

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

INSTITUT DE PROTECTION ET DE SURETE NUCLEAIRE

DEPARTEMENT DE SURETE NUCLEAIRE



FR 8203481

RAPPORT DSN N° 531

RADIOLYSE DE SOLUTIONS D'IODURE DE CESIUM
A 35° ET 85° C

M. LUCAS

Seminar on iodine removal from gaseous effluents
in the nuclear industry
Mol, Belgium 21 - 24 Sep 1981
CEA-CONF--6403

RAPPORT DSN N° 531

**RADIOLYSE DE SOLUTIONS D'IODURE DE CESIUM
A 35° ET 85° C**

M. LUCAS

Seminar on iodine removal from gaseous effluents
in the nuclear industry
Mol, Belgium 21 - 24 Sep 1981
CEA-CONF--6403

Lorsque des aérosols d'iodure de césium sont émis dans une enceinte de PWR en situation accidentelle dans les conditions de l'accident de référence, par exemple 5 bars 140°, en présence de vapeur d'eau, les aérosols se transforment en gouttelettes de solution "concentrée" en iodure de césium. Ces gouttelettes dont le diamètre peut, si on admet un comportement analogue aux aérosols étudiés aux Etats Unis dans l'expérience CSE (Rapport BNWL 1457), être compris entre 8 et 30 μ mettent une dizaine d'heures ou plus à tomber au fond de l'enceinte et sont soumises à un débit de dose, dans l'enceinte, qui peut atteindre 2 MRad/heure.

Il est donc important d'étudier les transformations chimiques induites dans ces gouttelettes par l'effet des rayonnements ionisants, ou celui de l'oxygène de l'air de l'enceinte.

Pour des raisons de commodité expérimentale, nous avons étudié non pas des gouttelettes mais des volumes plus importants de solution aqueuse de concentration en Cs supposée proche de celle des gouttelettes.

1 - EVALUATION DE LA CONCENTRATION DE CsI DANS UN AEROSOL

Connaissant la taille de l'aérosol anhydre émis initialement, on peut calculer la concentration de la gouttelette de solution en équilibre avec la vapeur d'eau saturante à la température considérée, et sa dimension. Cet équilibre résulte de deux effets antagonistes : abaissement du potentiel chimique de l'eau de la solution par dilution sous l'influence de la présence du sel, élévation du potentiel chimique de l'eau sous l'influence des forces de tension superficielle. L'expression mathématique de ces 2 phénomènes est la relation de Kelvin (Rapport BNWL 848 p. 24).

D'après l'abaque représentée p. 26 du même rapport, on calcule grossièrement qu'une particule de CsI de diamètre initial 0,03 μ se transforme en une gouttelette de solu-

tion de diamètre $0,2 \mu$ de concentration $5 \cdot 10^{-2}$ M/l en CsI, tandis qu'une gouttelette de diamètre 20μ avec une concentration en CsI égale à $2 \cdot 10^{-3}$ M/l sera obtenue à partir d'une particule initiale de $1,2 \mu$.

Par la suite, ces gouttelettes peuvent évidemment s'agglomérer. Dans les expériences CSE, on a obtenu des gouttelettes de diamètre situé entre 30 et 6μ pour CsOH, ce qui à l'équilibre, devrait correspondre à une concentration entre 8 et $1,5 \cdot 10^{-3}$ M/l en CsOH. Dans la formule de Kelvin, la nature du sel n'intervient seulement que par le nombre d'ions formés de sorte que CsOH et CsI se comporteraient de façon identique.

Par la suite, nous prendrons l'hypothèse que la concentration en CsI dans les gouttelettes d'aérosols est de l'ordre de $8 \cdot 10^{-3}$ M/l.

2 - INFLUENCE DU RAYONNEMENT SUR LA TRANSFORMATION DE I⁻ EN I₂ COMPAREE A CELLE DE L'OXYGENE DE L'AIR

En l'absence de rayonnement, l'oxydation à 25° de solutions d'iodures saturées en oxygène se produit à l'obscurité avec une cinétique donnée à 25° par la relation

$$\frac{d|I_2|}{dt} = 3 \cdot 10^{-8} |I^-| |H^+| \quad \text{tirée de la littérature : [1]}$$

(temps en secondes, concentrations en ions gr, ou en moles par litre).

