participé à la réalisation d'un ensemble de programmes expérimentaux, analytiques ou semi-intégraux à la suite des résultats inattendus des premiers essais du programme PHÉBUS PF. Ceci visait à mieux comprendre le comportement de l'iode et à compléter les bases de données déjà existantes. Ces travaux se sont naturellement orientés vers l'étude des iodures organiques, pour lesquels les bases de données expérimentales et les modélisations étaient moins développées que pour l'iode moléculaire.

(1) Aérosols solubles/non solubles dans l'eau du puisard de l'enceinte de confinement, formes gazeuses.

Les iodures organiques

L'évaluation des rejets d'iode nécessite de comprendre les mécanismes de formation et de destruction des iodures organiques et de quantifier leurs cinétiques, et ce d'autant plus que des essais à grande échelle (tels que les essais des programmes ACE [2] et PHÉBUS PF) ont montré qu'ils représenteraient rapidement la forme majoritaire de l'iode volatil lors d'un accident grave. C'est pourquoi un effort européen conjoint sur l'étude des iodures organiques a été mené. Cet effort s'est concrétisé par des programmes de recherche communs s'appuyant sur la réalisation de tests analytiques et sur leur modélisation, notamment les programmes OIC [3] et ICHEMM [4] des 3^e et 4^e Programmes cadres de recherche et de développement (PCRD). Ceci complétait les résultats de programmes antérieurs (CAIMAN [5], RTF [2], etc.). Leurs principaux objectifs étaient l'identification et la détermination de la cinétique des principaux mécanismes de formation et de destruction des iodures organiques sous irradiation en phases aqueuse et gazeuse dans une large gamme de conditions expérimentales.

Mécanismes et cinétiques de formation

Les résultats du programme OIC ont permis d'identifier les réactions chimiques majeures de formation des iodures organiques, comme :

- des réactions homogènes en phases aqueuse et gazeuse, notamment à partir des produits hydrocarbonés relâchés par les peintures ou issus de la pyrolyse de câbles ou provenant de l'oxydation de barres de commande en carbure de bore ;

- des réactions hétérogènes en phase gazeuse via l'adsorption de l'iode moléculaire I_2 sur les surfaces peintes.

En cas d'accident grave, l'importance de chacune de ces réactions dépendra fortement des conditions thermohydrauliques et chimiques régnant dans l'enceinte de confinement. Les réactions homogènes en phase liquide sont favorisées dans le cas où l'eau du puisard est neutre ou légèrement basique, c'est-à-dire lorsque la majorité de l'iode est en solution. *A contrario*, la formation des iodures organiques par des réactions hétérogènes en phase gazeuse devient prédominante lorsque la volatilisation de l'iode et son adsorption sur les surfaces peintes sont favorisées, c'est-à-dire lorsque l'eau du puisard de l'enceinte est acide, que la concentration d'argent y est faible par rapport à celle de l'iode et qu'il y a condensation de la vapeur d'eau sur les parois de l'enceinte. Enfin le troisième mécanisme de formation, les réactions homogènes en phase gazeuse, pourrait être particulièrement important lors d'accidents graves affectant certains types de réacteurs, tels que les réacteurs à eau bouillante (BWR) dont les barres de commande sont en carbure de bore. Pour ce qui concerne les réactions hétérogènes, malgré la forte dispersion apparente des résultats expérimentaux, attribuée pour une large part aux conditions expérimentales variées et en particulier aux formes différentes de l'iode (I_2 ou I^-) considérées, les pourcentages mesurés de conversion de I_2 en RI sont assez cohérents. Tous programmes confondus, les constantes cinétiques de formation des iodures organiques varient de 10^{-5} à 10^{-3} h^{-1} , avec peu d'effet apparent de la nature et du vieillissement de la peinture. L'interprétation de l'ensemble des données expérimentales a conduit à l'élaboration de deux modèles introduits dans les principaux codes européens traitant de la chimie de l'iode dans l'enceinte.

Le premier modèle, plutôt empirique, modèle dit de Funke [6], développé par SIEMENS, est validé pour la production hétérogène d'iodures organiques par adsorption de I_2 sur des substrats peints (*figure 1*).

