

# OPTIMISATION DES CONDITIONS DE PRÉLÈVEMENTS DES IODES DANS L'ATMOSPHÈRE EN VUE D'UNE MEILLEURE REPRÉSENTATIVITÉ DES DIFFÉRENTES FORMES PHYSICO CHIMIQUES

M. CHEBBI<sup>a</sup>, B. MARCILLAUD<sup>a</sup>, A. ROYNETTE<sup>a</sup>, C. Monsanglant-LOUVET<sup>a</sup>, G. DOUGNIAUX<sup>a</sup>, P. NERISSON<sup>b</sup>, C. LE MAOUT-ALVAEZ<sup>b</sup>, C. VOLKRINGER<sup>c</sup>, O. MASSON<sup>d</sup>

<sup>a</sup> IRSN/PSN-RES/SCA

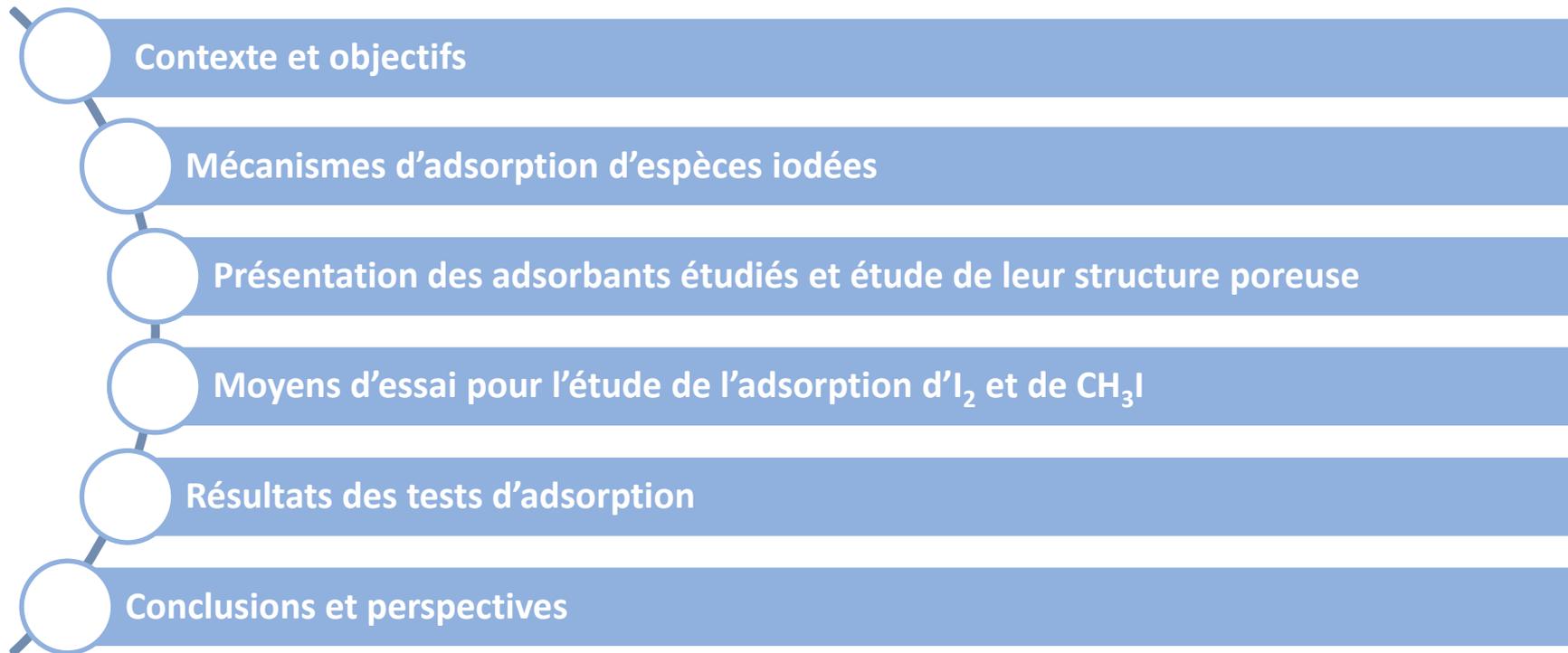
<sup>b</sup> IRSN/PSN-RES/SEREX

<sup>c</sup> UCCS/UMR 8181, Université de Lille

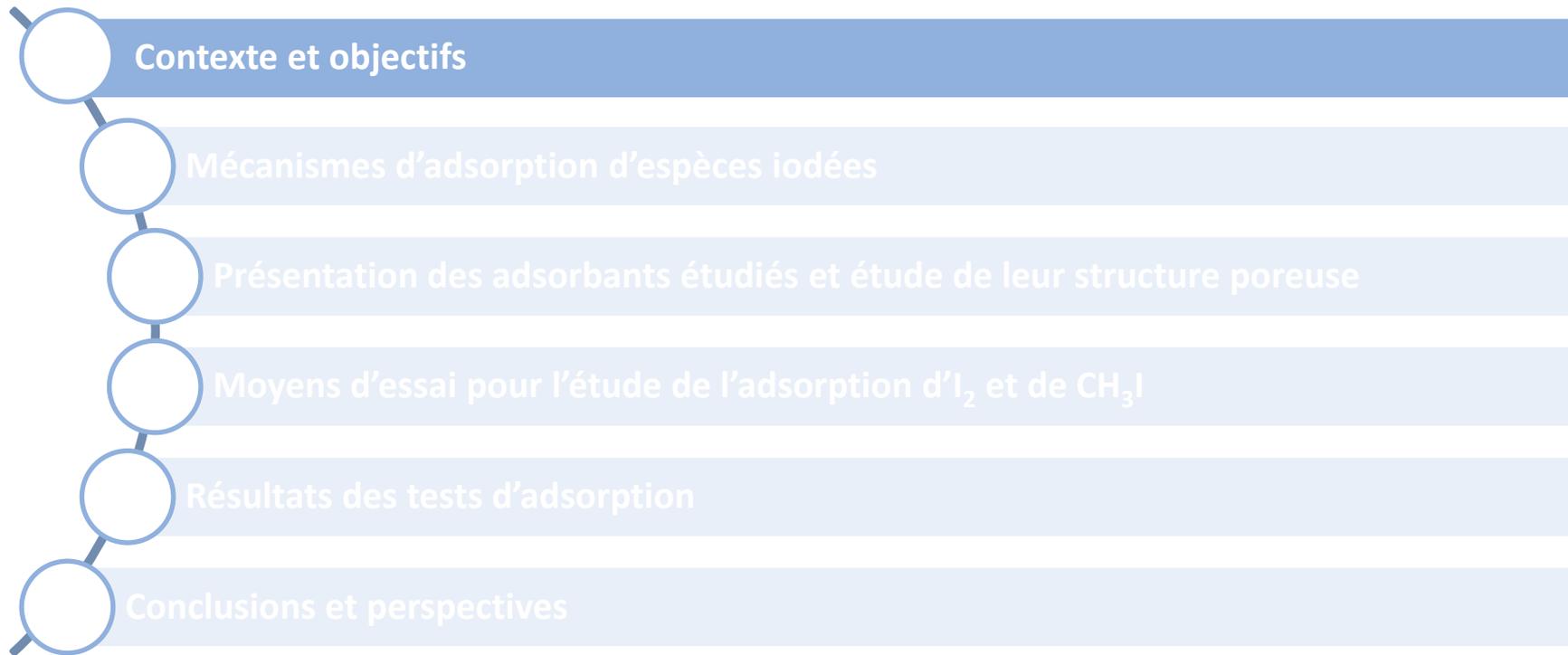
<sup>d</sup> IRSN/PSE-ENV/SERPEN/LEREN

26/03/2024

# Sommaire



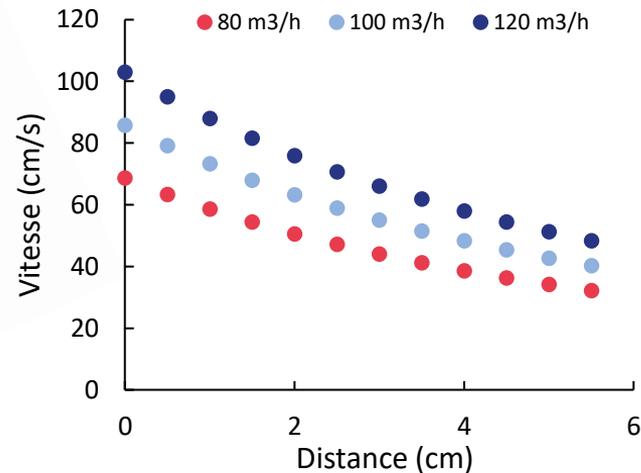
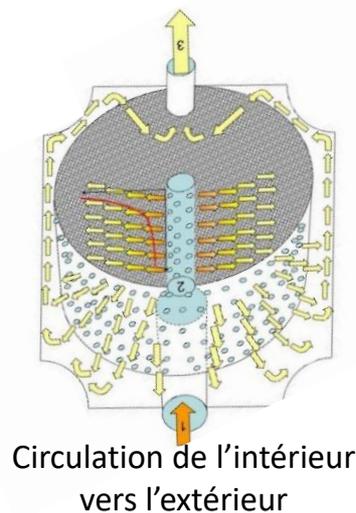
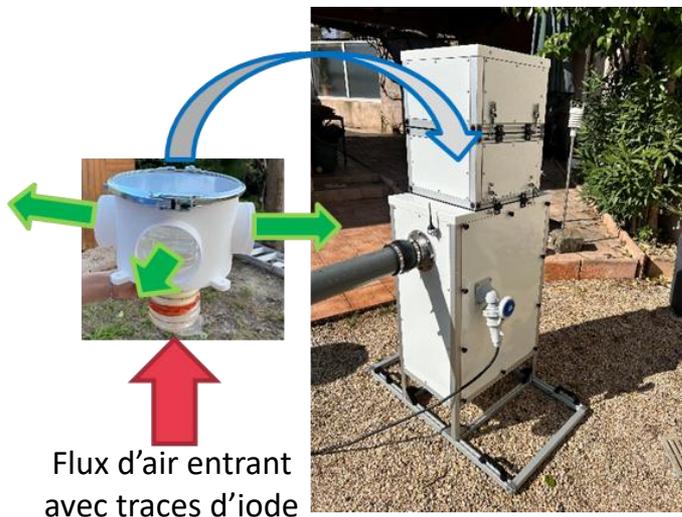
# Sommaire



