

RÉTENTION D'ESPÈCES VOLATILES D'IODE PAR LES CHARBONS ACTIFS IMPRÉGNÉS

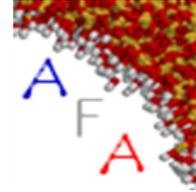
Hantao LIN ^a, Mouheb CHEBBI ^a, Céline MONSANGLANT-LOUVET ^a, Denis DOIZI ^b

^a Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSN-RES/SCA/LECEV, Gif-sur-Yvette, 91192, France

^b Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), DEN/DES/ISAS/DPC/SECR/LRMO, Gif-sur-Yvette, 91191, France

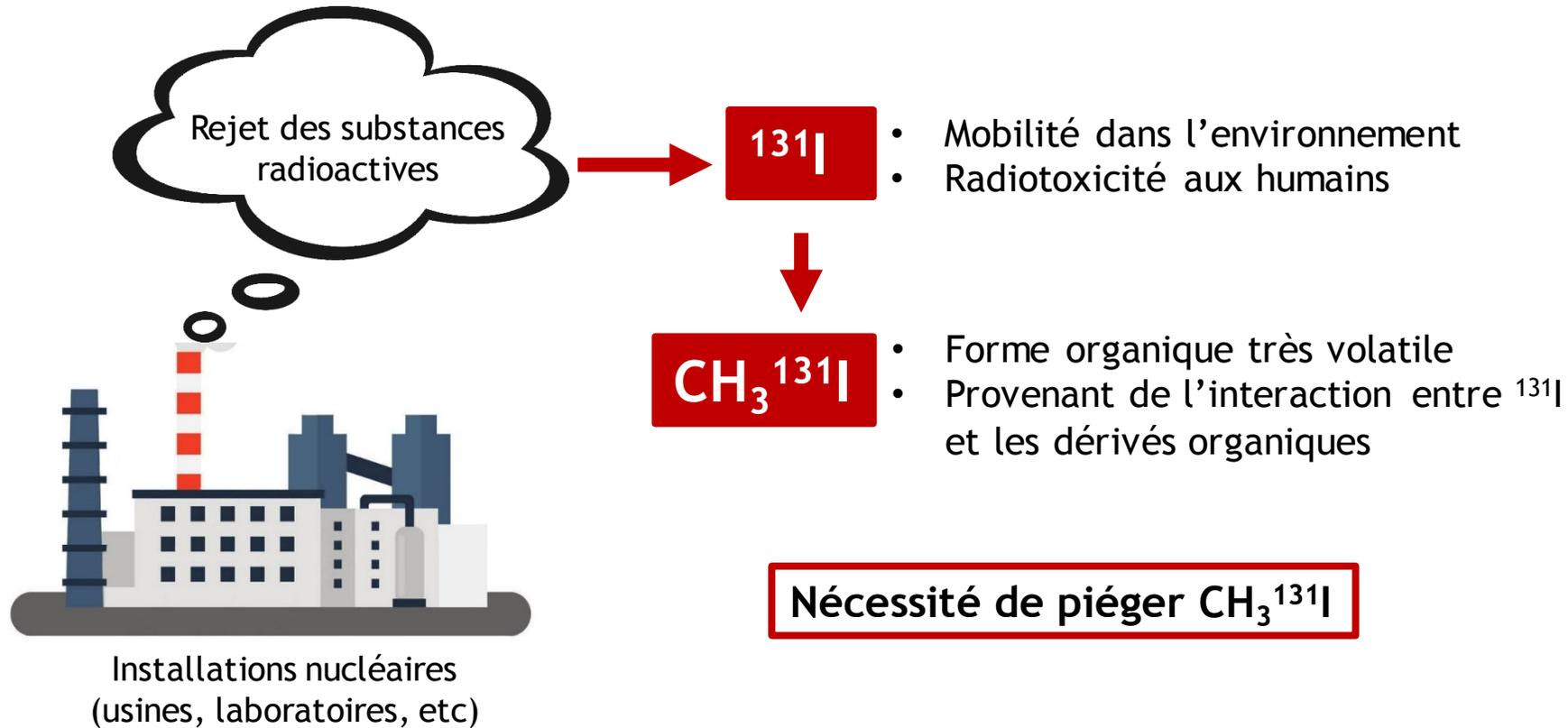
22/01/2021

10^{èmes} Journées de l'Association Française de l'Adsorption



PLAN

1. Contexte
2. Caractérisation de la structure poreuse des charbons actifs étudiés
3. Courbes de percée pour les charbons actifs
4. Détermination des coefficients d'épuration
5. Perspectives et conclusions



Filtre de Camfil®
ActiCarb Nucléaire

Matériau du filtre pour piéger l'iode: **Charbon actif**



- Matière première : noix de coco
- Carbonisation
- Activation physique
- Imprégnation (KI, TEDA)

Pourquoi choisir les charbons actifs:

- Simplicité et bonne efficacité avec l'imprégnation
- Faibles coûts de maintenance et d'exploitation
- Prix raisonnable

...



