

Optimisation des conditions de prélèvements des iodes dans l'atmosphère en vue d'une meilleure représentativité des différentes formes physico chimiques

Mouheb CHEBBI^a, Benoit MARCILLAUD^a, Audrey ROYNETTE^a, Céline MONSANGLAN-LOUVET^a, Grégoire DOUGNIAUX^a, Philippe NERISSON^b, Coralie LE MAOUT-ALVAREZ^b, Christophe VOLKRINGER^c Olivier MASSON^d

^a Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSN-RES/SCA, F-91400, Saclay, France

^b Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSN-RES/SEREX, 13115 Saint-Paul-Lez-Durance Cedex, France

^c Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) – UMR 8181, Université de Lille, CNRS, Centrale Lille Institut, Université d'Artois, F-59000 Lille, France

^d Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV/SERPEN/LEREN, 13115 Saint-Paul-Lez-Durance Cedex, France

*Mail : mouheb.chebbi@irsn.fr

1. Contexte et objectifs

La spéciation des formes d'iode volatil (organique, inorganique) rejetées dans l'environnement en situation accidentelle constitue un élément déterminant dans l'évaluation dosimétrique. En effet, les coefficients de dose par inhalation dépendent principalement de la nature chimique de l'espèce iodée considérée [1,2]. Afin de bien rendre compte des espèces gazeuses, un dispositif de prélèvement atmosphérique spécifique est en cours de qualification dans le cadre du projet SPECIOSA¹ de l'IRSN. Ce dispositif est composé de deux parties principales : (i) système de collecte des aérosols et (ii) piège à iode grands débits (GEPIO²) pour la rétention sélective d'espèces iodées volatiles. Ce dernier piège sera composé de deux étages successifs d'adsorbants poreux :

- un premier matériau spécifique pour la capture de l'iode moléculaire I₂ ;
- un second matériau dédié à la rétention de l'iode organique représenté principalement par l'iodure de méthyle (CH₃I).

L'objectif de la présente étude est d'évaluer les performances de quelques solutions potentielles pour la rétention efficace et sélective de chacun des gaz iodés ciblés (I₂, CH₃I), tout en prenant compte des contraintes suivantes :

- vitesse de passage très élevée (jusqu'à 90 cm/s) requise pour le dosage de concentrations à l'état de traces ;
- compétition avec les gaz rares radioactifs présents en large excès, en particulier en cas de rejets accidentels (xénon, krypton) ou naturellement présent (radon) ;
- présence de vapeur d'eau qui est un poison pour le piégeage de l'iode sur différents adsorbants poreux [3,4].

2. Adsorbants étudiés

L'attention est accordée dans un premier temps à des adsorbants carbonés de type charbons actifs du fait de leur efficacité et leur coût abordable. A la lumière d'une étude bibliographique et de précédentes investigations au sein de l'IRSN concernant la capture de l'iode [4,5,6], notre choix s'est orienté vers les solutions suivantes :

- deux charbons actifs non-imprégnés ayant différentes origines et des processus distincts de synthèse (CA1 et CA2), pour la rétention d'I₂ (premier étage) ;
- un charbon actif dopé par 5 wt. % en KOH afin d'augmenter la spécificité de piégeage d'I₂ (5KOH/CA2).
- deux types de matériaux carbonés pour la capture efficace de CH₃I dans l'étage ultime : (i) un premier contenant de la TEDA et de l'argent sous forme de nanoparticules a montré lors de nos précédents travaux [5], des capacités d'adsorption élevés pour CH₃I même dans des conditions très humides. Cet adsorbant sera désigné par 3TEDA/CA3. (ii) un deuxième charbon imprégné avec de la TEDA présentant

¹ SPECIOSA : spéciation des iodes dans l'atmosphère.

² GEPIO : Géométrie Piège à iode.

également une alternative moins onéreuse et plus accessible pour l'étage ultime (5TEDA/CA2).

- Un charbon actif « *Nuclear Grade* » (%TEDA = 5%, %KI = 1%) similaire aux adsorbants actuellement utilisés dans les pièges à iode présents dans les circuits de ventilation des installations nucléaires [4]. Ce matériau a été utilisé comme référence pour notre étude comparative.

