

IRSN

INSTITUT
DE RADIOPROTECTION
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

Chimie de l'iode en cas de fusion du cœur ⇒ accident grave

Présenté par Laurent Cantrel /
Direction de la Prévention des Accidents Majeurs

Journée scientifique - 06 novembre 2008



Système de management
de la qualité IRSN certifié

SOMMAIRE

1. L'iode et les accidents graves
2. Terme source
3. Modélisation du comportement de l'iode
4. Programmes expérimentaux en cours
5. Conclusion



Pourquoi un intérêt particulier pour l'iode ?

Accident grave : probabilité faible mais conséquences radiologiques potentiellement élevées

- Dans les réacteurs à eau sous pression (REP), la fission des noyaux ^{235}U et $^{239}\text{Pu} \rightarrow ^{131}\text{I}, ^{129}\text{I}, \dots$
- ~20 kg d'iode (1 kg ^{131}I) dans les pastilles combustibles du cœur d'un REP, donc un rendement de fission faible mais :
 - ✓ L'iode est très volatil :
 - intégralement relâché du combustible dégradé lors d'un accident
 - forme des composés volatils I_2 et CH_3I susceptibles d'être facilement dispersés dans l'environnement en cas de rejet
 - ✓ Impact sanitaire majeur de ^{131}I à court terme:
 - forte activité spécifique de ^{131}I , période de $\frac{1}{2}$ vie = 8 jours
 - effet aigu sur la thyroïde après inhalation, contribue à + de 80% à la dose efficace à la thyroïde

Pourquoi la chimie de l'iode est complexe ?



Défi

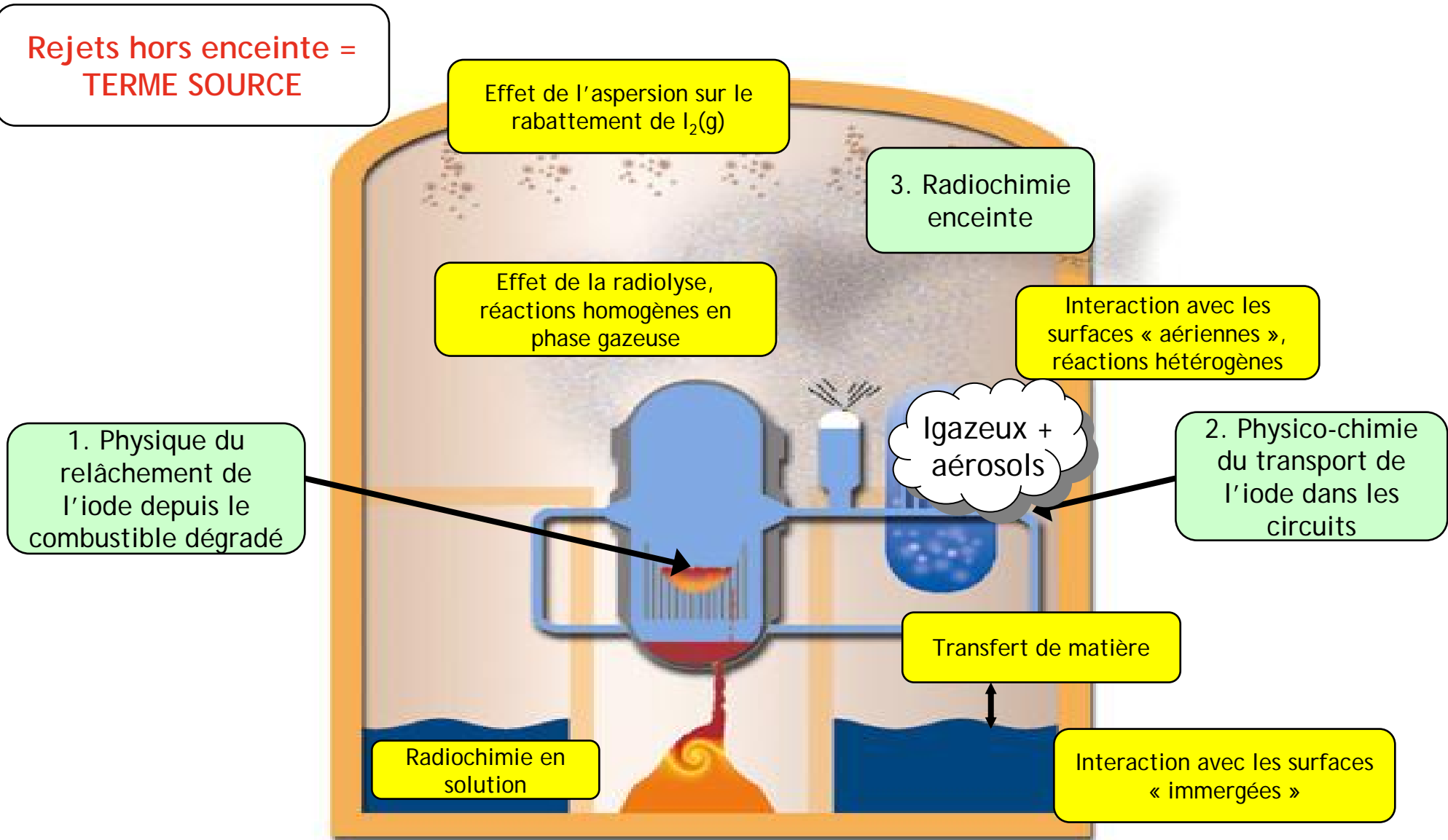
Modéliser de manière précise le comportement de quelques grammes d'iode volatil dilués dans des milliers de m³ de gaz



