



**HAL**  
open science

## Contribution à la modélisation du comportement chimique des aérosols issus d'un feu de sodium par le modèle d'absorption réactive

A. Plantamp, T. Gilardi, H. Muhr, C. Perrais

► **To cite this version:**

A. Plantamp, T. Gilardi, H. Muhr, C. Perrais. Contribution à la modélisation du comportement chimique des aérosols issus d'un feu de sodium par le modèle d'absorption réactive. Colloques conjoints Science et Technologie des Poudres (STP) et Poudres et Matériaux Frittés (PMF), Apr 2015, Nancy, France. cea-02509074

**HAL Id: cea-02509074**

**<https://cea.hal.science/cea-02509074v1>**

Submitted on 16 Mar 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## **Contribution à la modélisation du comportement chimique des aérosols issus d'un feu de sodium par le modèle d'absorption réactive**

PLANTAMP Alice<sup>a\*</sup>, GILARDI Thierry<sup>a</sup>, MUHR Hervé<sup>b</sup> et PERRAIS Christophe<sup>a</sup>

<sup>a</sup>CEA, DEN, DTN/SMTA/LIPC

13108 Saint-Paul-Lez-Durance, France

<sup>b</sup>LRGP CNRS UMR 7274, ENSIC, Université de Lorraine

1 rue Grandville, 54 001 Nancy, France

### **Résumé**

Dans le cadre du développement des réacteurs nucléaires à neutrons rapides, refroidis au sodium, des études sont menées sur les conséquences de feu de sodium et en particulier sur l'impact toxicologique des aérosols lors de leur éventuelle dispersion atmosphérique. Et plus spécifiquement, la carbonatation d'aérosols issus de feu de sodium à partir d'hydroxyde de sodium (NaOH) en carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) est étudiée.

Un nouveau modèle cinétique basé sur l'absorption réactive de  $\text{CO}_2$  et sur la théorie du double film a été développé pour décrire le processus de carbonatation de solution de NaOH, afin de prendre en compte les caractéristiques initiales des aérosols de NaOH en équilibre avec l'atmosphère. Ce modèle a été appliqué dans le cas des aérosols de soude, en considérant l'absorption du  $\text{CO}_2$  à la surface externe des particules. Par comparaison avec les données expérimentales, le modèle a été validé dans la plage étudiée d'humidité relative et de diamètre de particule initial. Toutefois, les valeurs du taux de surface accessible doivent être consolidées et justifiées. La validation de la modélisation doit également être complétée à l'aide de prochaines données expérimentales.

**Mots-clés :** absorption réactive, carbonatation, feu de sodium, aérosol

### **1. Introduction**

Dans le cadre du développement des réacteurs nucléaires de 4<sup>ème</sup> génération, la filière des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) a été retenue par la France comme voie de référence. Les études actuelles se concentrent sur la conception du prototype semi-industriel ASTRID, ainsi que sur les installations de R&D en support. Dans le cadre des analyses de sûreté pour ces installations, le risque de feu de sodium doit être considéré pour évaluer les conséquences de scénarii de fuites accidentelles de sodium liquide transporté dans les différents circuits. Du fait de leur caractère corrosif ou irritant, il est important de pouvoir évaluer le comportement des aérosols susceptibles d'être en partie relâchés et dispersés dans l'atmosphère.

Suite à la combustion du sodium, les aérosols sont constitués d'oxydes de sodium (monoxyde  $\text{Na}_2\text{O}$  et peroxyde  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ). Ils vont ensuite réagir rapidement avec l'humidité de l'air pour se transformer en aérosols d'hydroxyde de sodium (NaOH) qui sont toxiques du fait de leur caractère corrosif. Ces aérosols sont susceptibles de s'hydrater jusqu'à former de fines gouttelettes de soude qui vont ensuite se carbonater par réaction avec le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) atmosphérique. Les aérosols de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sont par contre beaucoup moins toxiques que ceux de soude. C'est pourquoi l'évaluation de l'impact des aérosols doit être précisée, notamment au niveau de leur évolution chimique. Parmi les réactions citées, l'oxydation du sodium et l'hydratation des oxydes peuvent être considérées comme des réactions instantanées. La carbonatation des aérosols de soude étant plus lente, elle représente la réaction limitante du processus et l'étude s'est donc focalisée sur cette réaction de carbonatation, comme cela a été précédemment proposé par Cooper (1980) et par Gilardi et al. (2013).