Il traduit principalement la dépendance linéaire de la cinétique de formation des iodures organiques sous rayonnement (k_{rad}) à la concentration surfacique d'iode moléculaire adsorbé sur la peinture $[I]$ (mol.m^{-2}) et au débit de dose D (kGy.h^{-1}) :

$$k_{rad} (\text{h}^{-1}) = 5,18 \cdot 10^{-3} \exp \left[\frac{-2365}{T} \right] D [I]^{-0,57}$$

(1) AEAT : Atomic Energy Authority Technology – Institut de l'énergie atomique (Royaume-Uni).

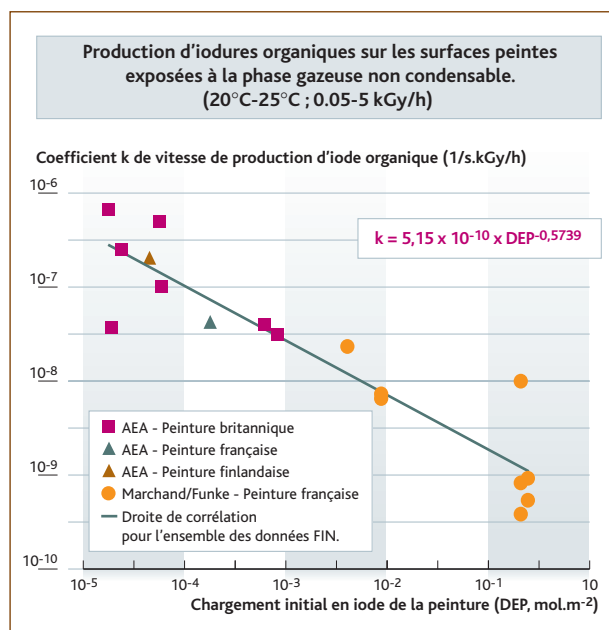


Figure 1 : Formation des iodures organiques à partir des surfaces peintes – comparaison du modèle empirique de Funke avec les résultats expérimentaux.

Le second modèle dit de Taylor [7], développé par l'IRSN, est validé pour la production homogène d'iodures organiques en phase liquide par réaction de I_2 avec les produits de décomposition des espèces organiques relâchés des peintures sous les effets conjugués du rayonnement, de la température et du lessivage par les condensats ou l'eau du puisard de l'enclainte.

Il a été élaboré sur la base d'un mécanisme réactionnel plus détaillé. L'expression de la cinétique de formation des iodures organiques est complexe dans ce cas et traduit, par une combinaison mathématique faisant intervenir plusieurs constantes cinétiques, l'influence d'un certain nombre d'espèces telles que l'iode moléculaire, les iodures, les espèces organiques réactives provenant de la peinture ($[R]$) et l'oxygène :

$$\frac{d[R]}{dt} \text{ (mol.dm}^{-3}\text{.s}^{-1}\text{)} = \frac{1,36 \cdot 10^{-7} (0,68 + 0,0717T) 10^9 [R] \left[\frac{[I_2]}{[O_2]} \right]}{5 \cdot 10^4 + 10^9 [R] + 1,1 \cdot 10^{10} [I]}$$

Mécanismes et cinétiques de décomposition

Le caractère stationnaire des concentrations en iode organique mesurées dans l'enclainte, en particulier lors des essais du programme PHÉBUS PF, suggère qu'il existe, outre les sources de formation des iodures organiques de l'enclainte de confinement, des réactions de destruction radiolytiques ou thermiques importantes. Les constantes d'adsorption des iodures organiques sur les surfaces étant faibles, voire nulles, les surfaces ne piègent pas ces iodures.

Les nouvelles données expérimentales obtenues dans le cadre du projet ICHEMM ont permis de confirmer la cinétique de destruction radiolytique de ICH_3 , précédemment établie sur la seule base des travaux de Tang et Castleman [8]. Ces travaux étaient effectués en air sec et à température ambiante, c'est-à-dire dans des conditions non représentatives du cas des réacteurs. La loi cinétique de décomposition de ICH_3 dans l'air humide est du premier ordre, et la constante cinétique associée peu différente de celle précédemment mesurée en air sec, de l'ordre de $6,9 \cdot 10^{-4} \text{ Gy}^{-1}$. La cinétique de décomposition de ICH_3 varie peu avec la température, l'énergie d'activation étant de seulement de 9 kJ.mol^{-1} .