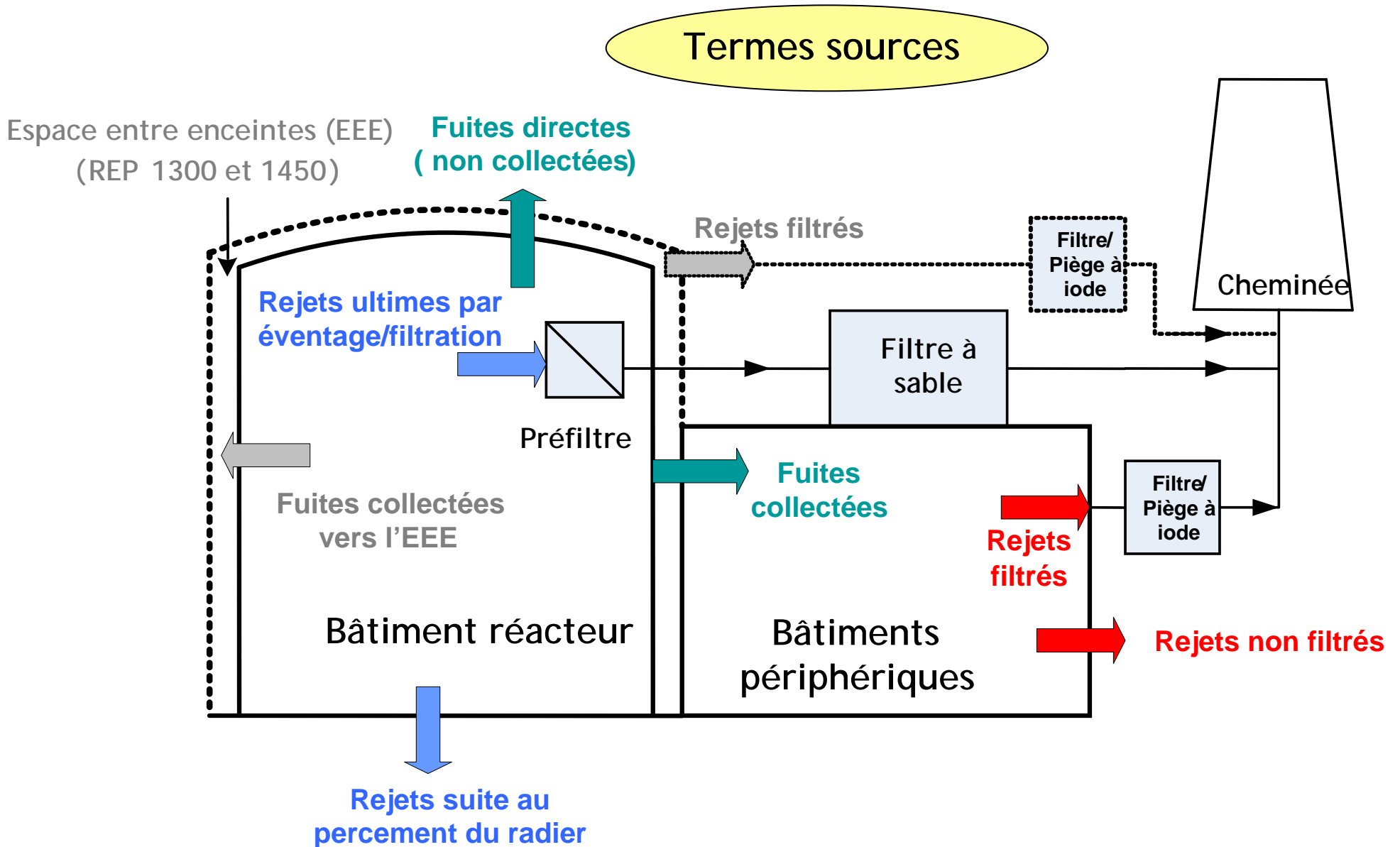
- L'iode est un halogène, élément très réactif avec beaucoup de degrés d'oxydation (-I à +V)
- Les conditions dans le bâtiment réacteur (ultime barrière de confinement) en cas d'accident grave sont spécifiques :
 - ✓ températures élevées (~100°C)
 - ✓ forte humidité, présence de H₂ ...
 - ✓ nombreuses espèces chimiques en interaction dans deux médias, gaz et liquide,
 - ✓ important volume de gaz
 - ✓ nombreuses surfaces réactives avec l'iode (peinture, béton, acier, particules en suspension)
 - ✓ *chimie sous rayonnement !!*