---

\* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : [alice.plantamp@cea.fr](mailto:alice.plantamp@cea.fr)

Une nouvelle modélisation, basée sur la théorie de l'absorption réactive, a été mise en place puis appliquée aux aérosols de NaOH. Par des comparaisons avec les données expérimentales, ce modèle a été validé sur la gamme étudiée d'humidité atmosphérique et de diamètre initial des particules.

## 2. Modélisation de la cinétique de carbonatation

Lors de la transformation chimique des aérosols issus d'un feu de sodium, la carbonatation de l'hydroxyde de sodium avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique est l'étape à modéliser et elle peut être écrite de la façon suivante:  $2 \text{NaOH}_{(\text{solide ou liquide})} + \text{CO}_{2(\text{gaz})} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}_{(\text{solide})}$ .

Les études de Clough et Garland (1971), Cooper (1980) et Ramsdale (1989) ont permis de montrer que le modèle à cœur rétrécissant semble, en première approche, adapté pour prédire la conversion chimique des aérosols de soude en carbonate de sodium. Il a en effet été validé sur certains résultats expérimentaux, de Hofmann et al. (1979), de Cherdron et al. (1984) et de Subramanian et al. (2009), pour des aérosols de faible diamètre ( $\leq 1$  micron) et pour des humidités relatives supérieures à 20%. Le modèle à cœur rétrécissant est construit pour étudier une réaction hétérogène entre un réactif fluide et une particule solide de réactif. Cependant, l'analyse de l'état initial des aérosols d'hydroxyde de sodium a montré que ce dernier se présente généralement sous forme liquide, en solution aqueuse plus ou moins concentrée selon l'humidité atmosphérique. En effet, l'hydroxyde de sodium étant hygroscopique et déliquescent, l'humidité relative détermine directement l'état physique initial de ces aérosols hydratés et leurs caractéristiques (taille des particules et densité du mélange). C'est pourquoi, il a été choisi de mettre en place une modélisation plus adaptée aux réactions entre deux fluides. Les études de Danckwerts (1970), Colle (2006), entre autres mettent en évidence que le phénomène d'absorption réactive du CO<sub>2</sub> dans une solution d'hydroxyde de sodium permet de décrire la cinétique de la réaction de carbonatation. Par conséquent, ce type de modèle a été appliqué pour décrire la cinétique de carbonatation pour le cas des aérosols de soude.

Parmi les théories permettant de quantifier le transfert à l'interface gaz-liquide, lors de l'absorption physique d'un gaz à la surface d'un liquide, la plus utilisée est celle du double film de Whitman (1923).

Dans cette théorie, la résistance au transfert de masse est localisée de part et d'autre de l'interface dans deux films minces, où le transfert est contrôlé par la diffusion moléculaire. La présence d'une réaction chimique après l'absorption induit une augmentation de la vitesse de transfert dans la phase liquide, donc de la vitesse d'absorption globale. Cette augmentation est modélisée par le facteur d'accélération E, défini comme étant le rapport du flux de matière en phase liquide avec réaction chimique et de celui obtenu dans le cas d'une absorption physique pure (sans réaction chimique).

En prenant en compte le fait que dans le cas de l'absorption du CO<sub>2</sub> atmosphérique à la surface d'aérosols de soude, le réactif limitant est le CO<sub>2</sub>, deux étapes principales peuvent être distinguées dans le mécanisme de cette réaction, à savoir :

- le transport externe du CO<sub>2</sub> de l'atmosphère vers la surface de la particule, dans le film de gaz,
- l'absorption réactive du CO<sub>2</sub> dans la solution de NaOH, à la surface de la particule, dans le film de liquide.

Le flux de CO<sub>2</sub> dans le film liquide  $N_L$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ), et celui dans le film gaz  $N_G$ , sont donnés, pour le modèle du double film avec absorption réactive, par les expressions suivantes :

$$N_L = k_L E (C_{\text{CO}_2,i} - C_{\text{CO}_2,L}) \quad (1)$$

$$N_G = k_G (C_{\text{CO}_2,\infty}^g - C_{\text{CO}_2,i}^g) \quad (2)$$

avec :  $k_L$  coefficient de transfert côté liquide ( $\text{m.s}^{-1}$ ),

E facteur d'accélération,

$C_{\text{CO}_2,x}$  concentration en CO<sub>2</sub> en phase liquide, x = i à l'interface ou L dans le liquide ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).

$k_G$  coefficient de transfert côté gaz ( $\text{m.s}^{-1}$ ),

$C_{\text{CO}_2,x}^g$  concentration en CO<sub>2</sub> en phase gaz, x = i à l'interface ou  $\infty$  dans le gaz ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).