Les deux modèles mécanistes existants, qui traitaient la cinétique de production des produits de radiolyse de l'air et de leurs réactions avec l'iode moléculaire via IODAIR, développé par l'IRSN, [9] et AEAT⁽¹⁾ [10], ont été complétés sur la base de ces nouvelles données expérimentales par les réactions de décomposition radiolytique de ICH_3 en radicaux et leurs réactions avec les produits de radiolyse de l'air primaires (N° , e^- , OH° et O°) et secondaires (NO_3). Ceci est détaillé en **figure 2 (page 16)**. Ces travaux permettent d'estimer la constante cinétique de destruction radiolytique de ICH_3 en accord global avec les résultats expérimentaux, surtout à température ambiante (**figure 3, page 16**). D'après ces modèles, l'électron, et dans une moindre mesure l'azote monoatomique (N°), seraient les principaux agents responsables de la destruction radiolytique de ICH_3 dans l'air, dans la gamme de débits de dose considérée ($> 500 \text{ Gy.h}^{-1}$). Ceci implique une cinétique de destruction linéairement dépendante du débit de dose. Néanmoins, la loi de dépendance serait plus faible (en puissance 1/2) pour des plus faibles débits de dose. Ceci est dû à la compétition entre les différentes espèces produites par la radiolyse de l'air conduisant à la décomposition de ICH_3 . Les principaux produits primaires de décomposition de ICH_3 étant les radicaux I° et CH_3° , les modèles prévoient la formation prépondérante des espèces iodées I_2O_4 et $IONO_2$ comme lors de la destruction radiolytique de I_2 , auxquelles s'ajoutent des espèces carbonées comme CH_3ONO et CH_3ONO_2 . La validation de ces modèles ne repose toutefois que sur la comparaison des cinétiques globales de décomposition, la spéciation des espèces produites n'ayant pas été caractérisée expérimentalement. Ces modèles ont donc servi de base pour l'élaboration d'une loi mathématique simplifiée capable de traduire les variations de la constante cinétique de destruction radiolytique de ICH_3 en fonction de paramètres clés révélés par les calculs de sensibilité, tels que le débit de dose D (kGy.h^{-1}), et le taux d'humidité (x_{H_2O}). Cette loi se présente sous la forme :

$$k \text{ (s}^{-1}\text{)} = \text{constante (1-0,0013T)} \left[\frac{1 - 0,68 \exp(-1,7x_{H_2O}) D}{1,22 - \frac{0,11}{D}} \right]$$

La limitation actuelle de ce modèle réside dans l'absence de prise en compte de la variation de la composition du mélange des produits formés, en fonction de conditions diverses telles que les teneurs en humidité et en hydrogène de l'air. Ainsi, la présence d'hydrogène semblerait