Vie de l'iode en cas d'accident grave

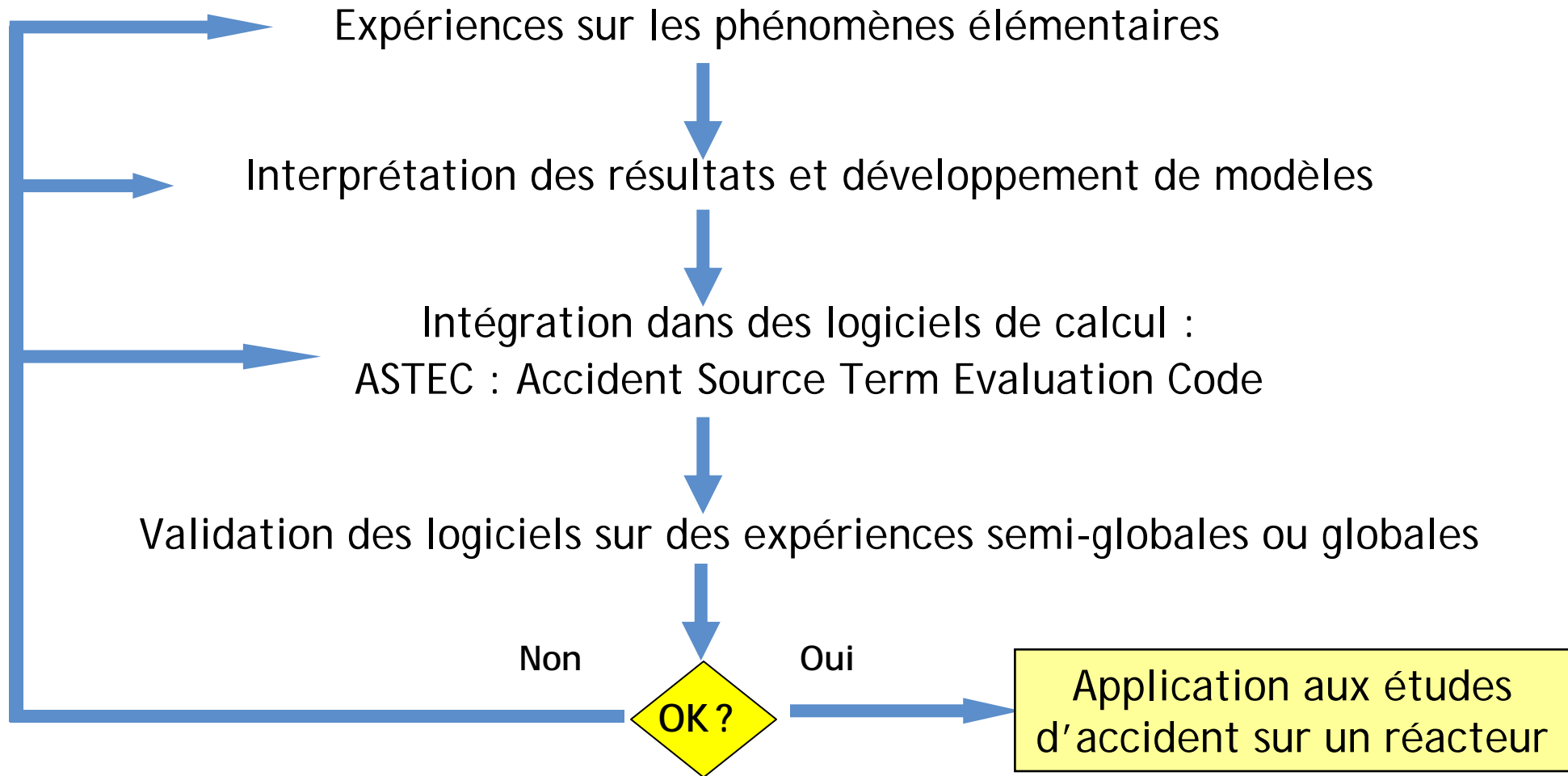
Rejets hors enceinte =
TERME SOURCE



Voies possibles de rejets en cas d'accident grave

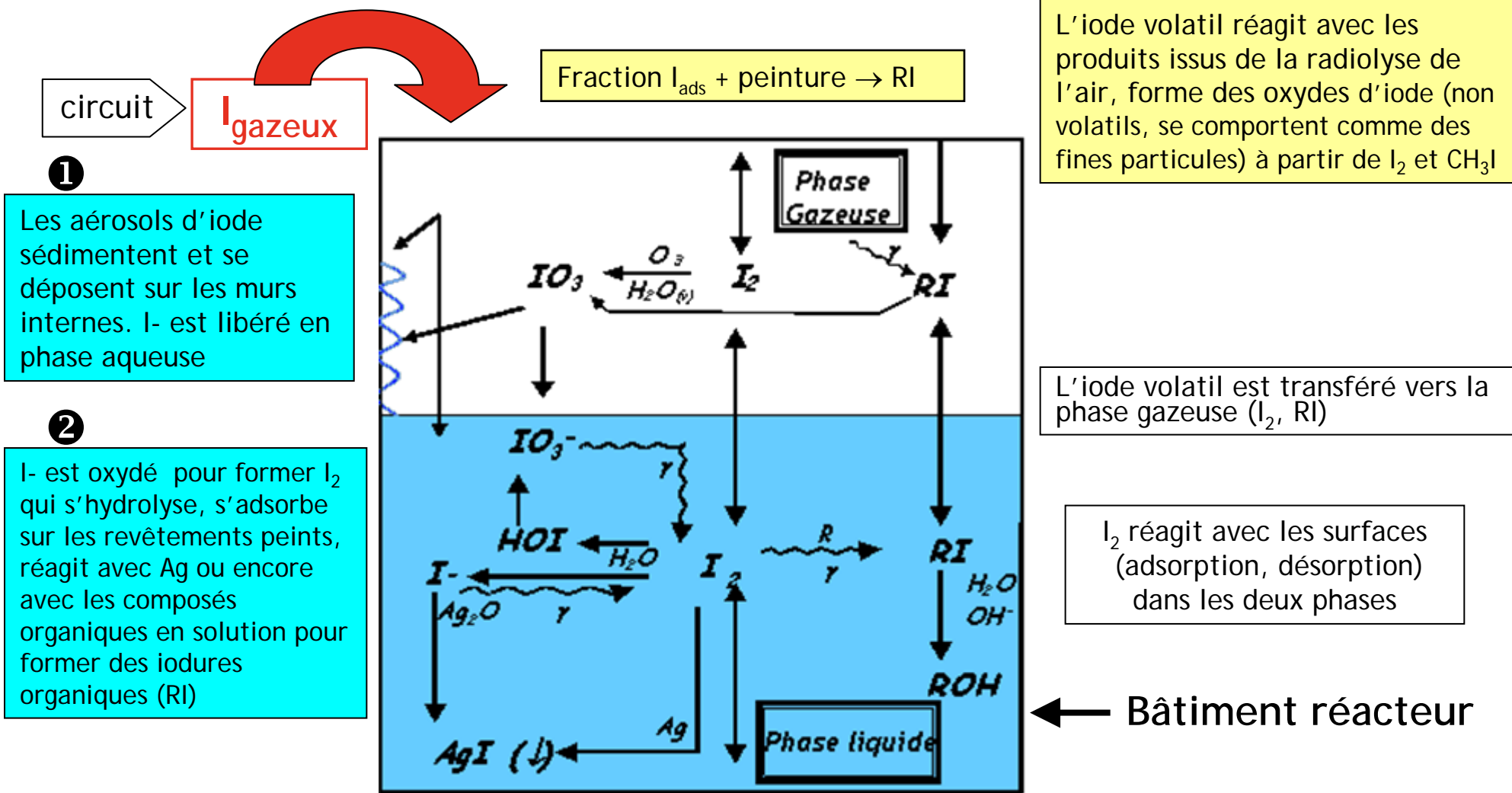


Méthodologie de recherche sur le comportement de l'iode



Objectif : Réduire les incertitudes sur l'évaluation du terme source en Iode

Phénoménologie de l'iode en cas d'accident grave



L'iode volatil réagit avec les produits issus de la radiolyse de l'air, forme des oxydes d'iode (non volatils, se comportent comme des fines particules) à partir de I₂ et CH₃I

1 Les aérosols d'iode sédimentent et se déposent sur les murs internes. I⁻ est libéré en phase aqueuse

2 I⁻ est oxydé pour former I₂ qui s'hydrolyse, s'adsorbe sur les revêtements peints, réagit avec Ag ou encore avec les composés organiques en solution pour former des iodures organiques (RI)

L'iode volatil est transféré vers la phase gazeuse (I₂, RI)

I₂ réagit avec les surfaces (adsorption, désorption) dans les deux phases

La compétition entre les phénomènes de formation et destruction, en phases liquide et gazeuse, gouverne la quantité d'iode gazeux dans l'atmosphère du bâtiment réacteur

Réactions modélisées dans le logiciel de calcul ASTEC

Réactions thermiques :

• Phase Aqueuse

- hydrolyse de I_2 et des RI
- dismutation de HOI en I^- et IO_3^-
- oxydation de I^- en I_2 par O_2
- réactions avec Ag et Ag^+

• Phase Gazeuse

- oxydation de I_2 par O_3
- formation des RI

Réactions radiolytiques :

• Phase Aqueuse

- oxydation de I^- par I_2
- réduction de IO_3^- en I^-
- formation/destruction of RI

• Phase gazeuse

- formation de O_3
- formation/destruction des RI

Transfert de matière :

- Liquide – gaz (I_2 , IO_3^- , RI)
- Liquide – surfaces (I_2 : acier, peinture, béton)
- Gaz – surfaces (I_2 : acier, peinture, béton)

Effet de l'aspersion sur I_2 (capture par des gouttes alcalines)

Programmes expérimentaux sur l'iode avant 2004

- **Essais analytiques (1990 → 2000)**

- ✓ phase liquide, source principale de production de l'iode volatil ?
- ✓ 6 programmes expérimentaux nationaux ou internationaux
- ✓ connaissance de la chimie de l'iode en phase liquide (pH, T, DD...)

- **Essais intégraux PHEBUS PF (1993 → 2004)**

- ☹ Arrivée d'iode sous forme gazeuse dans l'enceinte de confinement
 - Hypothèse CsI invalidée, remise en cause de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique dans le circuit primaire
- ☹ Sous-estimation de la quantité formée d'iodures organiques en phase gazeuse
 - Modèle de production des iodures organiques depuis l'iode adsorbé sur les peintures à revoir
- 😊 Présence importante de Ag/Ag⁺ dans le puisard
 - Formation irréversible de AgI piégeant l'iode dans la phase aqueuse

Amélioration de la connaissance en phase aqueuse

Mais prédominance de la chimie de l'iode en phase gazeuse



Développement de programmes analytiques orientés vers l'étude de la chimie en phase gazeuse

ASTEC : Réactions dont l'étude est à approfondir


Réactions thermiques :

• Phase Aqueuse

- hydrolyse de I_2 et des RI
- dismutation de HOI en I^- et IO_3^-
- oxydation de I^- en I_2 par O_2
- réactions avec Ag et Ag^+

• Phase Gazeuse

- oxydation de I_2 par O_3
- formation des RI



I gazeux à la brèche

Réactions radiolytiques :

• Phase Aqueuse

- oxydation de I^- par I_2
- réduction de IO_3^- en I^-
- formation/destruction of RI

• Phase gazeuse

- formation de O_3
- formation/destruction des RI
- Comportement des oxydes d'iode

Transfert de matière :