# Contexte

- Projet SPECIOSA → suivi des rejets d'iode dans l'environnement tout en assurant la spéciation des formes physico-chimiques
- Système de collecte et de caractérisation de la granulométrie des aérosols (NANOCOL, Cf. présentation de F. Gendarmes & O. Masson)
- Cascade d'adsorbants pour le piégeage sélectif des formes iodées volatiles ( $I_2/CH_3I$ ) : Filtre GEPIO

(i) Système de prélèvement « grand débit » muni d'un réchauffeur



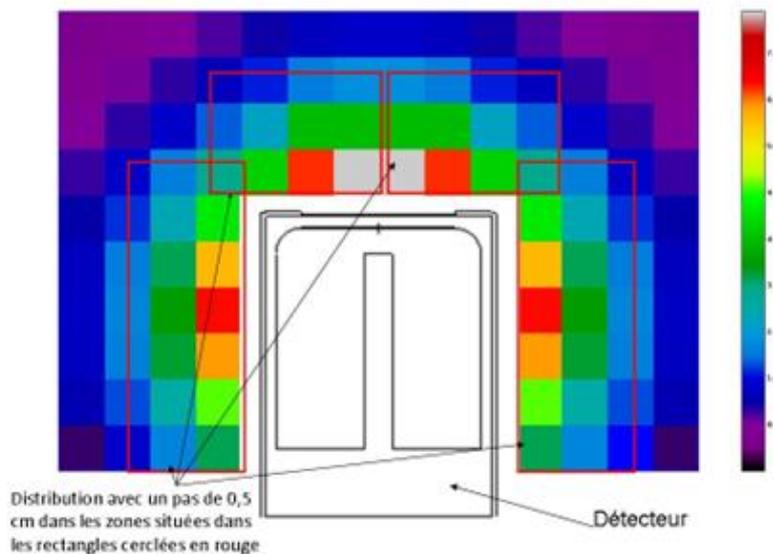
Conditions d'intérêt : T ~ 20°C, HR < 40%, vitesse élevée (pour la recherche des traces)

## Contexte

- Projet SPECIOSA → suivi des rejets dans l'environnement tout en assurant la spéciation des formes iodées
- système de collecte et de caractérisation de la granulométrie des aérosols (NANOCOL, Cf. présentation F. Gendarmes & O. Masson)
- Cascade d'adsorbants pour le piégeage sélectif des formes iodées volatiles ( $I_2/CH_3I$ ) : Filtre GEPIO

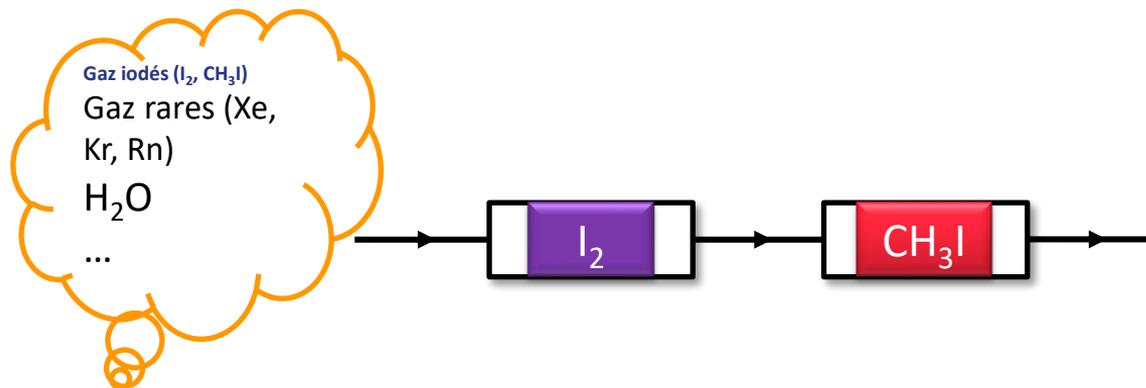
(ii) Phase de mesure

Géométrie du piège identique à la géométrie de mesure par spectrométrie  $\gamma$



Simulation Monte Carlo du rendement de détection dans la géométrie

# Objectifs

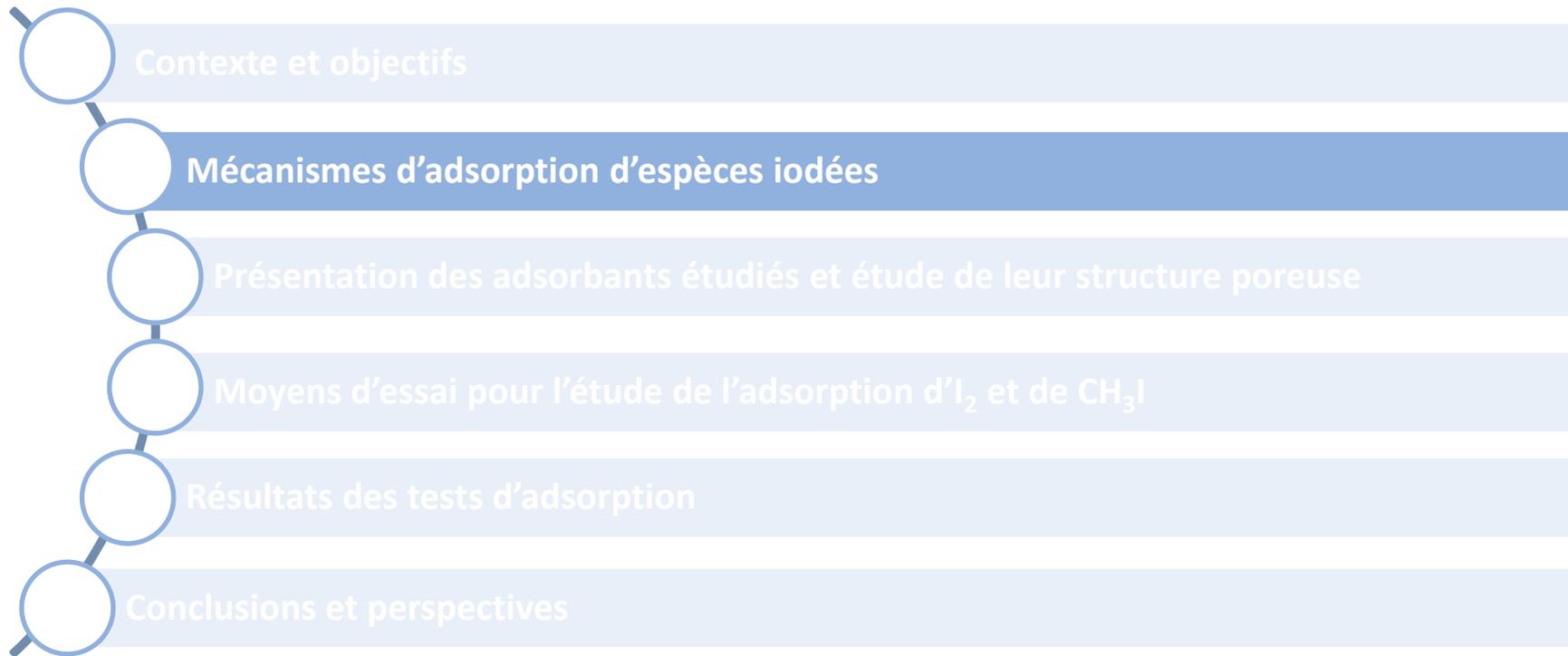


- Adsorbant pour le piégeage efficace et sélectif d' $I_2$  avec une faible affinité pour  $CH_3I$
- Adsorbant pour le piégeage ultime de  $CH_3I$
- Étude des performances de rétention dans des conditions représentatives (présence d'un large excès de gaz rares, vapeur d'eau, vitesse élevée...)



Caractérisation des rejets de l'usine de la Hague dans l'environnement (différentes configurations)

# Sommaire

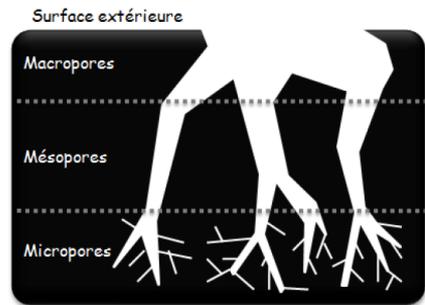


# Mécanismes d'adsorption d'espèces iodées

## Physisorption

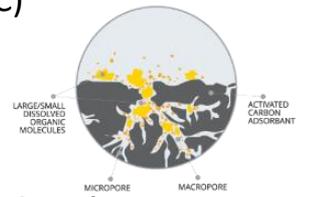
- Piégeage physique **non spécifique et réversible** (interactions de Van der Waals)
- Tailles des pores ~ diamètre cinétique de CH<sub>3</sub>I/I<sub>2</sub> (0,5-0,6 nm) → micropores
- **Force de l'interaction = f(poids moléculaire, volatilité)**

d > 50 nm  
 2 nm < d < 50 nm  
 d < 2 nm



➔ CH<sub>3</sub>I (142,94 g/mol, point d'ébullition = 42°C) <<< I<sub>2</sub> (253,8 g/mol, point d'ébullition = 184°C)

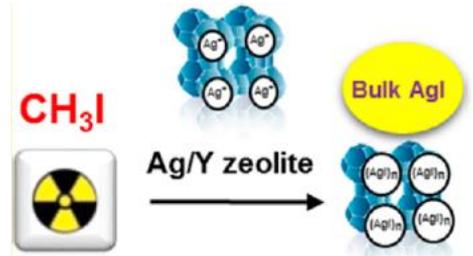
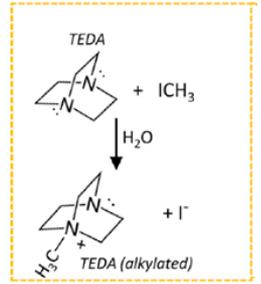
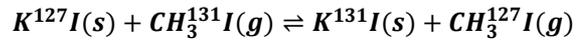
➔ Recours à ce mécanisme pour le premier étage : **charbons actifs microporeux non-imprégnés**