5.3

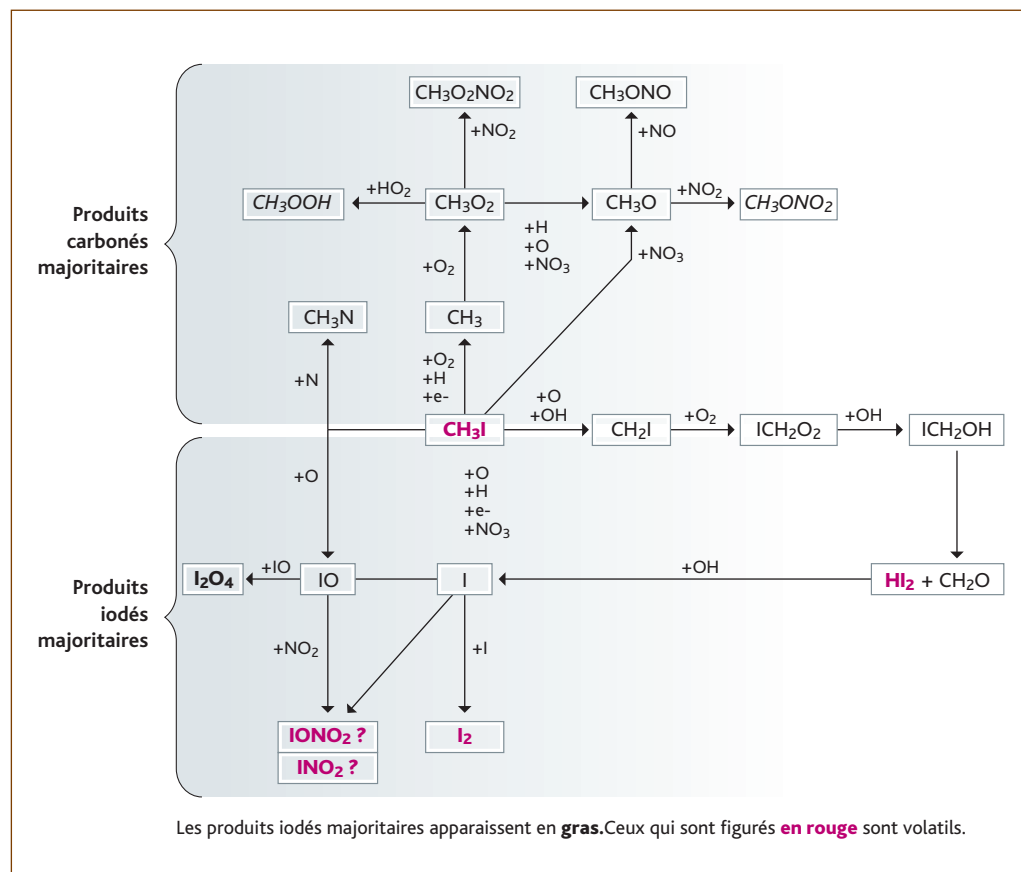
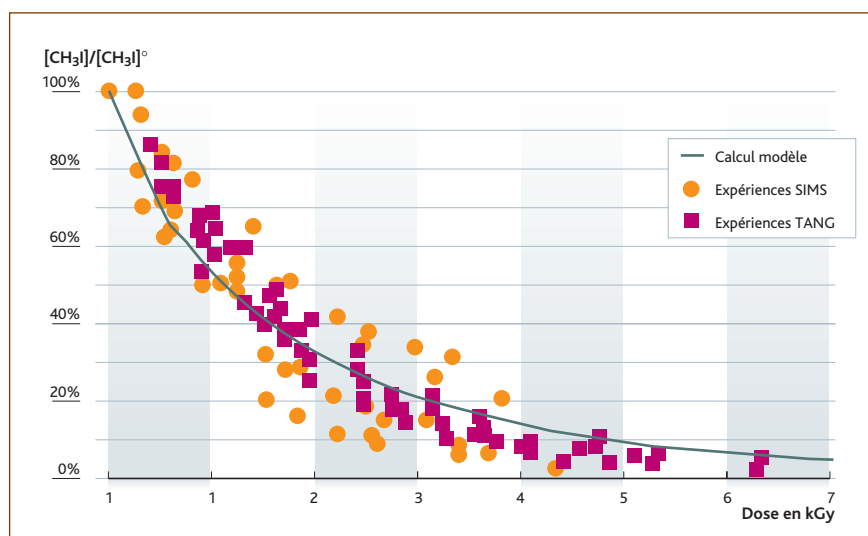


Figure 2 : Mécanisme de destruction sous irradiation de ICH_3 dilué dans l'air humide.



considérablement modifier la composition des produits en favorisant la formation d'espèces iodées volatiles si les oxydes d'iode sont les produits majoritairement prédits par les modèles en l'absence d'hydrogène avec moins de 0,5 % de IONO_2 formé pour des taux d'humidité de 30 %. Dès lors, définir la nature et la prépondérance des espèces d'iode formées devient fondamental pour l'évaluation finale des rejets d'iode, dans la mesure où le devenir de chacune de ces espèces peut être différent. Le devenir des oxydes d'iode, dont les degrés d'oxydation supérieurs (I_2O_5 , I_4O_9) non volatils ont été mis en évidence lors d'essais analytiques, est encore mal connu. Ils pourraient soit sédimenter sous forme d'aérosols, réduisant ainsi les risques de rejets d'iode gazeux à l'extérieur de l'enceinte, soit se transformer en iodates (IO_3^-) par dissolution dans les gouttelettes d'eau en suspension dans l'atmosphère en conditions supersaturantes ou par effet hygroscopique. Les nitroxydes d'iode (de type IONO_2), quant à eux assez volatils, pourraient participer plus significativement aux rejets.