- Liquide – gaz (I_2 , IO_3^- , RI)
- Liquide – surfaces (I_2 : acier, peinture, béton)
- Gaz – surfaces (I_2 : acier, peinture, béton)

Effet de l'aspersion sur I_2 (capture par des gouttes alcalines)

Programme expérimental sur l'iode 2005 → 2011

Programme international « ISTP » mené par l'IRSN (8 partenaires dont l'UE)

Pour l'étude de l'iode:

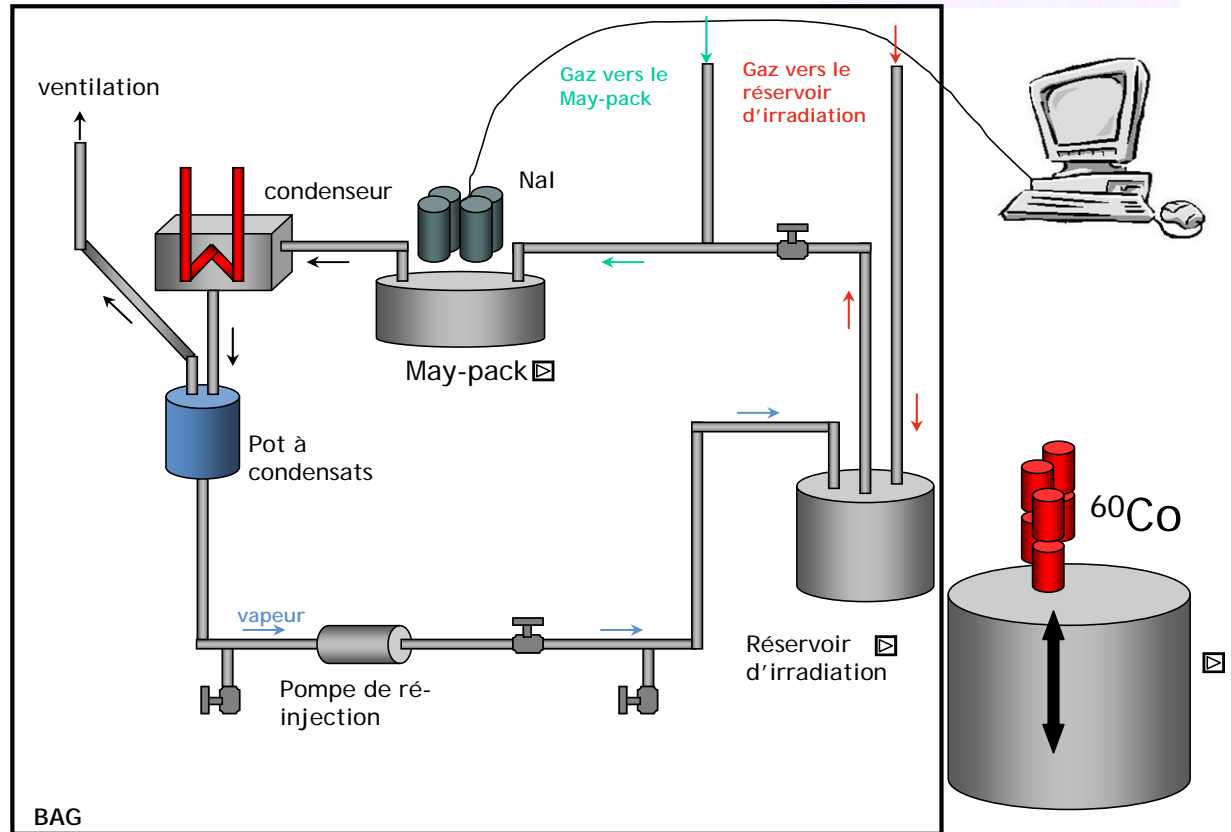
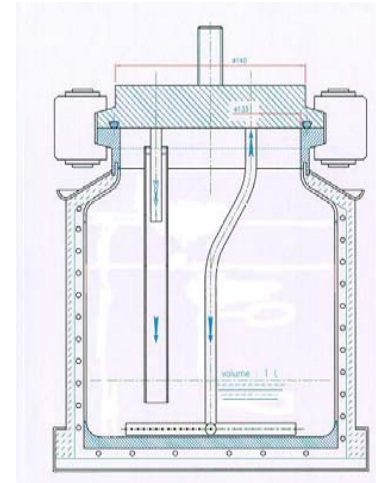
- **EPICUR** (Experimental Program on Iodine Chemistry Under Radiation): ~ 30 essais
 - ✓ Etudier la production d'iode organique depuis l'iode moléculaire adsorbé sur les peintures, en phase gazeuse
 - ✓ Etudier l'oxydation radiolytique de I_2 et CH_3I conduisant à la formation d'oxydes d'iode, I_xO_y
- **CHIP** (CHimie de l'Iode dans le circuit Primaire):
 - ✓ Eléments très réactifs avec I : Cs, Mo, B, Te, Ag, In, Cd et Sn
 - ✓ Essais phénoménologiques visant à déterminer quel(s) système(s) réactionnel(s) explique(nt) la formation et l'arrivée d'iode gazeux du circuit primaire.
 - ✓ Constituer une base de données pour valider des modèles cinétiques

Programme expérimental EPICUR (1/2)



Sources de ^{60}Co

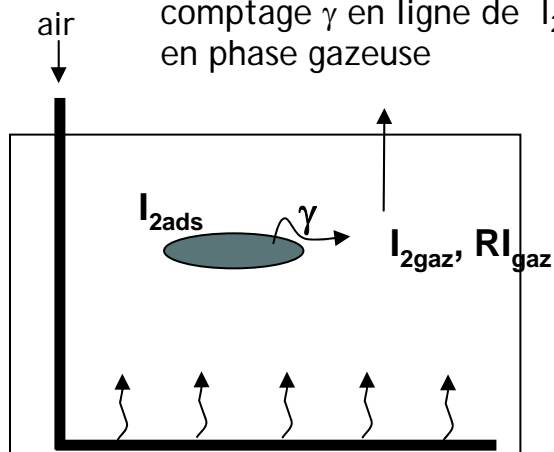
Réservoir d'irradiation
 $V \sim 5 \text{ L}$
 $40 < T < 130^\circ\text{C}$
 $1.2 < P < 4 \text{ bar}$