Les propriétés des adsorbants étudiés ainsi que leurs performances pour la capture d'I₂ et de CH₃I sont présentées dans le tableau 1.

3. Moyens d'essai

Lors de cette étude préliminaire, la sélection d'adsorbants a été caractérisée en utilisant les dispositifs suivants :

- Porosimétrie de N₂ à 77 K : permettant de sonder la surface spécifique S_{BET} et l'accessibilité aux micropores ($d < 2$ nm), favorables à la rétention des molécules iodées ciblées (diamètre cinétique = 0,5-0,6 nm [7]) par des phénomènes de physisorption.
- Mesure de la capacité d'adsorption (Q_{ads} I₂) en phase liquide vis-à-vis d'I₂ (400 ppm, volume = 50 mL, cyclohexane) dans le but d'effectuer une première sélection des formulations les plus probantes à tester dans des conditions plus représentatives. Cette capacité est calculée en mesurant, à l'aide d'un spectromètre UV-Visible, les absorbances des solutions d'I₂ ($\lambda = 523$ nm) avant et après contact avec les adsorbants testés (masse = 100 mg) pendant 24 heures à température ambiante.
- Mesure des coefficients d'épuration (CE) vis-à-vis de CH₃I radioactif selon un protocole standardisé dans l'installation PERSEE³ [3,4] (T=20°C, humidité relative (HR) = 40%, vitesse de passage entre 62 et 68 cm/s). Une HR de 40% a été fixée en accord avec la consigne pouvant être appliquée sur le réchauffeur en amont du piège GEPIO. Une telle configuration permettra d'éviter une chute notable de l'efficacité de piégeage des molécules iodées compte tenu des phénomènes d'adsorption compétitive liés à la présence d'H₂O, qui deviennent très significatifs pour des HR > 40% [8]. Ces tests ont été réalisés sur les deux configurations d'adsorbants pour GEPIO de manière à s'assurer d'une bonne efficacité de piégeage vis-à-vis de CH₃I dans l'étage ultime, tout en ayant des quantités limitées en CH₃I susceptibles d'être retenues sur le premier étage dédié au piégeage d'I₂.

4. Résultats préliminaires

La plupart des échantillons étudiés présente une microporosité forte (> 90%, Tableau 1) propice au piégeage des molécules iodées ciblées par des phénomènes de physisorption. Ce résultat est en accord avec les procédés d'activation physique utilisés sur les matériaux carbonés issus de noix de coco [4,5].

Seul l'échantillon CA1 se distingue d'une méso-porosité non négligeable qui pourrait être expliquée par un processus de fabrication différent par rapport à celui utilisé pour les charbons couramment utilisés dans le contexte nucléaire.

En termes de capacité du piégeage d'I₂, le CA2 présente la meilleure performance ($Q_{ads} > 200$ mg/g) en raison notamment d'une surface spécifique plus élevée ($S_{BET} > 1500$ m²/g) en comparaison avec les charbons CA1 et CA *Nuclear Grade*. Une légère augmentation de la capacité d'adsorption a été observée après dopage à KOH (Tableau 1). Néanmoins, des essais avec CH₃I sont également requis afin de s'assurer de l'absence d'interaction entre les organo-iodés et le premier étage. A cet égard, le CA2 dopé à KOH semble représenter un bon compromis entre une bonne efficacité de capture pour I₂ et une rétention faible vis-à-vis de CH₃I (CE d'environ 6, Tableau 1).

³ PERSEE : plateforme expérimentale de recherches sur l'épuration des effluents radioactifs.

Tableau 1: Récapitulatif des configurations d'adsorbants testés et performances de rétention d'I₂ (phase liquide, T = 25°C) et de CH₃I radioactif en phase gazeuse (T = 20°C, HR = 40%, vitesse de passage = 62-68 cm/s, temps de séjour = 0,07-0,08 s).