## Réaction spécifique

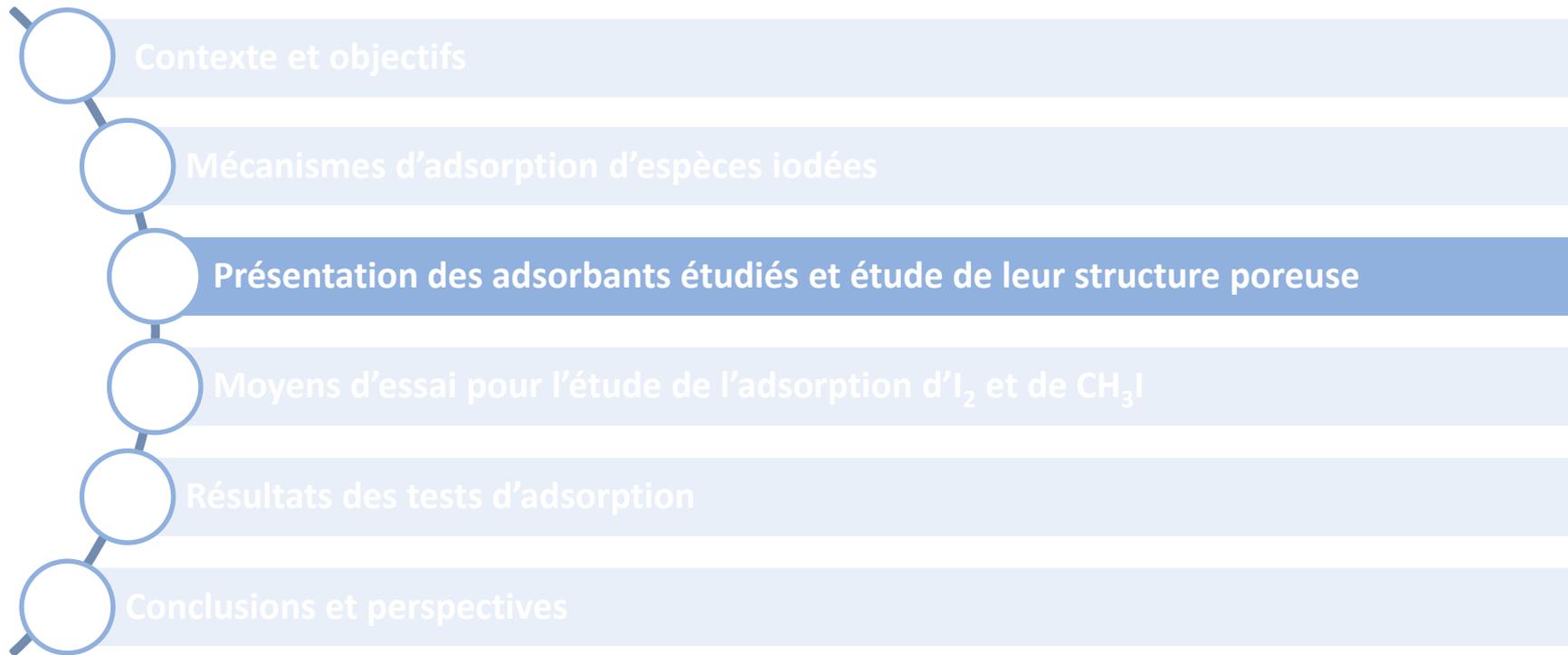
➔ Recours à ce mécanisme pour assurer un piégeage efficace de CH<sub>3</sub>I (second étage) : **charbons actifs imprégnés (TEDA\*, KI), zéolithes à l'argent...**

- Réaction chimique : **chimisorption** (liaison covalente) entre le matériau et le gaz
- Réaction d'échange isotopique



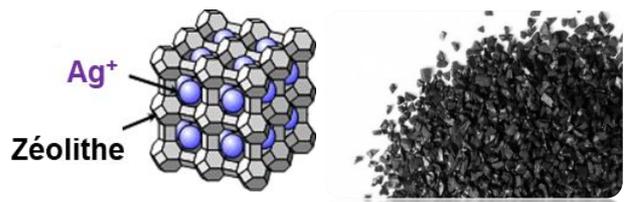
\*TEDA : triéthylènediamine

# Sommaire

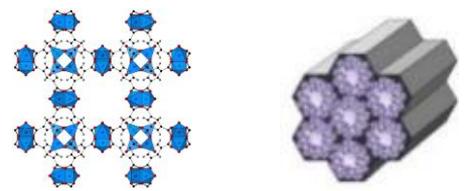


# Choix des adsorbants pour $I_2/CH_3I$

Adsorbants utilisés dans l'industrie nucléaire (zéolites, charbons actifs, silices ou alumines dopées avec  $AgNO_3$ ...)



Adsorbants cités dans des travaux académiques (MOF, silices mésoporeuses modifiées...)



Étude préliminaire → privilégier l'utilisation des supports de type charbons actifs (prix, disponibilité, efficacité et contact direct avec les industriels)

## Solutions étudiées

→ Adsorbant pour le piégeage efficace et sélectif d' $I_2$  avec une faible affinité pour  $CH_3I$

Charbons actifs non-imprégnés (CA1, CA2) et charbon dopé à KOH (5%KOH/CA2)



→ Adsorbant pour le piégeage efficace et ultime de  $CH_3I$

Charbons actifs imprégnés : 5%TEDA/CA2, 3%TEDA/CA3

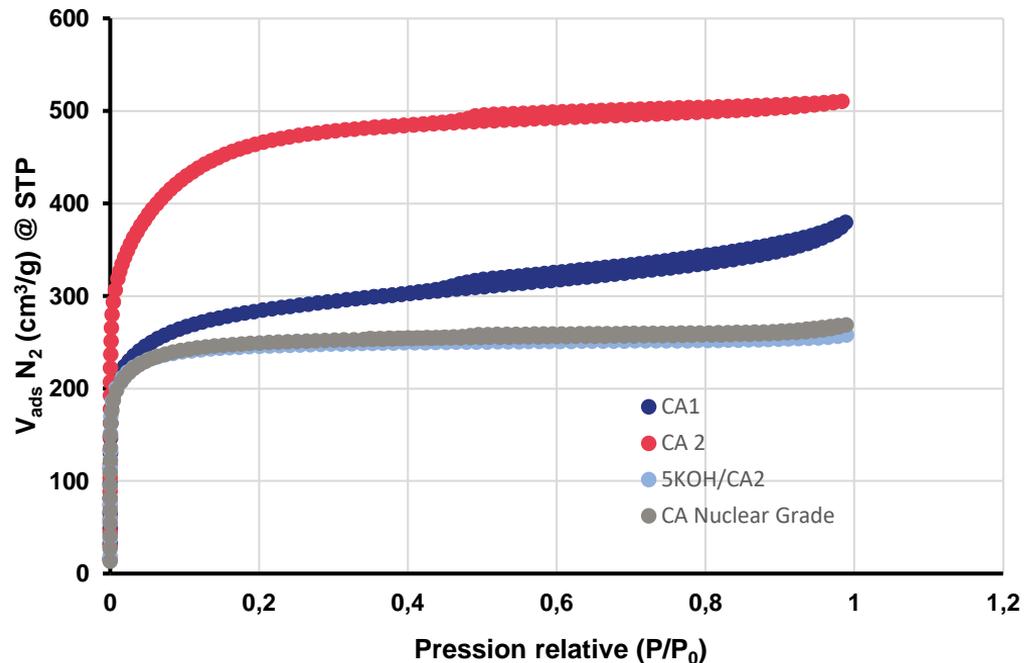


→ Adsorbant de référence : CA Nuclear Grade (1%KI, 5%TEDA)



# Structure poreuse des matériaux étudiés (N<sub>2</sub> à 77 K)

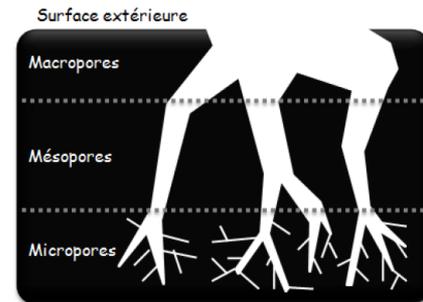
- Calcul de la surface spécifique ( $S_{BET}$ )
- Distribution de la taille des pores (micropores, mésopores)