BAG

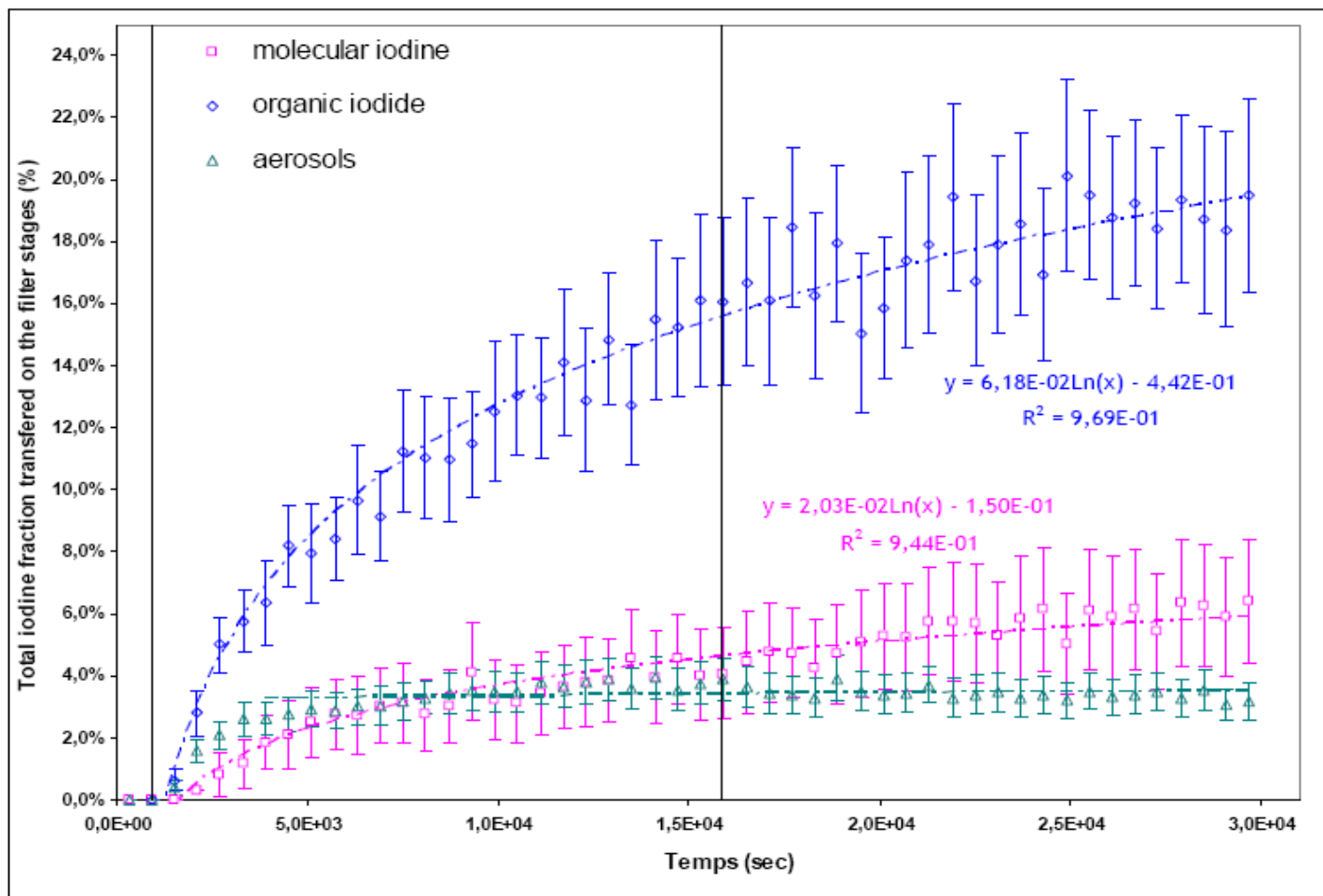
Programme expérimental EPICUR (2/2)

May-pack (Filtres sélectifs) pour comptage γ en ligne de I_2 et RI en phase gazeuse



Résultats essais S2_6_5 :

80°C - $[I_{ads}]_0 = 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}$ - $DD = 2 \text{ kGy.h}^{-1}$ - 60% H.R



Programme expérimental sur l'iode 2005 → 2011

Programme international « ISTP » mené par l'IRSN (8 partenaires dont l'UE)

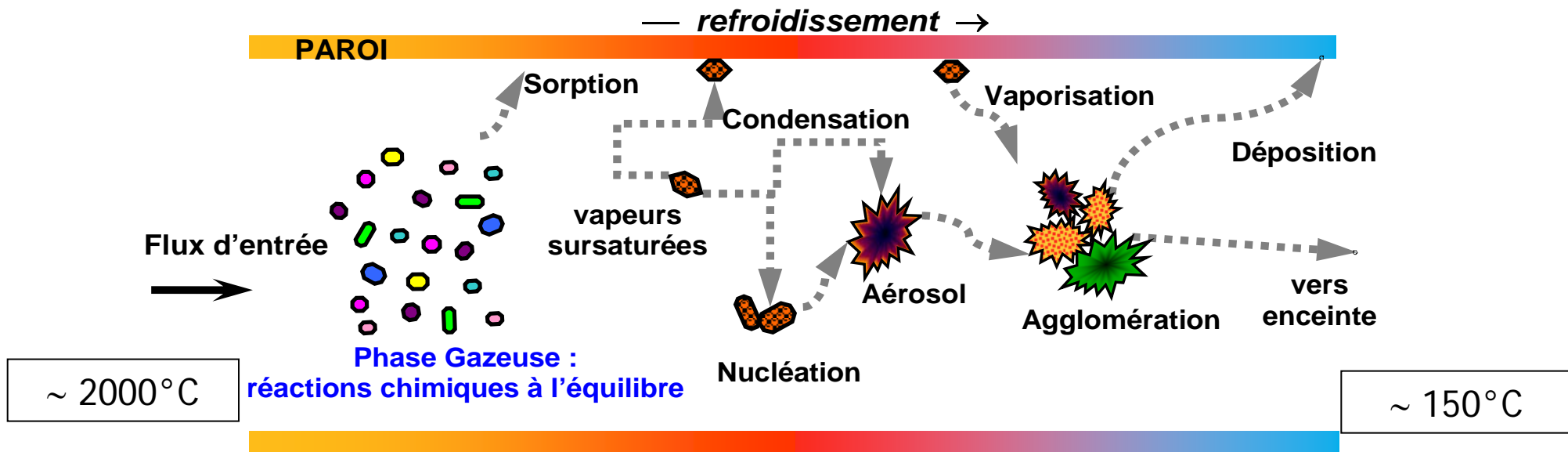
Pour l'étude de l'iode:

- **EPICUR** (Experimental Program on Iodine Chemistry Under Radiation): ~ 30 essais
 - ✓ Etudier la production d'iode organique depuis l'iode moléculaire adsorbé sur les peintures, en phase gazeuse
 - ✓ Etudier l'oxydation radiolytique de I_2 et CH_3I conduisant à la formation d'oxydes d'iode, I_xO_y
- **CHIP** (CHimie de l'Iode dans le circuit Primaire):
 - ✓ Eléments très réactifs avec I : Cs, Mo, B, Te, Ag, In, Cd et Sn
 - ✓ Essais phénoménologiques visant à déterminer quel(s) système(s) réactionnel(s) explique(nt) la formation d'iode gazeux et son arrivée du circuit primaire.
 - ✓ Constituer une base de données pour valider des modèles cinétiques

Programme expérimental CHIP (1/3)