Le profil de concentration en gaz dans la particule peut être représenté comme sur la figure 1, sur laquelle l'absorption et la réaction du CO<sub>2</sub> sont différenciées.

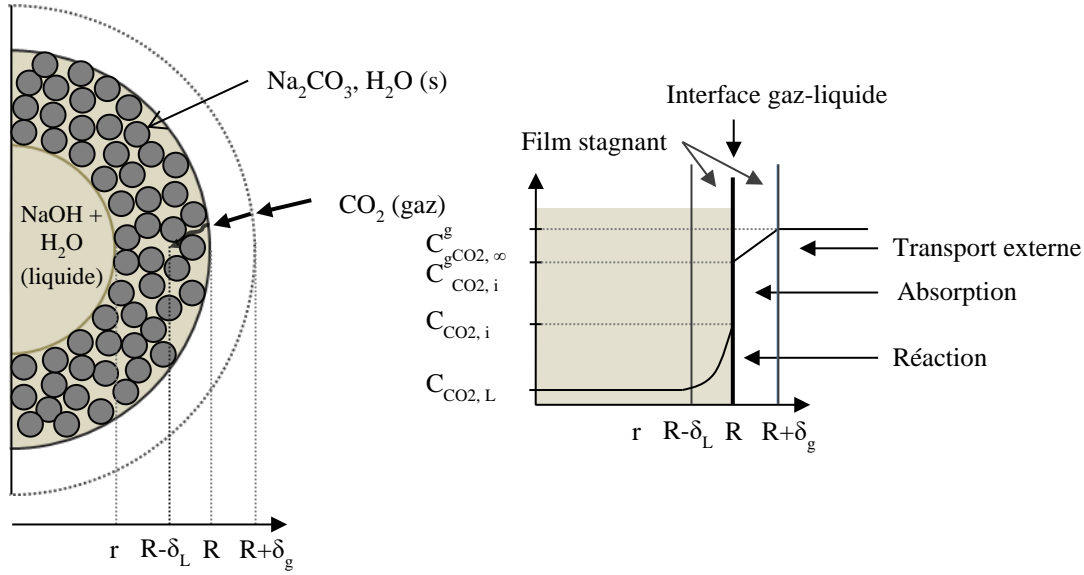


Figure 1. Profil de concentration en CO<sub>2</sub> dans la particule

Les flux molaires de CO<sub>2</sub> (en mol.s<sup>-1</sup>) pour chaque étape sont reliés d'une part aux flux N<sub>G</sub> et N<sub>L</sub> et d'autre part au taux de conversion de NaOH, noté X<sub>NaOH</sub>, par les relations suivantes :

- Transport externe :  $J_{CO_2} = 4 \pi R^2 N_G$  (3)

- Absorption réactive :  $J_{CO_2} = 4 \pi R^2 \tau_{surf} N_L$  (4)

- Lien avec le taux de conversion de NaOH (réaction) :  $J_{CO_2} = \frac{1}{2} n_{NaOH}^o \frac{dX_{NaOH}}{dt}$  (5)

avec :  $\tau_{surf}$  le taux de surface accessible au niveau de la surface extérieure de rayon R,  
 $n_{NaOH}^o$  la quantité initiale de NaOH contenue dans l'aérosol (mol),  
 t : le temps de réaction (s).

### 3. Application du modèle d'absorption réactive aux aérosols de NaOH

Afin de déterminer l'ordre de la réaction chimique et si celui-ci peut être simplifié, il est possible de se baser sur un calcul du rapport entre le facteur d'accélération en réaction instantanée (noté E<sub>inst</sub>) et le nombre de Hatta, noté Ha et défini comme étant le rapport du flux de transfert maximal en présence de réaction par le flux de transfert maximal dans le film liquide par diffusion. Si ce rapport est petit devant l'unité, la réaction peut être considérée comme étant du pseudo premier ordre (par rapport au réactif limitant) selon les conditions opératoires, d'après Danckwerts (1970). Le nombre de Hatta, et le facteur d'accélération en réaction instantanée, sont définis dans Colle (2006) et valent respectivement dans notre cas :

$$Ha = \frac{\sqrt{k_{OH^-} D_{CO_2} C_{OH^-L}}}{k_L} \quad (6)$$

$$E_{inst} = 1 + \frac{1}{2} \frac{D_{OH^-} C_{OH^-L}}{D_{CO_2} C_{CO_2,i}} \quad (7)$$

avec :  $k_{OH^-}$  la constante de vitesse (m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) liée à la vitesse de réaction  $r = k_{OH^-} C_{OH^-L} C_{CO_2,i}$ ,  
 comme montré dans Pohorecki et Moniuk (1988),  
 $D_{CO_2}$  le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans le liquide (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>),  
 $D_{OH^-}$  le coefficient de diffusion des ions OH<sup>-</sup> dans le liquide (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).