A PH7, cette cinétique est très lente, puisque en une heure 10^{-9} pour cent de la quantité initiale d'iodure est oxydée. En présence de l'intensité de rayonnement, de l'ordre de $2 \cdot 10^6$ R/h, en une heure le pourcentage d'I₂ obtenu varie entre 1 et 3%, [2], [3], [4].

La présence du rayonnement a pour effet à 25° de multiplier la cinétique de formation de I₂ d'un facteur 10^9

environ. On ne sait pas ce qui se passe à 140°, mais il est vraisemblable que dans les deux cas les cinétiques sont augmentées, et que malgré tout l'oxydation par le rayonnement ionisant est bien plus important que celle provoquée par l'oxygène de l'air.

3 - METHODE EXPERIMENTALE

Les essais ont été conduits en utilisant une cellule thermostatée en verre en forme de U de 250 ml de volume total, chaque jambe du U constituant un compartiment.

Dans le compartiment (A), on met 10 ml de solution $8 \cdot 10^{-3}$ M d'iodure de césium dans de l'eau distillée. Dans le deuxième compartiment (B), on ajoute 10 ml de potasse $2 \cdot 10^{-2}$ M. Ce deuxième compartiment sert de piège à iode et simule l'eau au fond de l'enceinte réacteur. On mesure la quantité d'iodure transférée du premier au deuxième compartiment après irradiation, et on mesure également la quantité d'iodure moléculaire formée par spectrophotométrie d'absorption. De plus, on utilise un dosage à l'électrode spécifique d'ions iodure à l'aide d'une méthode qui nous permet de mesurer la quantité totale d'iodure inorganique, et celle qui se trouve sous forme I_2 . La quantité d'iodure transférée dans le compartiment B correspond à une espèce volatile dans les conditions de l'expérience.

La source d'irradiation est une bombe au cobalt 60 délivrant un débit de dose égal à 0,4 MRad/heure dans la cellule utilisée pour nos expériences.

4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX - INTERPRETATION

Les résultats des analyses concernant les expériences faites à 35° apparaissent dans le Tableau I.

On notera une oxydation de I^- en iode moléculaire.

Cela est voisin des résultats obtenus dans la littérature : [2], [3], [4]. On note un transfert assez important de l'iode, vraisemblablement de l'iode moléculaire formé, dans le compartiment B.

Les résultats des analyses concernant les expériences faites à 85° apparaissent dans le Tableau II. On n'observe pas la présence d'iode moléculaire et un transfert insignifiant d'iode dans le compartiment B, alors que les expériences faites par ailleurs sur des solutions synthétiques contenant I^- et I_2 montrent que dans des conditions de temps et de températures voisines (3 à 6 h et 85°) la quasi totalité (95 à 100%) de l'iode moléculaire est transférée dans le compartiment B. Une chromatographie sur papier permet de confirmer la formation de IO_3^- dans les solutions irradiées à 85°. On est donc amené à conclure qu'à 35° l'irradiation produit surtout I_2 , alors qu'à 85° c'est surtout IO_3^- qui est formé.

On peut alors se demander si IO_3^- ne provient pas de la dismutation de I_2 en I^- et IO_3^- , laquelle serait grandement accélérée par l'élévation de la température, mais nous avons également observé qu'à pH 5, qui est celui des solutions avant et après irradiation, la dismutation de I_2 en IO_3^- et I^- est très lente, aussi bien à 85° qu'à 35°.

On notera cependant que dans les expériences présentes, on simule des gouttelettes très fines par quelques ml de solution. Il est clair qu'un intermédiaire de réaction volatil a beaucoup plus de chances de se vaporiser et donc d'être stabilisé lorsque la réaction se produit dans une gouttelette de quelques μ de diamètre. Cela aurait probablement pour effet de favoriser la formation de I_2 .

On peut conclure provisoirement que l'effet de l'irradiation est de transformer I^- en IO_3^- et I_2 . On essaiera par la suite d'irradier de fines gouttelettes de solution pour évaluer les modifications provoquées par l'état de division de celles-ci.