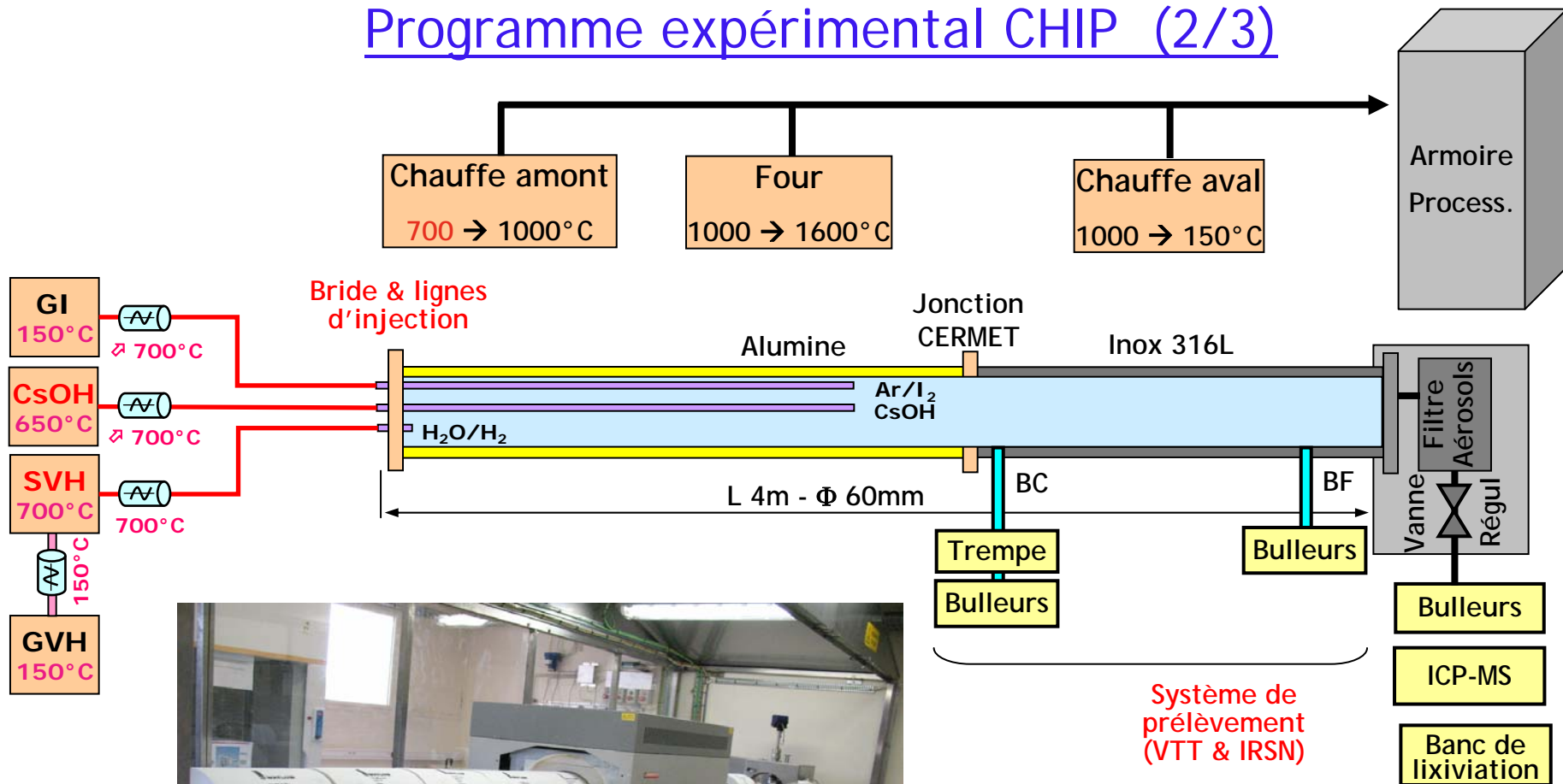
Les résultats des essais PHEBUS-PF indiquent que quelques % arrivent sous forme gazeuse depuis le circuit primaire dans l'enceinte de confinement

Les modèles physico-chimiques sous-estiment cette fraction



*Compréhension de la chimie dans le circuit primaire:
aspects cinétiques car gradients thermiques forts
+ p_{iode} faible + temps de séjour faibles*

Programme expérimental CHIP (2/3)



Programme expérimental CHIP (3/3)

Actions en support :

- Programmes expérimentaux complémentaires pour étudier finement les cinétiques des systèmes {Cs-I-O-H} et {Cd-I-O-H} :
 - ✓ HTMS avec réacteur flux moléculaires ou technique dite de flamme avec flamme plate laminaire
 - ✓ Collaboration avec le SIMaP, CNRS Grenoble
 - ✓ Collaboration avec le PC2A, CNRS Lille
- Elaboration de mécanismes réactionnels et calcul des constantes de vitesse associées avec des méthodes ab-initio :
 - ✓ Collaboration avec le PC2A, CNRS Lille
 - ✓ Collaboration avec l'université de Bratislava
- Analyse de la composition chimique des aérosols par méthodes spectroscopiques
 - ✓ Collaboration avec le LASIR, CNRS Lille

Conclusion

Bien que présent en très faible quantité, l'iode est un produit de fission qui a un très fort impact radiologique en cas d'accident grave.

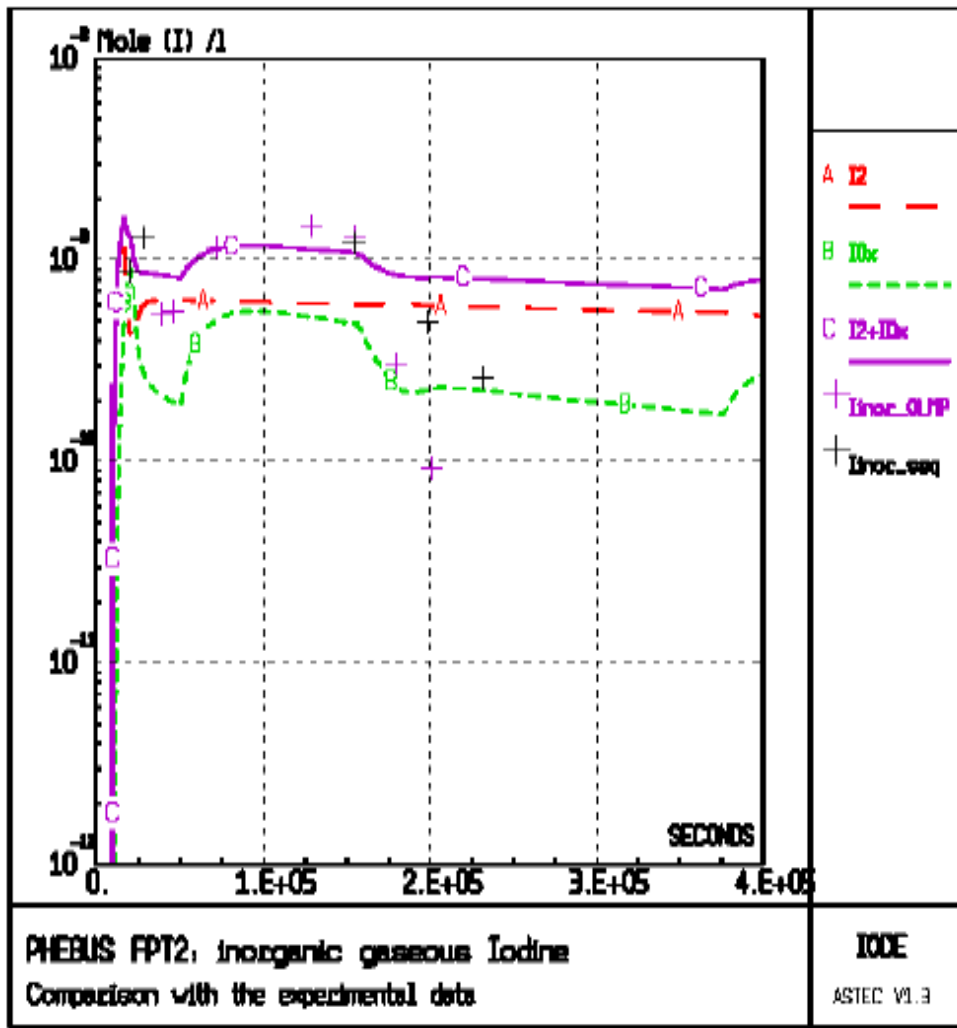
En dépit de son comportement très complexe, la connaissance a bien progressé