Le nombre de Hatta permet également de déterminer le régime cinétique de la réaction. Si la réaction est du pseudo 1<sup>er</sup> ordre, la réaction chimique a lieu entièrement dans le film liquide et le facteur d'accélération E se calcule selon l'expression :

$$E = \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \approx Ha \text{ si } Ha > 3. \quad (8)$$

### 3.1. Calcul du nombre de Hatta et du facteur d'accélération

Le bilan matière permet de relier le taux de conversion de NaOH ( $X_{NaOH}$ ) à la concentration résiduelle en soude, en considérant que la quantité d'eau est constante dans la particule. Cette quantité d'eau initiale absorbée par la particule de NaOH est elle-même fonction de l'humidité relative, et se détermine à partir de données sur l'équilibre liquide-vapeur de l'eau à la surface de la particule de solution de NaOH de diverses molalités.

Il a été supposé que l'équilibre thermodynamique de la particule avec l'environnement est atteint. A partir des données expérimentales de Hamer et Wu (1972) du coefficient osmotique définissant cet équilibre, une relation a été établie entre l'humidité relative et la fraction molaire en NaOH dans la solution. Par ailleurs, à partir de données physiques du CRC Handbook de Lide (1998), une relation linéaire a été établie entre la fraction molaire de NaOH et la densité de la solution. Par conséquent le rayon de la particule hydratée  $R_o$  a ainsi été défini par une relation en fonction de l'humidité relative.

La constante de vitesse  $k_{OH^-}$  peut se calculer à partir de l'expression ci-dessous donnée par Pohorecki et Moniuk (1988), en supposant l'extrapolation possible à des forces ioniques supérieures à 6 mol.L<sup>-1</sup> :

$$\log \frac{k_{OH^-}}{k_{OH^-}^\infty} = 0,221 I - 0,016 I^2 \quad (9)$$

avec :  $I$  la force ionique de la solution (mol.m<sup>-3</sup>),

$k_{OH^-}^\infty$  la constante de vitesse à dilution infinie (m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>), fonction de la température  $T$  (K) par la relation suivante :  $\log k_{OH^-}^\infty = 11,895 - 2382/T$  issue de Pohorecki et Moniuk (1988).

Le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans une solution de soude de concentration  $C_{OH-L}$  est calculé à partir de la relation suivante issue des données expérimentales de Nijssing et al. (1959) :

$$D_{CO_2} = D_{CO_2/eau} \left( \frac{\mu_{sol}}{\mu_{eau}} \right)^\alpha \text{ avec } \alpha = 0,85 \quad (10)$$

avec :  $D_{CO_2/eau}$  le coefficient de diffusion de CO<sub>2</sub> dans l'eau (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), fonction de la température  $T$  selon l'équation donnée par Pohorecki et Moniuk (1988),

$\mu_{sol}$  la viscosité de la solution (Pa.s), selon la fraction de NaOH, valeurs issues de Lide (1998),

$\mu_{eau}$  la viscosité de l'eau à la température  $T$  (Pa.s), valeurs tabulées dans Lide (1998).

La concentration de CO<sub>2</sub> à l'interface côté liquide,  $C_{CO_2,i}$ , est supposée à l'équilibre avec la pression partielle  $p_{CO_2,i}$  à l'interface ; cet équilibre est exprimé dans notre cas par la loi de Henry, en introduisant la constante de Henry du CO<sub>2</sub>,  $H$  (mol.m<sup>-3</sup>.Pa<sup>-1</sup>), ou solubilité définie par :  $C_{CO_2,i} = H p_{CO_2,i}$ .

Cette solubilité de CO<sub>2</sub> dans une solution de NaOH, varie en fonction de la force ionique du milieu, et a été calculée à partir des données de Schumpe (1993), et de la relation :

$$\log \frac{H}{H^\circ} = \sum_{ion i} C_i (h_i + h_{gaz}) \quad (11)$$

avec :  $H^\circ$  = la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure (mol.m<sup>-3</sup>.Pa<sup>-1</sup>), fonction de la température,

$h_i$  et  $h_{gaz}$ , les contributions des ions et du gaz (m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>), dont les valeurs sont données dans Schumpe (1993) et Danckwerts (1970).