REFERENCES

- [1] - C. HERBO et J. SIGALLA
Anal. Chem. Acta, 17 (1957), 199.
- [2] - M. LEFORT
Journal de Chimie Physique (1950), 776.
- [3] - T. SAWAI et al.
Bull. Chem. Soc. JAPAN, 39 (1966), 951.
- [4] - CHIEN-CHANG LIN
J. Inorg. Nucl. Chem, 42 (1980), 1101.

TABLEAU I

COMPOSITION FINALE DES SOLUTIONS D'IODURE DE CÉSIUM
APRÈS IRRADIATION À 35°, DÉBIT DE DOSE 0,4 MRad/h

Dose MRad	Compartiment A ions gr/l ($\times 10^2$)		% transféré dans le compartiment B
	I ⁻	1/2 I ₂	
1,2	0,97	0,09	0,3
2,4	0,86	0,20	0,5
8,0	0,81	0,20	5
8,0	0,65	0,08	8
19	1,25	0,10	-

Remarque : coloration jaune intense, pH final : 5,0

TABLEAU II

COMPOSITION FINALE DES SOLUTIONS D'IODURE DE CÉSIUM
APRÈS IRRADIATION À 85°

Dose MRad	Compartiment A ions gr/l (10^2)		% transféré dans le compartiment B
	I ⁻	IO ₃ ⁻	
1,2	0,81	0,14	2
1,2	0,90	0,10	0,1
1,2	1,00	0,10	0,3
2,4	0,90	0,15	0,27
8	1,10	0,07	1
8	0,86	0,01	0,1

Remarque : solutions incolores, pH final : 5,0

DESTINATAIRESDIFFUSION CEA

M. le Haut-Commissaire
 Dg AEN
 DCS
 IPSN
 DSN
 DSN : M. SCHMITT
 SASR
 SASCEL
 SAF
 SAER
 SARRD
 SRNR
 BRTSN
 SASICC
 SESLU
 BPI
 SEC
 SESECT
 SRS

SES
 SENR
 SEEL
 LRES
 SEESNC
 LEESN
 SESTR
 SIES
 SEAREL
 CPr-FaR
 DPr-Cad : M. GRAUBY
 DEDR Saclay
 DRNR Cadarache
 DRE Cadarache
 DER Cadarache
 DEMA Saclay
 DMECN Saclay
 DTCE Grenoble
 DSMN FaR

DIFFUSION HORS CEA

Secrétariat Général du Comité Interministériel de la Sécurité Nucléaire : M. AUGUSTIN
 Service Central de Sûreté des Installations Nucléaires : M. de TORQUAT (+ 3 ex.)
 Ministère de l'Industrie, DII - Lyon : M. DELMAS
 Direction Générale de l'Energie et des Matières Premières : M. BEAUFRERE
 Conseil Général des Mines : M. CLERMONT
 DIGEC
 FRAMATOME : M. le Directeur Général
 NOVATOME : M. le Directeur Général
 TECHNICATOME : M. le Directeur Général
 EdF/Etudes et Recherches
 EdF/SEPTEN (2 ex)
 EdF/SPT
 M. SCHNURER - Bundes Ministerium des Innern - BONN (RFA)
 M. SEIPEL - Bundes Ministerium für Forschung und Technologie - BONN (RFA)
 M. BIRKHOFFER - Technische Universität München - GARCHING (RFA)
 M. KELLERMAN - Gesellschaft für Reaktorsicherheit - KOLN (RFA)
 M. LAFLEUR - U.S.N.R.C. - WASHINGTON (E.U.)
 M. MINOGUE - U.S.N.R.C. - WASHINGTON (E.U.)
 M. KINCHIN - U.K.A.E.A. - Safety and Reliability Directorate - RISLEY (G.B.)
 M. CHARLESWORTH - Nuclear Installations Inspectorate - LIVERPOOL (G.B.)
 M. ALONSO - Junta de Energia Nuclear - MADRID (ESPAGNE)
 M. CARLBOM - Department of Safety and Technical Services - NYKOPING (SUEDE)
 M. NASCHI - Direttore Centrale della Sicurezza Nucleare e della Protezione Sanitaria
 ROMA (ITALIE)

COPIE (SANS P.J.)

M. BARRE (Attaché près de l'Ambassade de France aux Etats-Unis)
 M. CHAVARDES (Attaché près de l'Ambassade de France au Japon)
 M. WUSTNER (Attaché près de l'Ambassade de France en RFA)