- **Chimie en phase aqueuse** : Modélisation quasiment aboutie
- **Volatilité de l'iode** : Compréhension acquise (**PHEBUS-PF**)
- **Iode gazeux à la brèche** : Défi relevé pour tenir compte des cinétiques de réaction (**CHIP**) dans le circuit primaire → large mobilisation de compétences nationales et internationales (universités, CNRS, réseau d'excellence SARNET ...)
- **Chimie en phase gazeuse** : Développements en cours pour obtenir des modèles « satisfaisants », notamment concernant la formation des iodures organiques à partir de l'iode adsorbé sur les peintures (**EPICUR**)

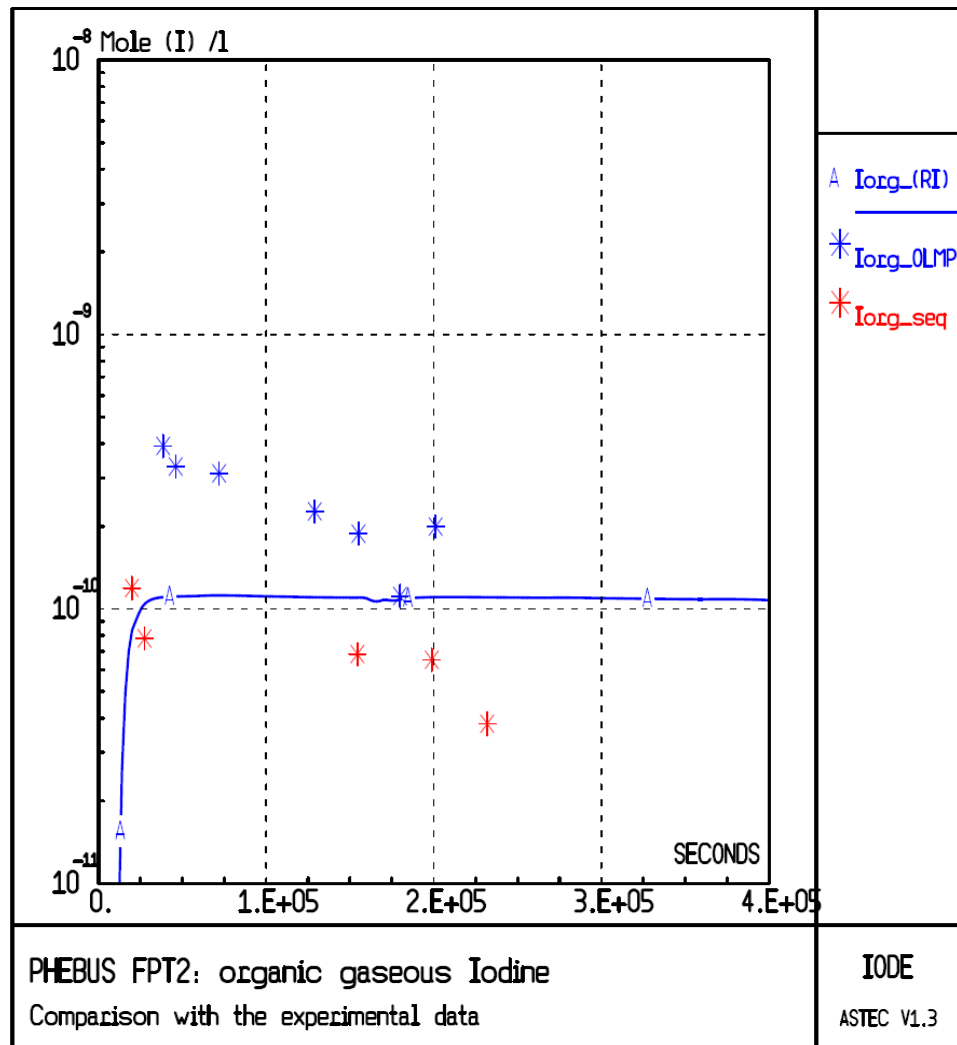
Intégration des modèles dans **ASTEC**, outil de simulation numérique des accidents de fusion de cœur, co-développé par l'IRSN et GRS et largement diffusé, notamment dans l'UE, via le réseau d'excellence **SARNET** (<http://www.sar-net.org/>)