$d > 50 \text{ nm}$

$2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$

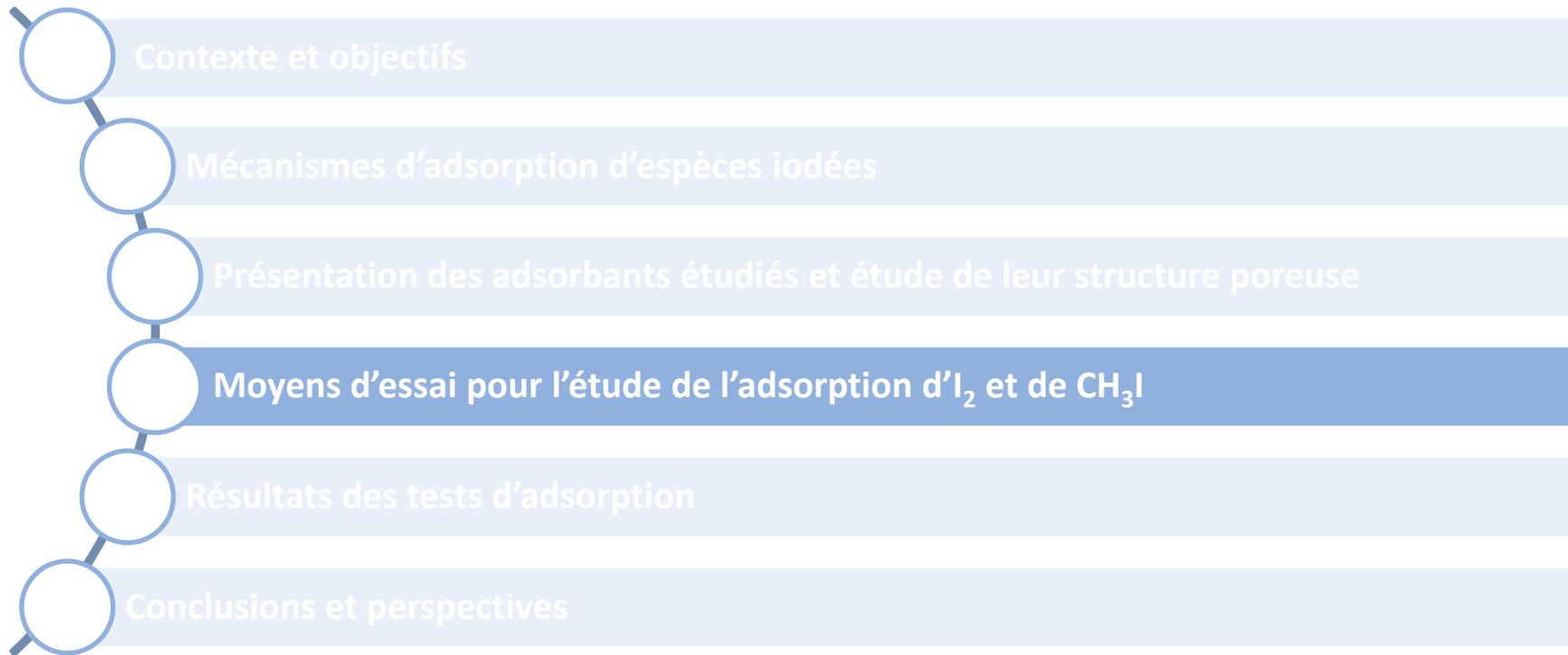
$d < 2 \text{ nm}$



	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	V micro (cm <sup>3</sup> /g) [part (%)]	V méso (cm <sup>3</sup> /g) [part (%)]
CA 1	1010	0,426 [77%]	0,128 [23%]
CA 2	1725	0,733 [93%]	0,059 [7%]
5%KOH/CA2	951	0,375 [96%]	0,015 [4%]
CA Nuclear Grade (TEDA + KI)	973	0,387 [94%]	0,026 [6%]

- Isotherme de type I, caractère microporeux élevé (> 90%) pour la plupart des charbons étudiés
- CA1 : mésoporosité non négligeable → mauvais confinement de CH<sub>3</sub>I ? [1]
- Présence d'imprégnants → diminution de  $S_{BET}$  et  $V_{micro}$  : blocage partiel de la microporosité

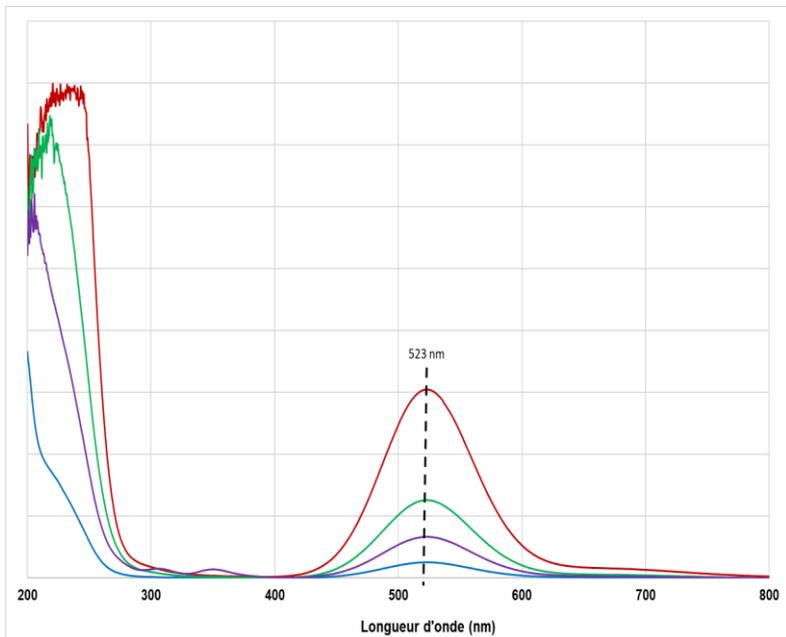
# Sommaire



# Tests d'adsorption d'I<sub>2</sub> en phase liquide (cyclohexane)

→ Premier screening des adsorbants à l'échelle du laboratoire

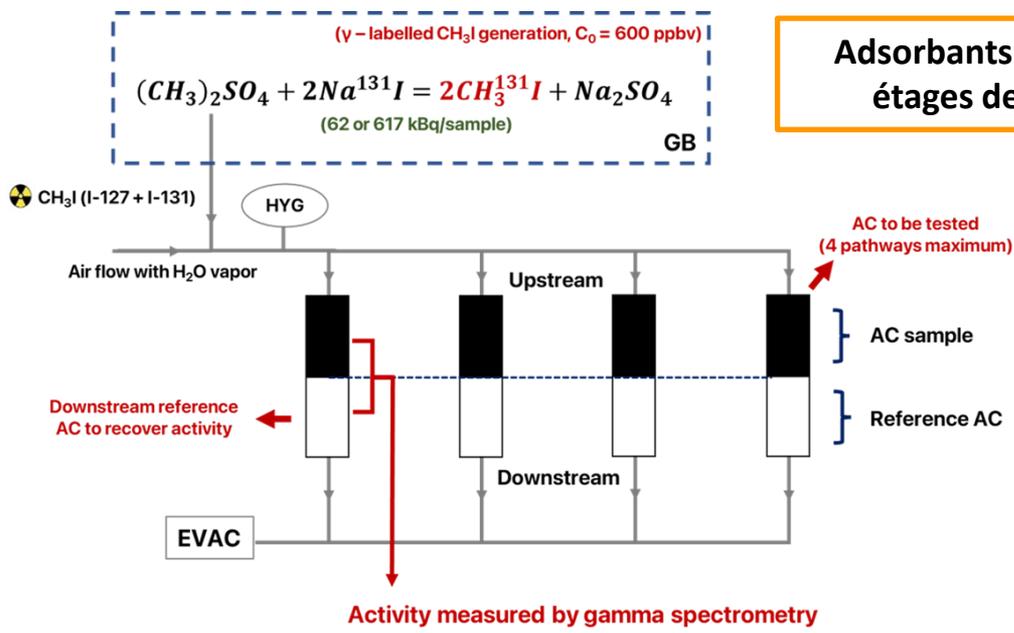
Adsorbants pour le 1<sup>er</sup>  
étage de GEPIO



- Test pendant 24 heures : [I<sub>2</sub>] = 400 ppm, masse d'adsorbant = 100 mg, V = 50 mL, T = 25°C
- Suivi par UV-Visible de la décoloration → calcul de la capacité d'adsorption à l'équilibre en comparant les absorbances à 523 nm



# Etude de la rétention de $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ en phase gazeuse : voie petits débits de PERSEE (IRSN Saclay)



**Adsorbants pour les 2 étages de GEPIO**



**Protocole normalisé (AFNOR M62-206, ASTM D-30803) :**

- (i) > 16h : équilibration avec  $\text{H}_2\text{O}$  à T et HR prédéfinies
- (ii) 30 min : injection d'un pulse de  $\text{CH}_3^{127+131}\text{I}$
- (iii) 1 h : élution sous air (T, HR et prédéfinies)



$$CE = DF = \frac{C_{amont}}{C_{aval}} = \frac{A_{amont} + A_{aval}}{A_{aval}}$$

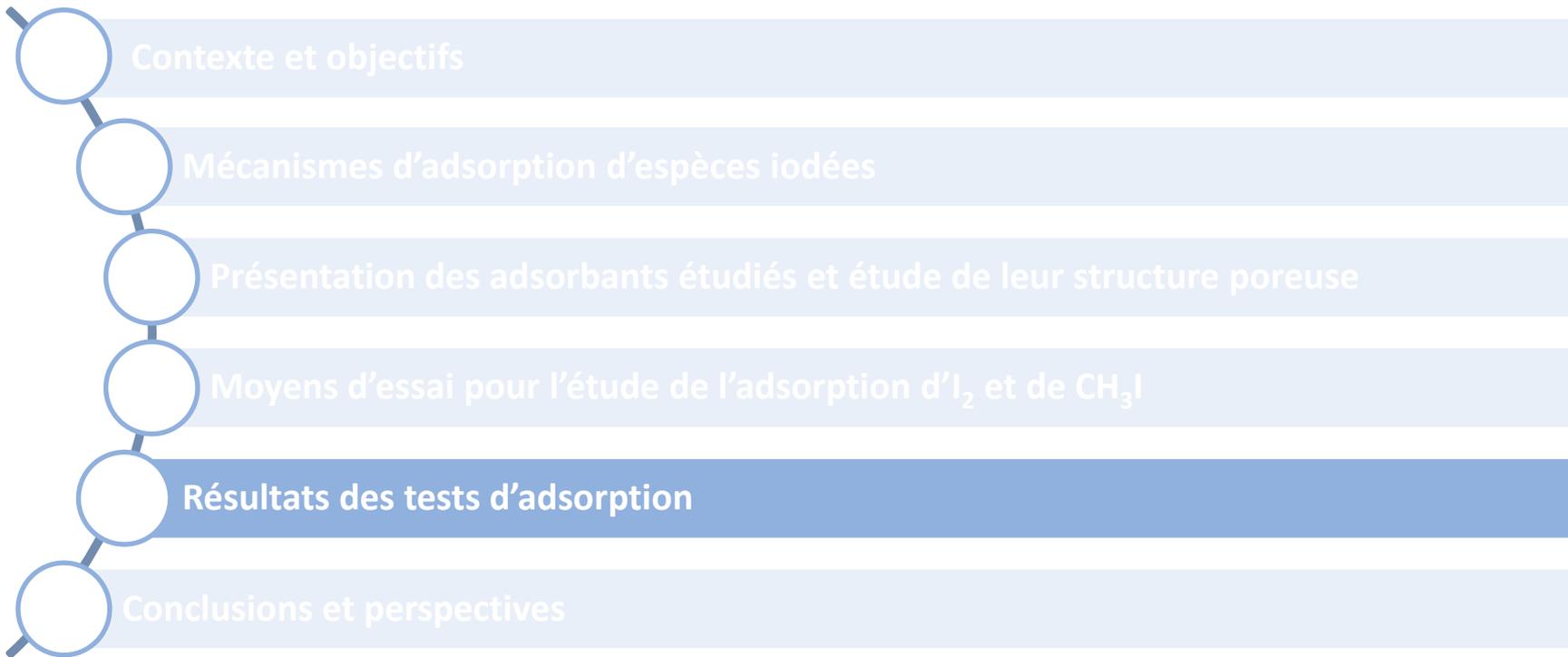
$$\eta(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{1}{CE}\right)$$