■ Conclusion

L'ensemble des programmes expérimentaux analytiques et semi-intégraux ainsi que les expériences du programme PHÉBUS PF ont fourni un grand nombre de données relatives au comportement de l'iode gazeux, et notamment des iodures organiques. Ces résultats

ont permis de valider ou développer des modèles pour la formation et la destruction des iodures organiques dans des conditions représentatives d'un accident grave, en particulier en présence d'une source de rayonnement. Les modèles simplifiés ont été introduits dans les principaux codes européens traitant de la chimie de l'iode dans l'enceinte. Ils peuvent être utilisés pour réaliser des études de sûreté des réacteurs en vue d'améliorer la prédiction des rejets d'iode, notamment en quantifiant les concentrations d'iodures organiques dans l'enceinte de confinement lors de l'accident. Ceci est particulièrement important du point de vue de la sûreté dans la mesure où ces espèces, pour la plupart très volatiles, sont mal retenues par les systèmes de filtration des réacteurs français en cas de dépressurisation de l'enceinte. Il convient néanmoins de noter que les études menées sont conservatrices dans la mesure où elles ne prennent en compte que l'iodure de méthyle, qui est l'iodure organique le plus volatil. Une quantification plus précise des rejets d'iode nécessiterait d'étendre les bases de données existantes sur les iodures organiques à des débits de dose encore plus élevés (des essais sont prévus dans l'installation EPICUR de l'IRSN [11]), et de déterminer la composition des produits issus de la destruction radiolytique de ces espèces et de l'iode moléculaire. Bien que la connaissance de la composition précise du mélange ne soit pas indispensable, il est important de pouvoir prédire la part des espèces non volatiles et des espèces volatiles parmi les produits issus de l'oxydation radiolytique.

Références

- [1] (a) P. von der Hardt, A. V. Jones, C. Lecomte, A. Tattegrain. Nuclear safety research, the PHEBUS-FP severe accident experimental programme. Nuclear Safety 35, Vol. 2, 1994.
- (b) B. Clément, N. Girault, G. Repetto, D. Jacquemain, A.V. Jones, M.P. Kissane, P. von der Hardt. LWR severe accident simulation: synthesis of the results and interpretation of the first Phebus FP experiment FPTO. Nuclear Engineering and Design 226, 2003, 5-82.
- [2] W.C.H. Kupferschmidt et al. The advanced containment experiment (ACE) radioiodine test facility experimental program. 3rd CSNI Workshop on Iodine Chemistry in Reactor Safety, Tokai-Mura, March 1992, NEA/CSNI/R(91)15.
- [3] S. Dickinson, H.E. Sims, E. Belval-Haltier, D. Jacquemain, C. Poletiko, F. Funke, S. Hellmann, T. Karjunen, R. Zilliacus. Organic iodine chemistry. Nuclear Engineering and Design 209, 2001, 193-200.
- [4] S. Dickinson, H.E. Sims, F. Funke, S. Guentay, H. Bruchertseifer, J.O. Liljenzin, H. Glänneskog, M.P. Kissane, L. Cantrel, E. Krausmann, A. Rydl. Iodine chemistry and mitigation mechanisms (ICHEMM). FISA Symposium, Luxembourg, November 2003.
- [5] (a) C. Leuthrot. Descriptif du dispositif expérimental CAIMAN. Rapport interne CEA/DEC/SECA/LTC 97/087, 1997.
- (b) L. Cantrel. Analysis of the CAIMAN experiments and validation of the IODE code version 5.1. Rapport interne IRSN/DPAM/SEMIC 04/010, 2004.
- [6] F. Funke. Data analysis and modelling of organic iodide production at painted surfaces. OECD Workshop on Iodine Aspects of Severe Accident Management, Vantaa, Finland, May 1999.
- [7] P. Taylor. Transient formation of organic iodides: interpretation and modelling. Rapport interne IRSN/SEMAR 00/019, 2001.
- [8] I.N. Tang, A.W. Castleman kinetics of radiolytic decomposition of methyl iodide in air. J. Phys. Chem. 74 (22), 1970, 3933-3939.
- [9] F. Aubert, N. Girault. Qualification du modèle mécaniste de destruction radiolytique de l'iodure de méthyle – Élaboration d'un modèle simplifié, rapport interne IRSN/DPAM/SEMIC 04/01, 2004.
- [10] D. Dickinson. The radiolysis of gaseous iodine species in air, in E. Krausmann (Ed). Data analysis and modelling of iodine chemistry and mitigation mechanism, EC Report SAM-ICHEMM-D010, 2002.
- [11] (a) B. Clément, R. Zeyen. The PHÉBUS FP and international source term programmes, Proc. Nuclear Energy for New Europe 2005, Bled, Slovenia, September 5-8, 2005.
- (b) B. Clément. Towards reducing the uncertainties on source term evaluations: an IRSN/CEA/EDF R&D programme, Proc. Eurosafe Forum, Berlin, Germany, November 8-9, 2004.