Simulation ASTEC d'un essai intégral PHEBUS-PF: FPT2

I inorganique : bonne tendance et accord ~ quantitatif



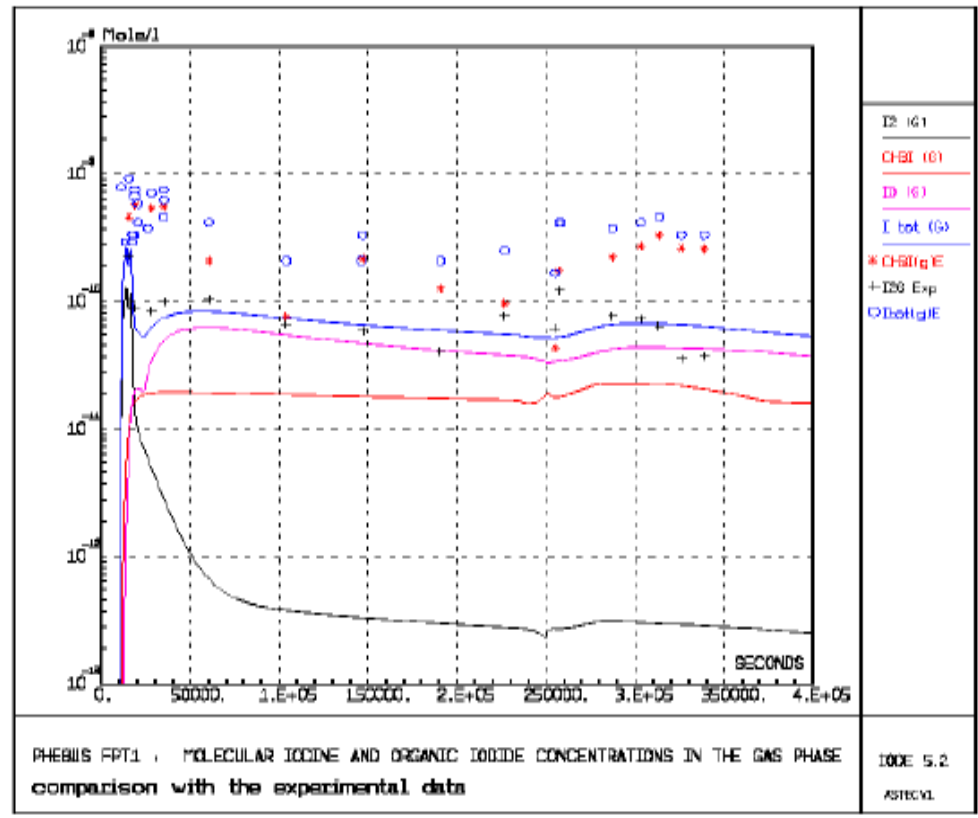
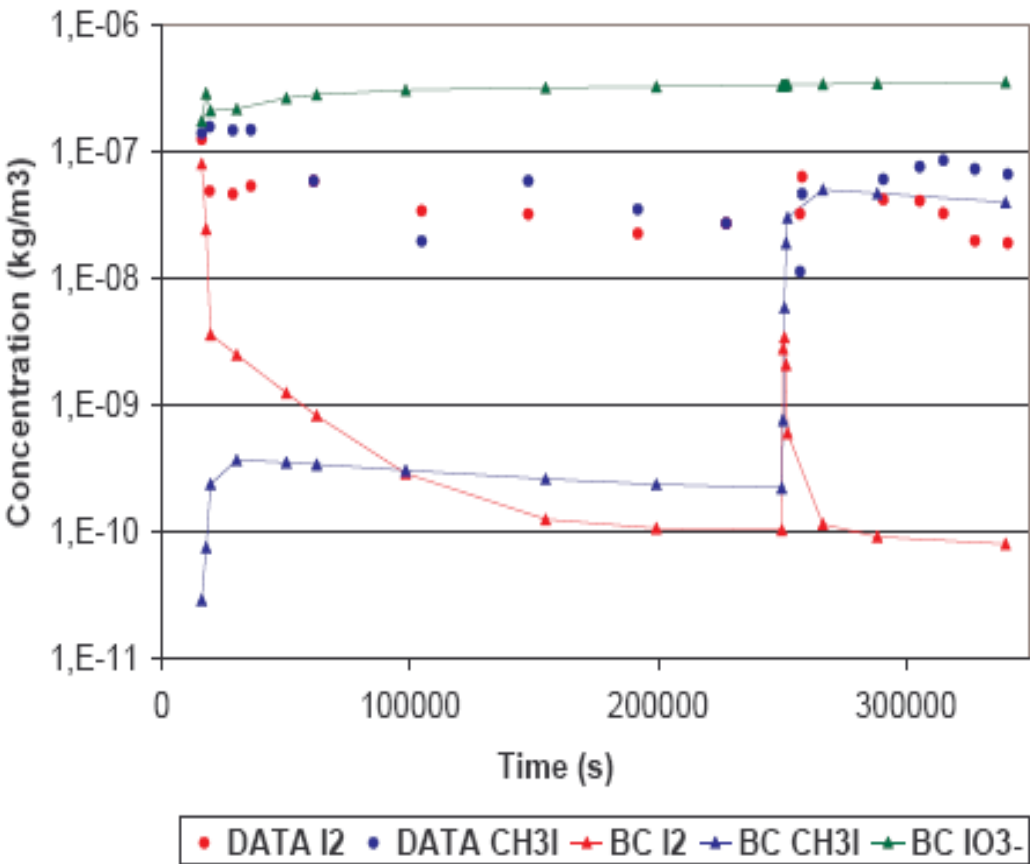
I organique : mauvaise tendance



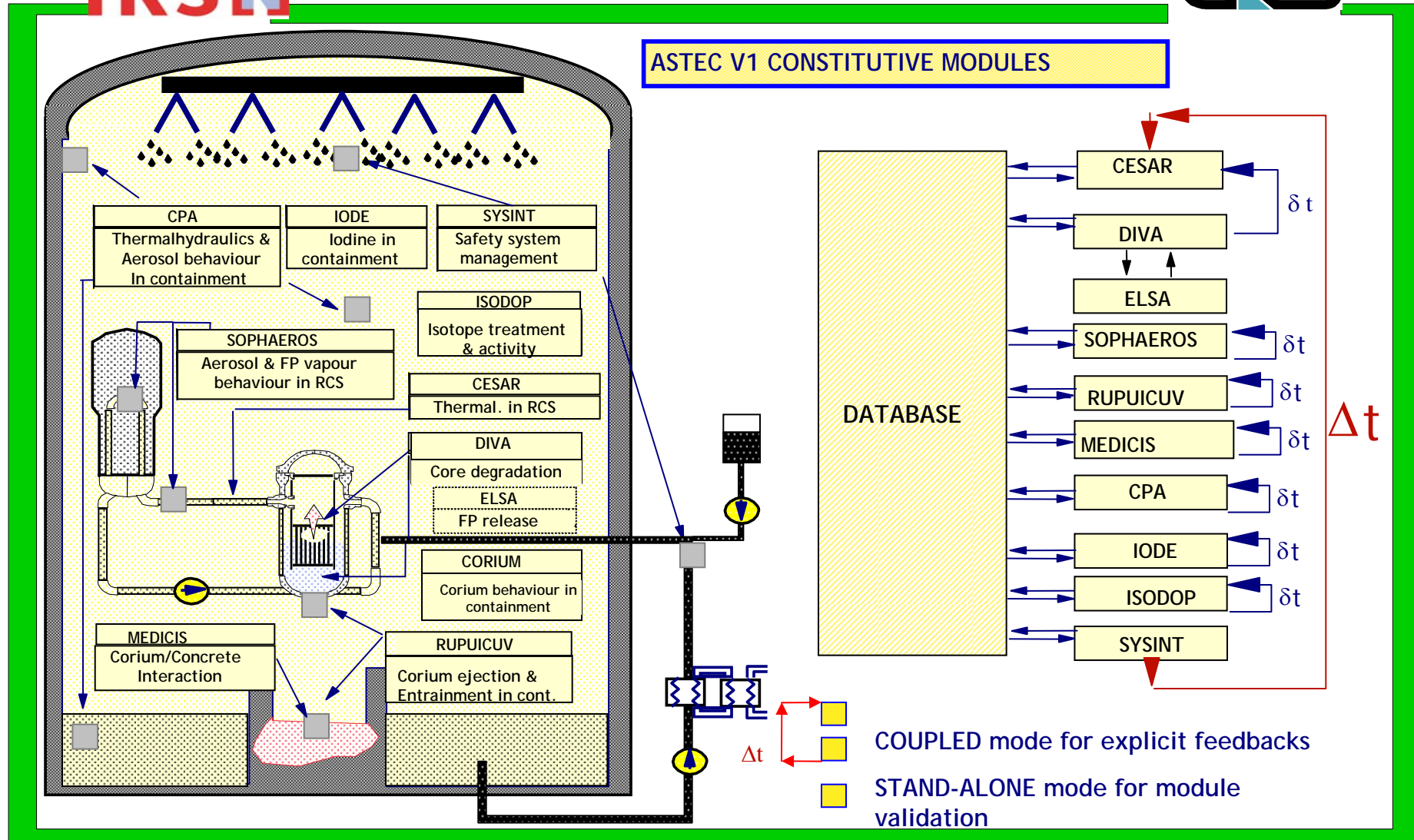
Simulation ASTEC d'un essai intégral PHEBUS-PF: FPT1

Version 1999

Version 2006



Logiciel ASTEC simulant l'intégralité d'un accident de fusion de cœur



IRSN

INSTITUT
DE RADIOPROTECTION
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

Pause.

Reprise à 16h30. Merci.