CE : Coefficient d'épuration,  
 DF: Decontamination factor,  
 $\eta(\%)$ : Rendement d'épuration



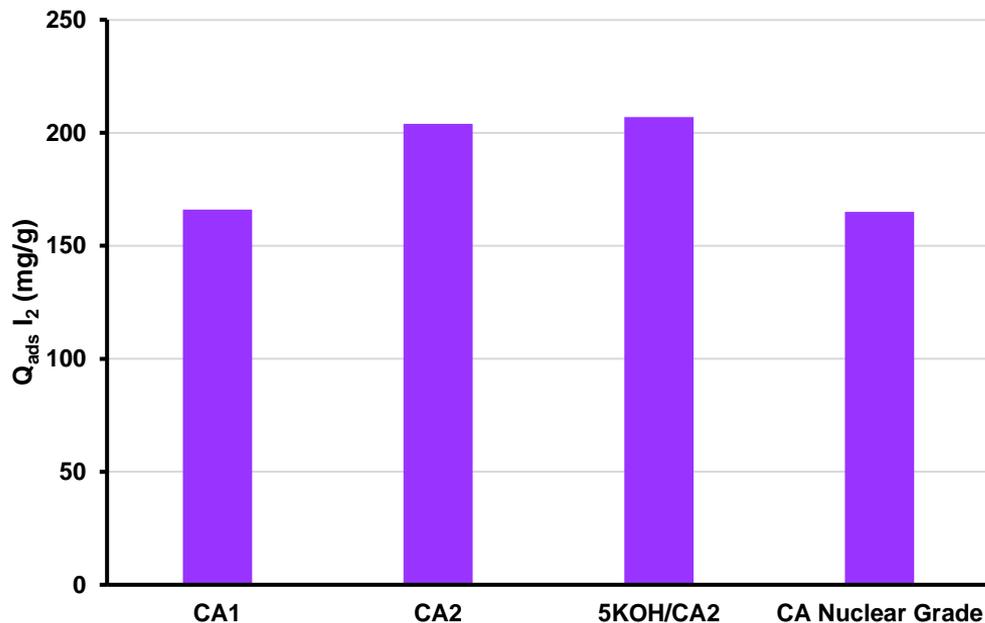
**T ~ 20°C, HR : 40%-70%,  $E_p = 5$  cm, v (cm/s) = 10-68 cm/s**

# Sommaire



## Sélection du 1<sup>ème</sup> étage : tests d'adsorption d'I<sub>2</sub> en phase liquide

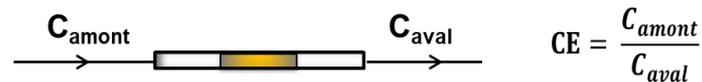
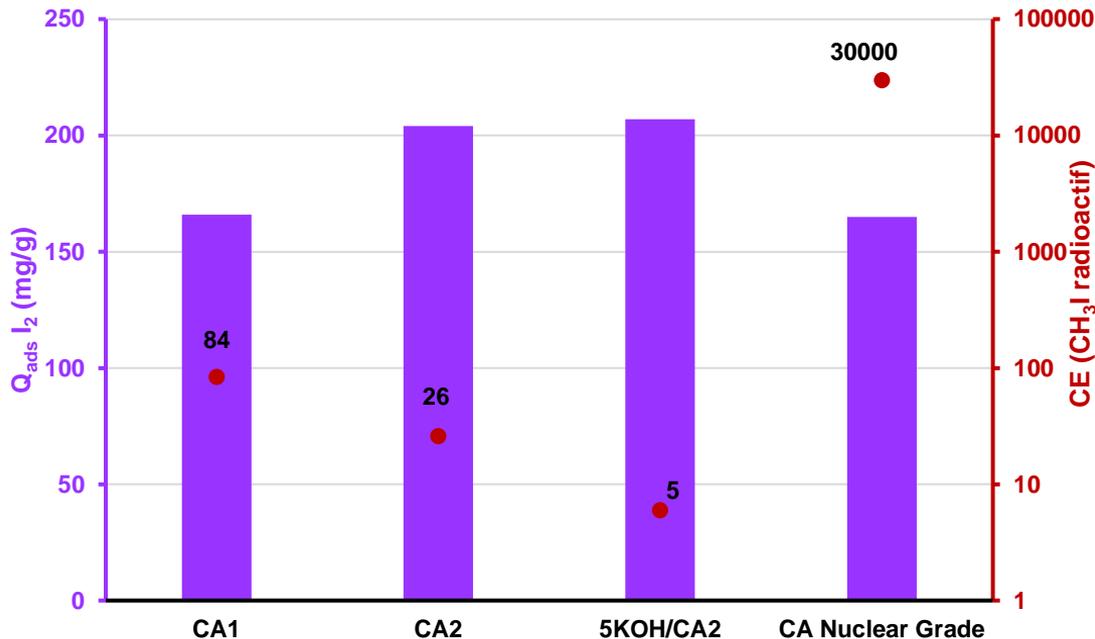
[I<sub>2</sub>] = 400 ppm, masse d'adsorbant = 100 mg, V = 50 mL, T = 25°C, durée = 24 heures



- CA1 et CA2 non-imprégnés : meilleure performance pour le CA2 en raison d'une surface spécifique plus élevée ( $S_{\text{BET}} = 1725 \text{ m}^2/\text{g}$ ) contre  $S_{\text{BET}} = 1010 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le CA1
- Dopage à KOH → capacités d'adsorption d'I<sub>2</sub> quasi-similaires

# Sélection du 1<sup>ème</sup> étage : tests d'adsorption de CH<sub>3</sub>I en phase gazeuse

→ s'assurer de l'absence d'interaction entre CH<sub>3</sub>I et le premier étage → CE le plus faible possible (T=20°C, HR = 40%, v = 65 cm/s)



- 5%KOH/CA2 → CE le plus faible → augmentation du caractère hydrophile après dopage à KOH
- 5%KOH/CA2 : meilleur compromis (Q<sub>ads</sub> I<sub>2</sub> élevée, CE le plus faible)



1<sup>ème</sup> étage → Charbon 5%KOH/CA2

**CE = 5 (v=65 cm/s) → η (%) = 80% !** → nécessite de soustraire l'activité calculée en CH<sub>3</sub>I de l'activité mesurée dans le 5%KOH/CA2 pour trouver l'activité correspondante à I<sub>2</sub>

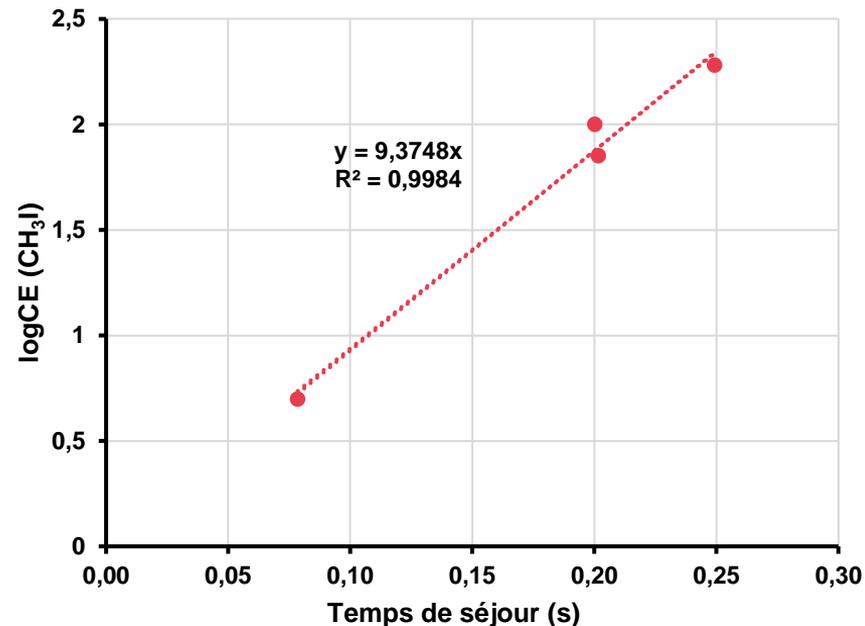
Vitesse de prélèvement variable → caractériser l'efficacité en fonction de la vitesse/temps de séjour



# Sélection du 1<sup>ème</sup> étage : influence des conditions opératoires sur les CE

→ Charbon dopé à KOH : 5%KOH/CA2

T (°C)	HR (%)	v (cm/s)	Temps de séjour (s)	CE
21,60	40,07%	20,08	0,249	191
21,57	40,01%	25,19	0,202	71
21,50	41,19%	25,09	0,200	100
22,56	39,79%	64,59	0,078	5



- Vitesses plus faibles → CE non négligeables → nécessité de connaître la quantité en  $\text{CH}_3\text{I}$  qui serait perdue dans le premier étage → corrélation en fonction du temps de séjour
- Conditions humides (HR = 70%, v = 25 cm/s) → CE = 2 → ne pas utiliser de réchauffeur pour garantir une meilleure sélectivité ?