Le coefficient de diffusion des ions OH<sup>-</sup> dans une solution aqueuse de NaOH peut s'estimer à partir de l'expression ci-après donnée par Danckwerts (1970), faisant intervenir les conductivités ioniques des ions Na<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>, notées  $\lambda_{Na^+}$  et  $\lambda_{OH^-}$  (S.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>), et le coefficient d'activité moyen  $\gamma$  de l'électrolyte, ainsi que les constantes de Faraday  $F$  et des gaz parfaits  $R$ .

$$D_{OH^-} = \frac{RT}{2F^2} \frac{\lambda_{Na^+} \lambda_{OH^-}}{\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}} \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_{NaOH}} \right) \quad (12)$$

Les valeurs du coefficient d'activité moyen  $\gamma$  sont issues du logiciel ProphyPlus de Prosim<sup>®</sup>, calculées en utilisant le modèle thermodynamique Sour Water et celui d'Edwards pour le calcul des coefficients d'activités.

Le coefficient de transfert de matière en phase liquide  $k_L$  a été calculé à partir du nombre de Sherwood  $Sh_L$ , lui-même estimé dans le cas de la convection naturelle dans une particule sphérique à partir du nombre de Schmidt  $Sc_L$  et celui de Grashof  $Gr$  selon les expressions suivantes, données par Churchill (1983):

$$Sh_L = 2 + 0,569 (Sc_L Gr)^{1/4} \text{ pour } Sc_L \geq 0,7 \text{ et } Gr.Sc_L < 10^8 \quad (13)$$

avec :  $\rho_{mél}$  la densité de mélange de la solution ( $kg.m^{-3}$ ), dont les valeurs sont issues de Lide (1998).

Dans le tableau 1 sont données les valeurs des paramètres physiques calculés pour évaluer le nombre de Hatta et le facteur d'accélération, en fonction du taux de conversion de NaOH, pour une humidité relative de 50%, à une température de 20°C. Comme le rapport  $E_{inst}/Ha$  est plus petit que l'unité, on déduit que la réaction de carbonatation dans les conditions étudiées peut être considérée comme du pseudo 1<sup>er</sup> ordre par rapport au CO<sub>2</sub> (large excès de NaOH), et le facteur d'accélération a été calculé à l'aide de la relation (8). L'évolution de ce dernier avec le taux de conversion permet de montrer que la réaction a une influence de plus en plus faible sur la cinétique de l'absorption réactive.

Tableau 1. Paramètres physiques du modèle pour le calcul du nombre de Hatta et du facteur d'accélération, en fonction du taux de conversion de NaOH, pour une humidité de 50%.

$X_{NaOH}$	0,000	0,250	0,500	0,750	0,990
$C_{NaOH} = I$ (mol.L <sup>-1</sup> )	8,22	6,435	4,488	2,354	0,099
$k_{OH^-}$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	3,20E+04	3,38E+04	2,75E+04	1,59E+04	6,18E+03
$D_{CO_2}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,66E-10	3,02E-10	4,89E-10	1,06E-09	1,77E-09
$k_L$ (m.s <sup>-1</sup> )	3,82E-04	3,53E-04	4,77E-04	9,36E-04	1,44E-03
Ha	17,291	22,924	16,275	6,742	0,719
$D_{OH^-}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	6,03E-07	5,85E-07	5,65E-07	5,28E-07	4,38E-07
$C_{CO_2,i}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	8,12E-07	1,54E-06	3,11E-06	6,69E-06	1,50E-05
$E_{inst}$	1,84E+10	4,04E+09	8,35E+08	8,73E+07	8,15E+05
Ha / $E_{inst}$	9,39E-10	5,67E-09	1,95E-08	7,72E-08	8,83E-07
E	17,29	22,924	16,275	6,742	1,167

### 3.2. Modèle de transfert :

A partir des expressions des flux molaires de CO<sub>2</sub> décrites dans le paragraphe 2, l'expression suivante, reliant le taux de conversion de NaOH et le temps de réaction, a été déduite :

$$dt = \frac{n_{NaOH}^0}{8\pi C_{CO_2,\infty}} \frac{1}{R^2} \left( \frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_L \tau_{surf} E_H R T} \right) dX_{NaOH} \quad (14)$$

Comme l'intégration de cette équation n'est pas réalisable simplement, l'évolution du temps de réaction est calculé par incrémentation en appliquant des pas successifs du taux de conversion (avec un pas  $dX_{NaOH} = 0,01$ ).