Désignation	Nature d'imprégnation et teneur massique en imprégnant (origine)	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g) [part (%)]	V _{més} o (cm ³ /g) [part (%)]	Q _{ads} I ₂ (mg/g)	CE CH ₃ I ¹³¹⁺¹²⁷
CA1	Non-imprégné (fournisseur 1)	1070	0,446 [77%]	0,133 [23%]	166	84
CA2	Non-imprégné (fournisseur 2)	1725	0,733 [93%]	0,057 [7%]	204	26
5KOH/CA2	KOH 5% (fournisseur 2)	951	0,375 [96%]	0,015 [4%]	207	6
5TEDA/CA2	TEDA 5% (fournisseur 2)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	> 4×10 ⁵
3TEDA/CA3	TEDA 3% (fournisseur 3)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	> 2×10 ⁶
CA Nuclear Grade	TEDA 5% et KI 1% (fournisseur 4)	976	0,388 [93%]	0,027 [7%]	165	3×10 ⁴

Concernant le choix du deuxième étage pour le piégeage d'espèces iodées organiques, une rétention quasi-totale (pas d'iode détecté en aval, CE > 10⁵) a été observée dans les conditions étudiées pour les charbons 3TEDA/CA3 et 5TEDA/CA2. Ceci est en accord avec un mécanisme de piégeage gouverné essentiellement par des phénomènes de chimisorption. En comparaison, le charbon nucléaire possède des CE plus faibles. Ceci pourrait s'expliquer par la présence de KI pouvant augmenter le caractère hydrophile des matériaux carbonés testés et accroître par conséquent leurs prises en masse en H₂O dès les faibles HR, en accord nos précédentes investigations [4,8].

5. Conclusions et perspectives

Cette étude préliminaire a permis d'identifier trois adsorbants potentiels pour les étages à déployer sur GEPIO : (i) un CA dopé à KOH pour le premier étage et (ii) deux adsorbants imprégnés à la TEDA d'origines différentes pour le deuxième étage. Néanmoins, des essais supplémentaires devront être menés afin de consolider ces choix. Ceci concerne les éléments suivants :

- (i) Tests en phase gazeuse pour I₂.
- (ii) Influence de la vitesse de passage compte tenu de la variation de la vitesse sur le piège GEPIO.
- (iii) Influence de la présence des gaz rares radioactifs ou non en large excès.

De plus, d'autres adsorbants pourraient être encore explorés afin d'assurer une meilleure spécificité pour I₂ tout en réduisant la quantité de CH₃I retenue sur le premier étage.

Plus particulièrement, une nouvelle famille d'adsorbants de type Metal Organic Framework (MOF) sera également considérée à la lumière des études réalisées en collaboration entre l'UCCS et l'IRSN. En effet, ces investigations ont montré des capacités d'adsorption d'I₂ supérieures à 1g/g pour certaines formulations de MOF, pouvant également être mises en forme et synthétisées à grande échelle (> 300 g par synthèse) [9].

Ces travaux feront l'objet d'un stage de M2 et d'un post-doctorat qui seront réalisés en collaboration entre différentes équipes de recherche à l'IRSN et l'UCCS afin de mettre à profit la complémentarité des différentes méthodologies d'étude (tests d'adsorption multi-échelle, synthèse et caractérisation des adsorbants...).

Ce travail permettra *in fine* de proposer quelques adsorbants à tester sur site pour la caractérisation des formes d'iode (^{129}I) dans l'atmosphère autour de l'usine de La Hague dans le cadre du projet SPECIOSA.

6. Références bibliographiques

- [1] Annals of the ICRP. ICRP publication 72. Age-dependent doses to Members of the public from intake of Radionuclides: part 5 Compilation of ingestion and inhalation dose coefficients (1996). ISBN 0 08 0427375.
- [2] Annals of the ICRP. ICRP publication 137. Occupational Intakes of Radionuclides: Part 3. Volume 46 No. 3/4 (2017). ISBN 9781526440167.
- [3] M. Chebbi et *al.*, J. Haz. Mater. 409 (2021) 124947.
- [4] H. Lin et *al.*, J. Haz. Mater. 431 (2022) 128548.
- [5] M. Chebbi et *al.*, Carbon Trends 7 (2022) 100164.
- [6] J. Huve et *al.*, RSC. Adv. 8 (2018) 29248.
- [7] B.S. Choi et *al.*, Adsorption 7(2) (2001), 91.
- [8] F. Martins et M. Chebbi, Simulation de profils de sorption de H_2O et CH_3I sur une sélection d'adsorbants poreux dans le contexte de l'industrie nucléaire, Rapport n° IRSN/2023-00552.
- [9] P.H. Andrade et *al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces 14 (2022) 29916.