## Sélection du 2<sup>ème</sup> étage : étude de la rétention de CH<sub>3</sub><sup>131</sup>I



$$CE = \frac{C_{amont}}{C_{aval}}$$

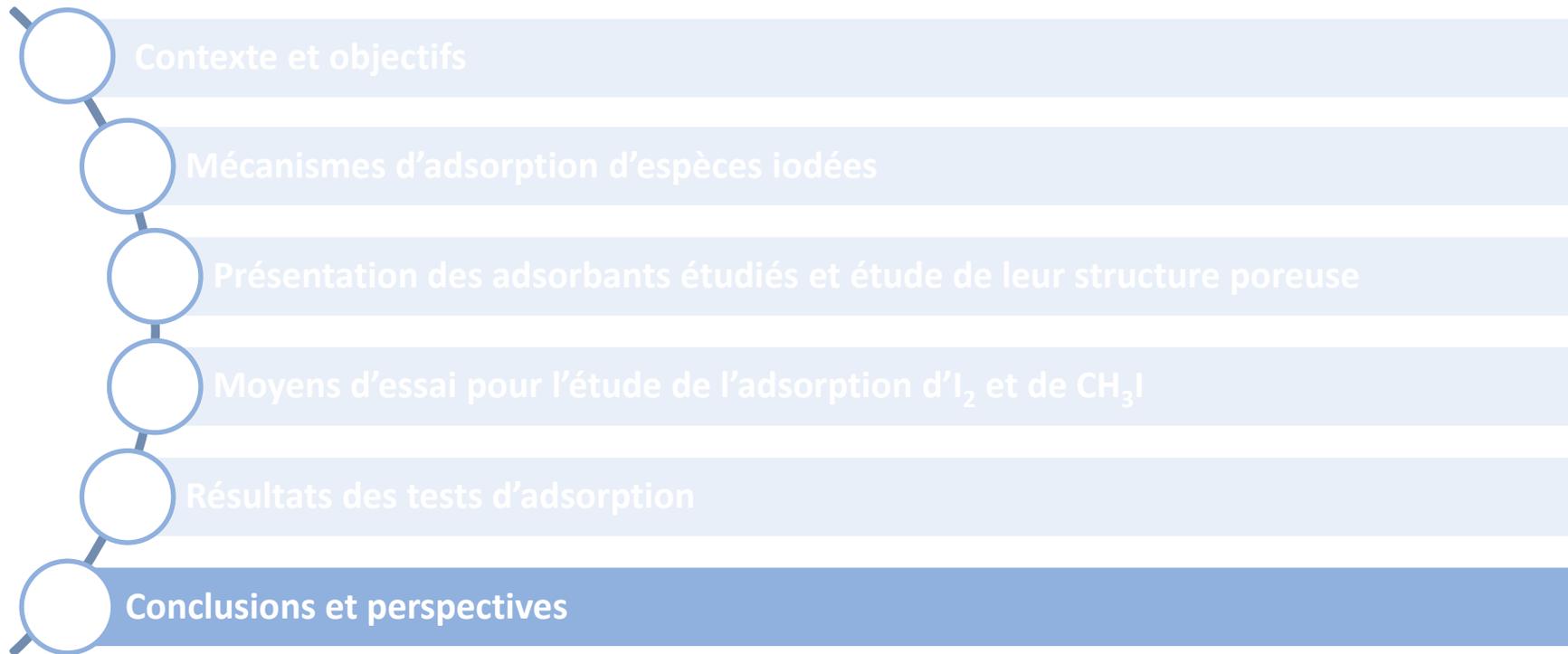
	T (°C)	HR (%)	v (cm/s)	Temps de séjour (s)	CE
3%TEDA/CA3	23,64	35,97	67,51	0,075	$> 2 \times 10^6$
5%TEDA/CA2	21,45	41,91	64,25	0,079	$> 4 \times 10^5$
CA Nuclear Grade	23,84	38,78	62,26	0,082	$\sim 3 \times 10^4$

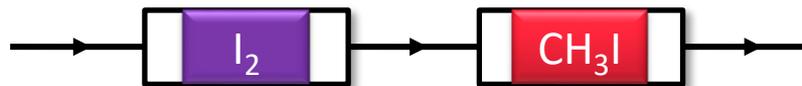
- Rétention quasi-totale pour les charbons imprégnés à la TEDA ( $CE > 10^5$ ) → chimisorption de CH<sub>3</sub>I
- 3%TEDA/CA3 → présence simultanée de la TEDA et des phases d'argent [1] → bonnes performances de rétention même en conditions humides [1]
- Charbon Nuclear Grade : CE plus faible : présence de KI → centres de nucléation pour les molécules de H<sub>2</sub>O → diminuer la microporosité accessible pour CH<sub>3</sub>I → rôle néfaste à faible HR et à température ambiante [2]



2<sup>ème</sup> étage → Charbon 3%TEDA/CA3

# Sommaire





- **Étude préliminaire focalisée sur des adsorbants de type charbons actifs**

- Premier étage pour le piégeage d' $I_2$  : compromis (capacité d'adsorption élevée d' $I_2$  + interaction faible avec  $CH_3I$ ) → CA dopé à KOH
- Étage ultime pour le piégeage de  $CH_3I$  → rétention quasi-totale → sélection d'un CA commercial dopé à la TEDA et contenant des nanoparticules d'argent



- **Deux charbons actifs sélectionnés → poursuivre les études dans des conditions plus représentatives**

- Continuer l'étude sur l'influence des conditions opératoires (HR, vitesse de passage)
- Études de la rétention d' $I_2$  en phase gazeuse
- Études des phénomènes de compétition avec les gaz rares présents en larges excès

# Perspectives

- **Sujet de post-doc (1 an) à partir du 15/04 : collaboration entre l'IRSN (SCA + SEREX) et l'UCCS (Université de Lille)**
  - ➔ Étude des performances dans des conditions représentatives
  - ➔ Propositions d'autres adsorbants plus spécifiques pour le piégeage d'I<sub>2</sub> au détriment de CH<sub>3</sub>I
    - ❖ Supports industrialisables et imprégnés à façon (approvisionnement par la société CARBIO12)
    - ❖ Adsorbants de type MOF synthétisés et caractérisés à l'UCCS (Université de Lille)

SCA (LECEV+LPMA) - Site de Saclay	SEREX (L2EC) - Site de Cadarache	UCCS - Université de Lille
<ul style="list-style-type: none"><li>• Adsorption de CH<sub>3</sub>I en phase gazeuse</li><li>• Adsorption d'I<sub>2</sub> en phase liquide</li><li>• Adsorption des gaz rares radioactifs (Rn, Kr)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Adsorption de CH<sub>3</sub>I et des gaz rares (Xe, Kr) : courbes de percée</li></ul> <p>➔ <b>Travaux à mener en parallèle lors d'un stage M2 depuis le 05/02</b></p>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Adsorbants de type MOF pour I<sub>2</sub> : synthèse et caractérisation</li><li>• Adsorption des gaz rares (Xe, Kr) en statique</li><li>• Adsorption d'I<sub>2</sub> en phase gazeuse : T<sub>amb</sub>, HR faible</li></ul>

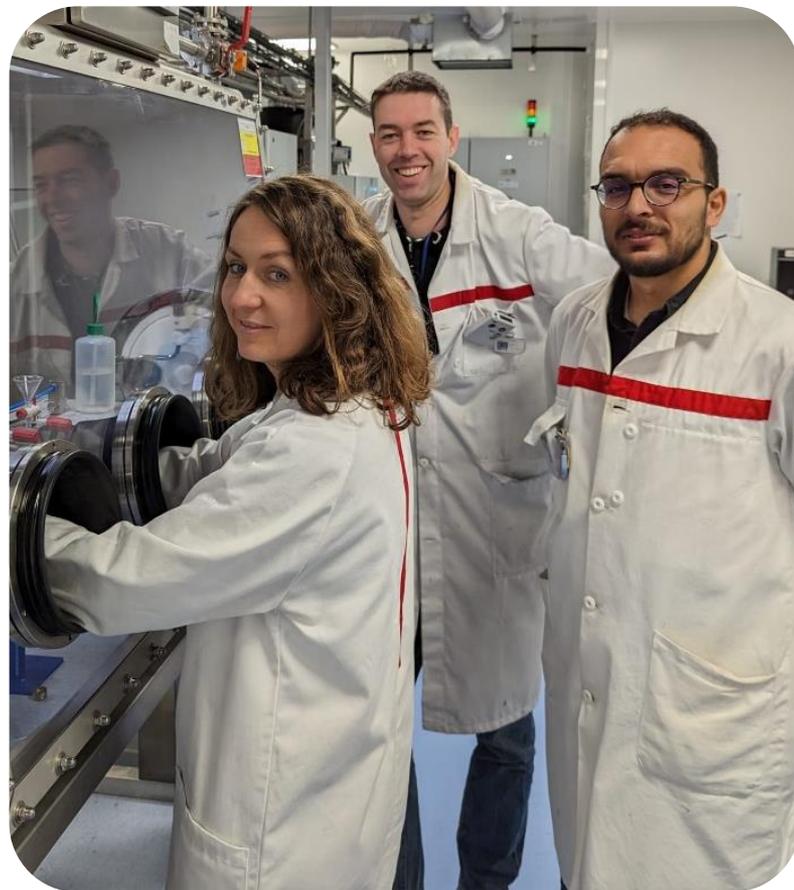
## Ces résultats n'auraient pas vu le jour sans :

### IRSN/PSN-RES/SCA/LECEV (Equipe PERSEE)

- Céline MONSANGlant-LOUVET
- Benoît MARCILLAUD
- Audrey ROYNETTE
- Felipe MARTINS (stage de M2 en 2023)