L'estimation du paramètre  $\tau_{surf}$  en fonction des conditions atmosphériques (humidité relative et diamètre initial des aérosols), et du taux de conversion est nécessaire, même s'il n'existe pas à notre connaissance de modèle particulier pour évaluer cette variable. Pour l'instant, ce paramètre a été ajusté par rapport aux résultats expérimentaux de Subramanian et al. (2009), de Cherdron et al. (1984) et de Hofmann et al. (1979), en considérant une diminution progressive (entre 1 et 0) avec le taux de conversion.

#### 4. Comparaison avec les données expérimentales

Le modèle d'absorption réactive comme décrit ci-dessus a été comparé à plusieurs données expérimentales disponibles : celles de Hofmann et al. (1979), de Cherdron et al. (1984) et de Subramanian et al. (2009). Les paramètres du modèle ont été adaptés aux données expérimentales propres à chaque étude, comme l'humidité relative, le diamètre initial des aérosols et la pression partielle de CO<sub>2</sub>. Les valeurs du taux de surface accessible  $\tau_{surf}$  ajustées pour chaque condition d'essai utilisé pour la comparaison sont données dans le tableau 2 suivant.

Tableau 2. Valeurs du taux de surface accessible  $\tau_{surf}$  selon le taux de conversion  $X_{NaOH}$  pour les données de Subramanian et al. (2009,) Cherdron et al. (1984) et Hofmann et al. (1979)

$X_{NaOH}$	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,99
Hofmann et al (1979) - HR = 70% - cas 4	100%	36%	3,8%	0,79%	0,32%	0,27%
Subramanian et al. (2009) - HR = 50 et 65% - cas 1	100%	58%	12%	1,1%	0,29%	0,15%
Cherdron et al (1984) - HR = 50 - 56 % - cas 2	100%	57%	22%	4,5%	0,75%	0,13%
Hofmann et al (1979) - HR = 40% - cas 3	100%	69%	30%	4,9%	0,44%	0,03%

Les graphes suivants représentent les données expérimentales de Subramanian et al. (2009) et Cherdron et al. (1984) (figure 2) et de Hofmann et al (1979) (figure 3), et pour chaque condition, la courbe du modèle calculé avec les valeurs d'humidité, de diamètre initial et de taux de surface correspondant au cas étudié.

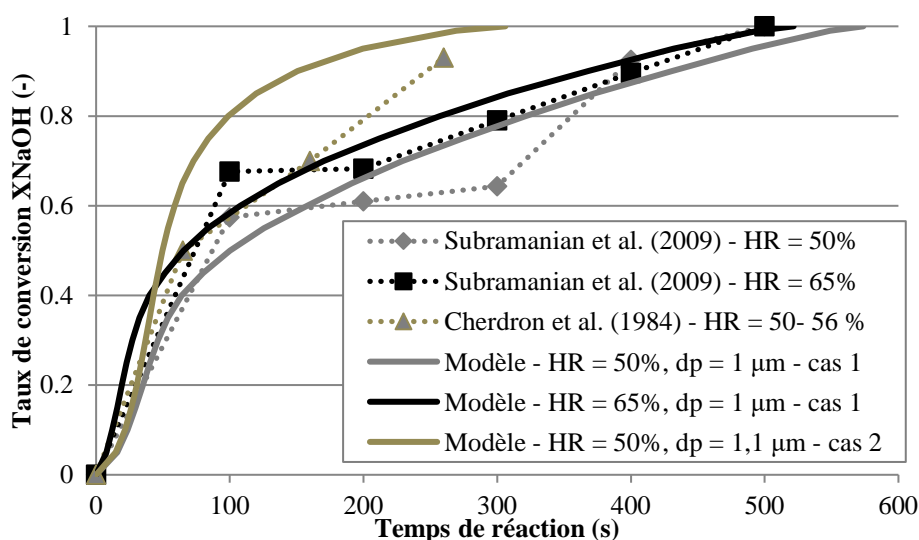


Figure 2. Graphe de comparaison entre les données expérimentales de Subramanian et al. (2009) et de Cherdron et al. (1984) (lignes discontinues) et le modèle d'absorption réaction (lignes continues)

On peut noter sur la figure 2 que les deux courbes du modèle calculé pour 50% d'humidité et des tailles de particules initiales proches (1 et 1,1 µm) diffèrent l'une de l'autre. En effet, deux jeux de valeurs du taux de surface accessible  $\tau_{surf}$  ont été nécessaires pour l'ajustement. Parallèlement on note une différence de l'évolution du taux de conversion mesuré entre les essais de Cherdron et al. (1984) et de Subramanian et al. (2009) alors qu'ils sont réalisés a priori dans des conditions voisines. Il est possible que cette différence soit liée aux incertitudes sur les mesures expérimentales et sur les conditions opératoires difficiles à contrôler tout au long de chaque essai.