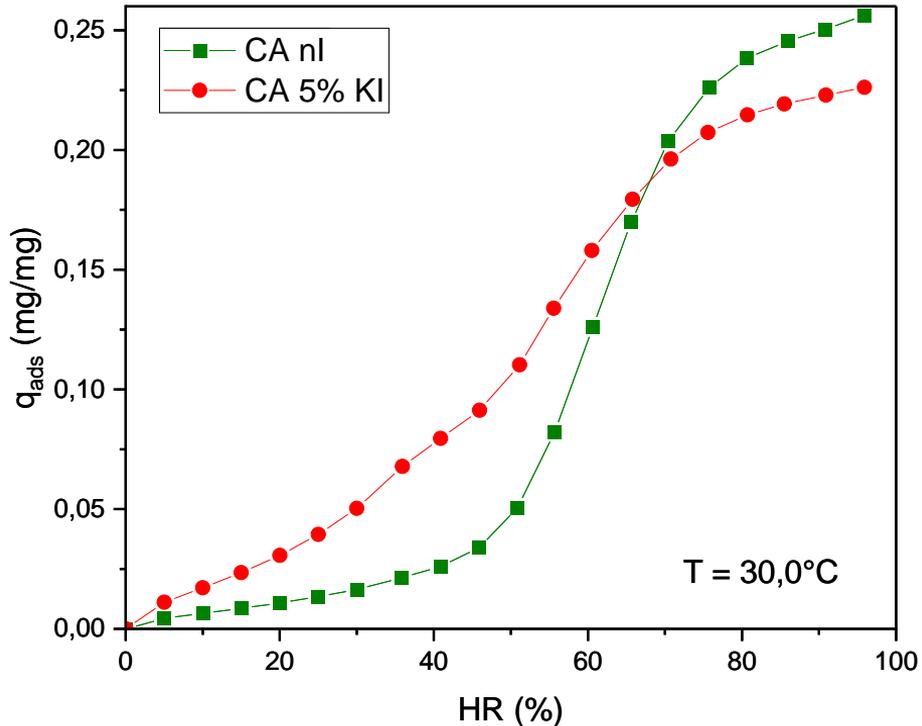
Carbio 12 → fourniture des adsorbants



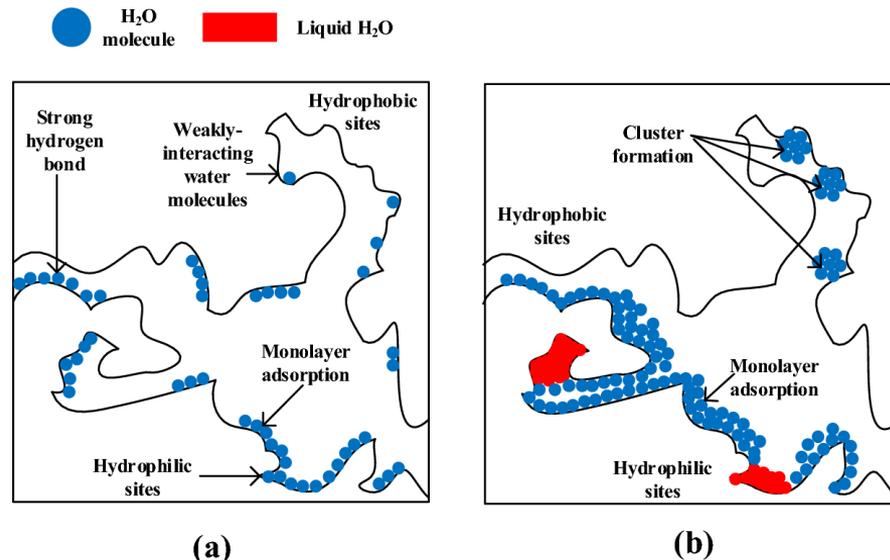
THANK YOU FOR YOUR ATTENTION

ANY QUESTION ?

# Isothermes d'adsorption de H<sub>2</sub>O avant et après dopage à KI



## Isotherme non favorable de type V



Sang, G., et al. (2019). *Water Resources Research*, 10.1029/2019WR024992

Effet de KI ?



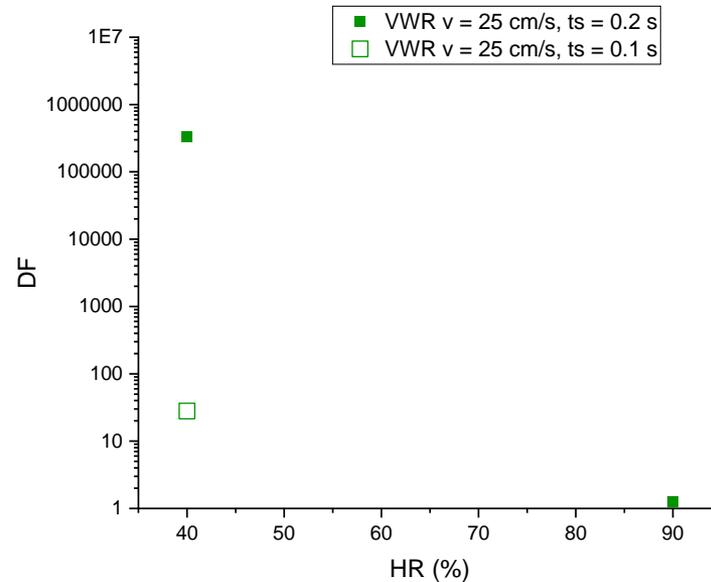
- (i) Augmentation des prises en masse à faible HR → caractère hydrophile plus marqué des CA
- (ii) Limitation de la prise en masse à HR élevée → phénomènes de blocage des pores

	T (°C)	HR (%)	v (cm/s)	Temps de séjour (s)	CE
Charbon nucléaire	23.84	38.78	62.26	0.08180	30099
Charbon Pleisch	23.64	35.97	67.51	0.07457	$> 2 \times 10^6$
<b>Charbon non-imprégné CARBIO 12 (mesh 12*30)</b>	<b>22.56</b>	<b>40.46</b>	<b>64.52</b>	<b>0.07757</b>	<b>26</b>
Charbon 5%KOH-Carbio 12 (mesh 8*16)	22.29	39.79	64.59	0.07848	5
<b>Charbon 5%KOH déc 2023 (mesh 12*30)</b>	<b>21.52</b>	<b>41.45</b>	<b>64.36</b>	<b>0.07910</b>	<b>6</b>
<b>Charbon 5%KI déc 2023 (mesh 12*30)</b>	<b>21.55</b>	<b>42.44</b>	<b>64.37</b>	<b>0.07804</b>	<b>176</b>
<b>Charbon 5%TEDA déc 2023 (mesh 12*30)</b>	<b>21.45</b>	<b>41.91</b>	<b>64.25</b>	<b>0.07925</b>	<b><math>&gt; 4 \times 10^5</math></b>

# Etude de la rétention de $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ : résultats

## Influence de l'humidité relative et du temps de séjour : charbon VWR

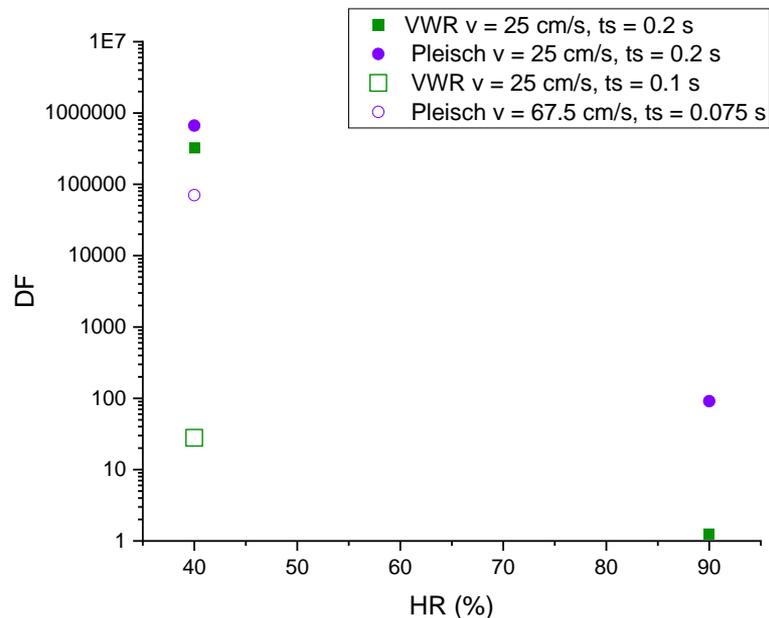
- $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{HR} = 40\%$ ,  $v = 25 \text{ cm/s}$ , temps de séjour =  $0.2 \text{ s}$  → rétention quasi-totale de  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $\text{CE} > 10^5$ ,  $\eta > 99.999\%$ )
- Perte totale de l'efficacité dans des conditions humides ( $\text{HR} = 90\%$ ) →  $\text{CE} \approx 2$ ,  $\eta \approx 50\%$
- $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{HR} = 40\%$ ,  $v = 25 \text{ cm/s}$ , temps de séjour  $\approx 0.1 \text{ s}$  → perte de l'efficacité avec un  $\text{CE}$  d'environ 30



- Sensibilité forte du charbon VWR aux conditions opératoires pour le piégeage de  $\text{CH}_3\text{I}$
- Rétention non négligeable pour un temps de séjour de  $0.1 \text{ s}$  ( $\eta \approx 97\%$ )
- Une même tendance pourrait être attendue pour le piégeage d' $\text{I}_2$  (sensibilité forte de l'adsorption physique au temps de séjour/vitesse de passage)

# Etude de la rétention de $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ : résultats

## Comparaison du charbon VWR avec le charbon PLEISCH choisi pour l'étage ultime

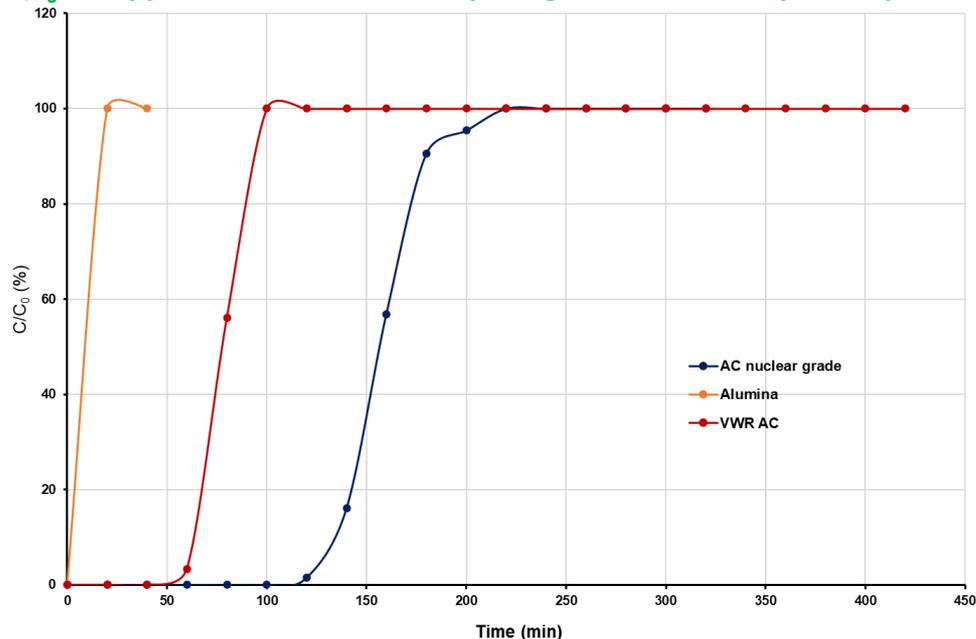


- Bonnes performances observées en général pour le charbon de type PLEISCH grâce à la présence simultanée de la TEDA mais aussi des phases d'argent comme observé dans la littérature [1]