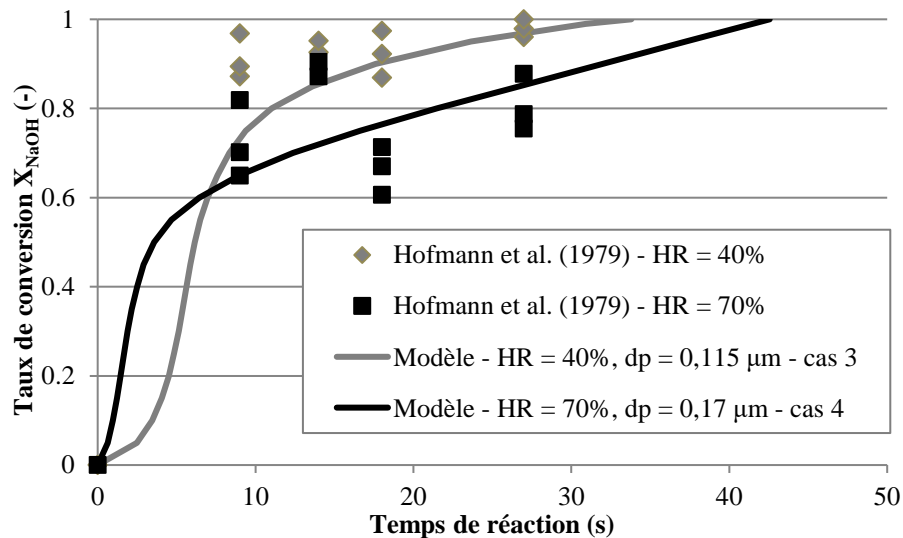


Figure 3. Graphe de comparaison entre les données expérimentales de Hofmann et al. (1979) (points) et le modèle d'absorption réaction (lignes)

Grâce à l'ajustement par le paramètre de taux de surface accessible, on obtient une bonne concordance entre le modèle et les données expérimentales pour la gamme d'humidité étudiée (de 40 à 70 %) et de diamètre initial (de 0,12 à 1,1 micron). De plus, l'évolution du temps de réaction total avec l'humidité relative concorde avec les observations expérimentales : en effet, pour des tailles de particule équivalentes, ce temps de réaction total diminue quand l'humidité relative augmente comme montré dans les expériences de Subramanian et al. (2009). Dans le cas des essais de Hofmann et al. (1979), cette tendance n'est pas reproduite (cf figure 3) car on subit à la fois les effets antagonistes de l'humidité relative et du diamètre initial sur le taux de conversion. Ces premières comparaisons doivent être confirmées par de nouvelles données expérimentales, obtenues sur une gamme d'humidité relative plus étendue et dans des conditions d'atmosphère mieux contrôlées, qui sont envisagées prochainement.

## 5. Conclusions et perspectives

Afin de décrire la cinétique de carbonatation d'aérosols de soude lors de leur dispersion atmosphérique, un modèle d'absorption réactive, par la théorie du double film, a été choisi à partir notamment des études de Danckwerts (1970) et Colle (2006). Ce modèle d'absorption réactive a été appliqué au cas des aérosols issus d'un feu de sodium, en considérant l'hydratation des particules d'hydroxyde de sodium instantanée, puis l'absorption réactive du  $\text{CO}_2$  à la surface extérieure de la particule.

Les premières comparaisons effectuées avec les données de Hofmann et al. (1979), de Cherdron et al. (1984) et de Subramanian et al. (2009) ont permis de valider ce modèle basé sur la prise en compte des diverses étapes de transfert, dont l'absorption réactive. Cependant elles doivent être confirmées avec d'autres données expérimentales sur une gamme d'humidité relative plus étendue et dans des conditions d'atmosphère mieux contrôlées. Ces comparaisons pourront également consolider les valeurs utilisées actuellement pour le taux de surface accessible au gaz  $\text{CO}_2$  ( $\tau_{\text{surf}}$ ), paramètre mal connu pour le moment.