→ Tester les performances du charbon VWR à une vitesse supérieure (jusqu'à 68 cm/s) avec la même épaisseur du lit → approvisionnement en cours de l'échantillon

# Résultats : adsorption de CH<sub>3</sub>I (BRIOCH)

(C<sub>0</sub> = 50 ppm, T = 30°C, vitesse de passage = 25 cm/s, temps de séjour = 0.08 s)



Adsorbant	Q <sub>sat</sub> CH <sub>3</sub> I (mg/g)	% réversible
Alumine de départ	3	/
CA VWR	30	70
CA nucléaire	60	53

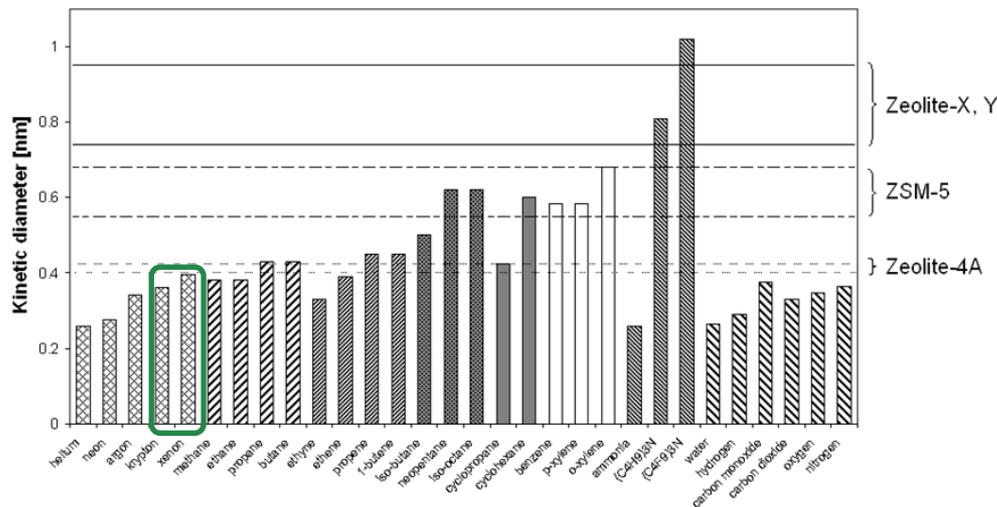
- Alumine de départ → pas de piégeage de CH<sub>3</sub>I : caractère mésoporeux + absence de sites spécifiques → **vérifier les performances de piégeage après incorporation à l'argent**
- CA VWR → performances de rétention non nulles pour le piégeage de CH<sub>3</sub>I grâce à son caractère microporeux, mais une part irréversible → **origine ? → nécessité d'une caractérisation chimique du charbon VWR**
- CA nucléaire : meilleures performances : phénomènes de physisorption + chimisorption en présence de la TEDA

# Etude de la compétition à l'adsorption aux gaz rares (Xe, Kr, Rn)

## Généralités

Phénomènes d'adsorption gouvernés par les phénomènes de physisorption → dépendance forte à la taille de l'adsorbat et des pores, surface spécifique plus élevée → augmenter la capacité d'adsorption

## Illustration pour les zéolithes (non échangées)



Molécule	Diamètre cinétique (Å°)
Xe	3,96
Kr	3,6
I <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> I	5-6

- Zéolithes à petits pores → piégeage sélectif de Xe et de Kr par rapport aux espèces iodées (exclusion stérique)
- Zéolithes à large pores (X ou Y) → piégeage de l'ensemble sans séparation → recours à l'imprégnation dans le contexte nucléaire pour le piégeage de l'iode

### Compétition pour l'adsorption de l'iode

En principe on s'attend à un piégeage plus spécifique vis-à-vis de  $\text{CH}_3\text{I}$  et d' $\text{I}_2$  grâce aux phénomènes de chimisorption, échange isotopique ou formation d' $\text{AgI}$  mis en jeu dans les charbons actifs nucléaires ou zéolithes échangées à l'argent respectivement

Activité massique		
85 Kr	1,44E+13	Bq/g
133 Xe	6,98E+15	Bq/g
129 I	6,74E+06	Bq/g
Masse molaire		
85 Kr	8,50E+01	g/mol
133 Xe	1,33E+02	g/mol
129 I	1,29E+02	g/mol

Activité mesurée (max, données mail Olivier)		
85 Kr	7700	Bq/m3
133 Xe	1	Bq/m3
129 I	4,00E-04	Bq/m3

concentration		
85 Kr	5,35E-10	g/m3
133 Xe	1,43E-16	g/m3
129 I	5,93E-11	g/m3
85 Kr	6,29E-12	mol/m3
133 Xe	1,08E-18	mol/m3
129 I	4,60E-13	mol/m3
85 Kr	1,51E-07	ppm Vol
133 Xe	2,59E-14	ppm Vol
129 I	1,11E-08	ppm Vol

# Adsorption des gaz rares par les adsorbants poreux

## Méthodologie d'études

- Réacteur en statique (Xe, Kr) → détermination des isothermes d'adsorption vis-à-vis des gaz rares non radioactifs jusqu'à 1 bar ([1], [2]) → déterminer des affinités et des quantités adsorbées à 1 bar

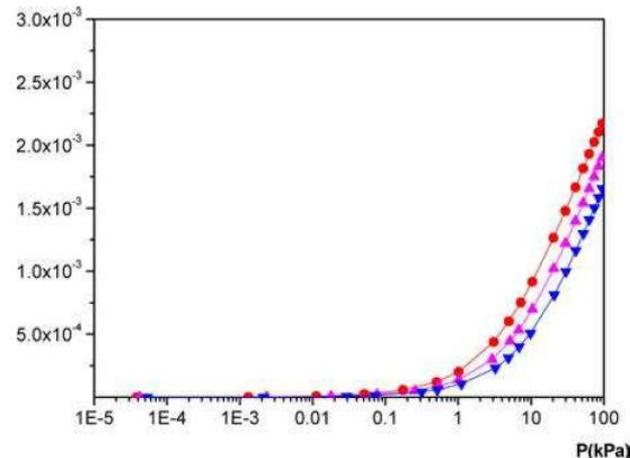
## Exemples

### Étude de quelques MOF pour le piégeage de Xe et de Kr [1]

Sample	SBET (m <sup>2</sup> /g)	Xe <sub>(ads)</sub> (mmol/g)	Kr <sub>(ads)</sub> (mmol/g)	Xe/Kr selectivity
UiO-66 [33]	1199	1.58*	0.40*	7.2*
UiO-66@HEC	1006	1.50	0.38	8.2
UiO-66@chitosan	1291	1.63	0.48	7.0
UiO-66_NH <sub>2</sub> @HEC	683	1.20	0.34	7.0
UiO-66_NH <sub>2</sub> @chitosan	878	1.26	0.32	6.6

\* Given at 1 bar and 303 K.

### Adsorption de Xe par les zéolithes échangées à l'argent [2]



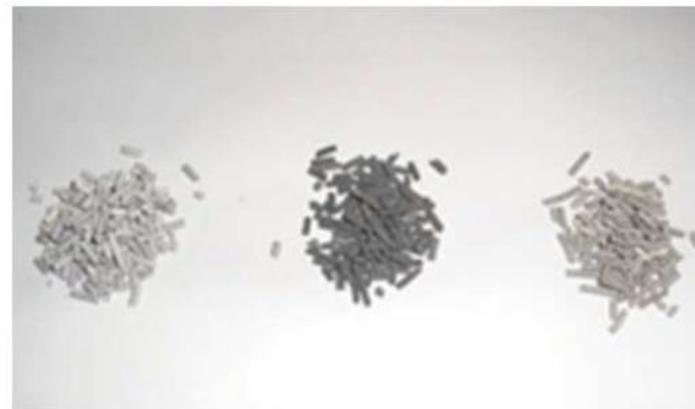
Ordre de grandeur pour les zéolithes à l'argent :  $Q_{\max}$  (1 bar) d'environ 2.5 mmol/g → cette capacité peut être atteinte pour I<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>I en utilisant les mêmes adsorbants seulement à 0.002 bar → **différence d'affinité**

## Méthodologie d'études

- Etudes en dynamique vis-à-vis de la capture de  $^{222}\text{Rn}$  [1] par une zéolithe échangée à l'argent AgX → bonnes performances pour la rétention de ce radioélément mais diminution de l'efficacité à cause de la formation de **nanoparticules d'argent** à cause des rayonnements émis par la désintégration de  $^{222}\text{Rn}$  → **piégeage de plus en plus sélectif vis-à-vis d'I<sub>2</sub> ?**

**Table 1.** Comparison of the efficiency of new, used and regenerated zeolite. The efficiency is calculated from the ratio of the activity if radon gas caught in the zeolite and the activity of radon amount formed during the experiment.

	Comparison of new, used and regenerated zeolite		
	25 g new zeolite	25 g used zeolite	25 g regenerated zeolite
Activity (Bq)	47 700 ± 6545	3980 ± 546	49 223 ± 6753
Radon captured (%)	28.8 ± 6.7	2.4 ± 0.6	29.0 ± 6.7



**Fig. 6.** The zeolite before use, after use and after regeneration.

- Zéolithes à l'argent → performances de piégeage plus faibles pour les gaz rares que les charbons actifs (probablement en raison de la différence des surfaces spécifiques)
- Zéolithes à l'argent → interaction de plus en plus élevée en augmentant le rayon atomique → phénomènes de coordination électronique)

2	He	Helium
4.0026		
10	Ne	Neon
20.180		
18	Ar	Argon
39.948		
36	Kr	Krypton
83.796		
54	Xe	Xénon
131.29		
86	Rn	Radon