## Références

- Cherdron, W., Jordan, S. et Linder, W., 1984, Sodium fire particles - chemical transformation and properties, Proc. Conf. Liquid Metal Engineering and Technology, Oxford, Avril 1984, 287-290
- Churchill, S.W., 1983, Free Convection around Immersed Bodies, *Heat Exchanger Design Handbook*, Schlunder, E.U., ed., Hemisphere Publishing, New York, NY
- Clough, W. et Garland, J., 1971, The behavior in the atmosphere of the aerosols from a sodium fire, J. Nuclear Energy, 25, 425-435
- Colle, S., 2006, Etude thermodynamique et cinétique de l'absorption du dioxyde de soufre dans des solutions d'acide sulfurique de moyennes et fortes concentrations contenant du peroxyde d'hydrogène,



Thèse de doctorat, Chapitres 5 et 10, Faculté polytechnique de Mons, Belgique.

Cooper, D.W., 1980, Prediction of the rates of chemical transformation of sodium fire aerosols, Proc. CSNI Specialist Meeting on Nuclear Aerosols in Reactor Safety, Gatlinburg, Tennessee, USA, Avril 1980, 181-195

Danckwerts, P. V., 1970, Gas-liquid reactions, McGraw-Hill Book Co., New York

Gilardi, T., Chassery, A., Baskaran, R., Subramanian, V., Latgé, C. et Perrais, C., 2013, Modelling of the chemical behavior of sodium fire aerosols during atmospheric dispersion, Int. Conf. Fast Reactors and Related Fuels, IAEA, Mars 2013, Paris

Hamer, W.J. et Wu, Y-C, 1972, Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25 °C, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, 1047-1099

Hofmann, C., Jordan, S. et Linder, W., 1979, Chemical reactions of sodium fire aerosols in the free atmosphere, J. Aerosol Sci., 10, 191-192

Lide, D., 1998, *CRC Handbook of chemistry and physics*, 79<sup>ème</sup> édition, CRC Press, New York

Nijssing, R.A.T.O., Hendriksz, R.H. et Kramers, H., 1959, Absorption of carbon dioxide in jets and falling films of electrolyte solutions, with and without chemical reaction, Chem. Eng. Sci. 10, 88-104.

Pohorecki, R. et Moniuk, W., 1988, Kinetics of reaction between carbon dioxide and hydroxyl ions in aqueous electrolyte solutions, Chem. Eng. Sci., 43, 1677-1684

Ramsdale, S., 1989, The chemical conversion and dispersion of toxic sodium fire aerosols in the atmosphere, J. Aerosol Sci., 20, 1401-1404

Schumpe A., 1993, The estimation of gas solubilities in salt solutions, Chem. Eng. Sci., 48 (1), 153-158

Subramanian, V., Sahoo, P., Malathi, N., Ananthanarayanan, R., Baskaran, R. et Saha, B., 2009, Studies on chemical speciation of sodium aerosols produced in sodium fire, Nuclear Technology, 165, 257-269

Whitman, W. G., 1923, The two-film theory of gas absorption, Chem. Met. Eng., 29, 146-148

---

## **Contribution to the modelling of the chemical behavior of sodium fire aerosols using reactive absorption model**

PLANTAMP Alice<sup>a\*</sup>, GILARDI Thierry<sup>a</sup>, MUHR Hervé<sup>b</sup> et PERRAIS Christophe<sup>a</sup>

<sup>a</sup>CEA, DEN, DTN/SMTA/LIPC

13108 Saint-Paul-Lez-Durance, France

<sup>b</sup>LRGP CNRS UMR 7274, ENSIC, Université de Lorraine

1 rue Grandville, 54 001 Nancy, France

### **Abstract**

The use of liquid sodium, as a coolant in Sodium cooled Fast Reactors (SFR) circuits, requires studying the consequences of a sodium fire for safety analysis, and particularly the toxicological impact of sodium fire aerosols. More particularly, the carbonation of sodium fire aerosols from sodium hydroxide (NaOH) to sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) is investigated.

A new kinetic model based on the CO<sub>2</sub> reactive absorption, and the two-film theory was developed to describe the carbonation process of NaOH solutions, in order to take into account the NaOH aerosols' initial characteristics in equilibrium with the atmosphere. This model was applied for the case of NaOH aerosols, considering the CO<sub>2</sub> absorption at the particle external surface. By comparisons with experimental data, the model was validated over the range studied of relative humidity and initial particle diameter. However, the values of the interfacial area need to be consolidated and justified. The modelling validation needs also to be completed, looking forward the next experimental data.

**Keywords :** reactive absorption, carbonation, sodium fire, aerosol

---

\* Authors(s) to whom the correspondence should be sent : [alice.plantamp@cea.fr](mailto:alice.plantamp@cea.fr)