3 mécanismes pour le piégeage de $\text{CH}_3^{131}\text{I}$

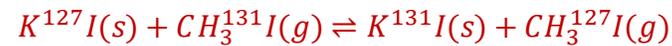
1. Physisorption

2. Chimisorption de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ (TEDA)



Nombreuses études expérimentales
(statique, dynamique) et modélisation

3. Echange isotopique de KI



Peu d'études par rapport au mécanisme de
l'échange isotopique dans les charbons actifs



Comprendre et quantifier l'effet de l'échange isotopique entre $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ et K^{127}I dans les charbons actifs

Une sélection de CA commerciaux :

- CA imprégné uniquement au KI
- CA imprégné uniquement à la TEDA
- CA co-imprégné au KI et à la TEDA

Caractérisation physico-chimique

- Structure poreuse (Physisorption)
- Teneur en TEDA (Chimisorption)
- Teneur et spéciation de KI (Echange isotopique)

Test en actif (PERSEE)

- Détermination des coefficients d'épurations (CE)
- Courbes de percée (en préparation)

Tests en inactif (BRIOCH)

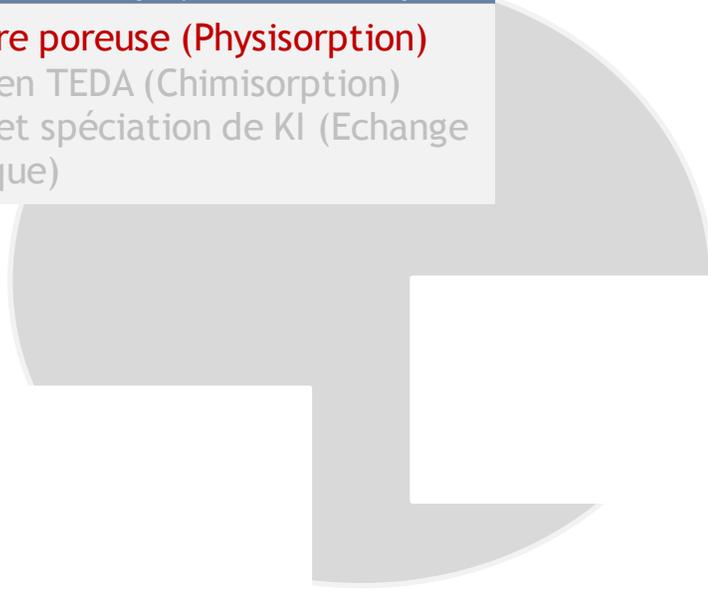
- Courbes de percée (**capacités d'adsorption**, zone de transfert de masse...)



Evaluer la contribution de l'échange isotopique

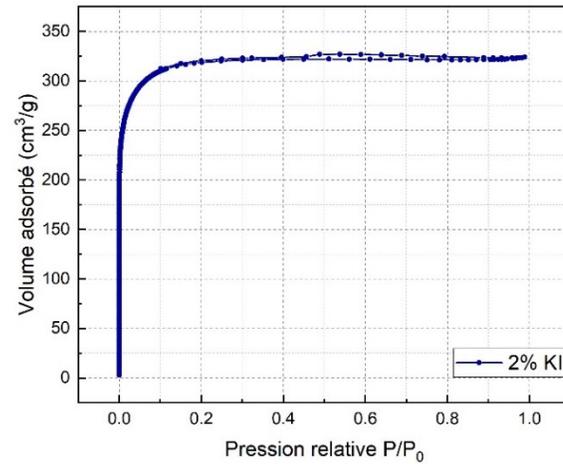
Caractérisation physico-chimique

- **Structure poreuse (Physisorption)**
- Teneur en TEDA (Chimisorption)
- Teneur et spéciation de KI (Echange isotopique)

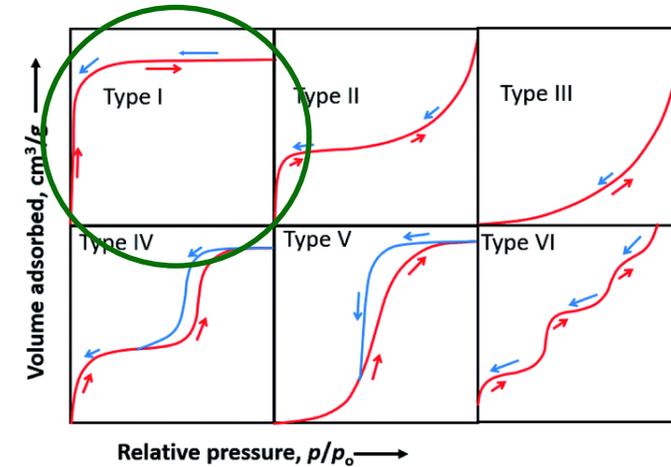


Caractérisation de la structure poreuse des charbons actifs étudiés

Exemple d'isotherme d'adsorption/désorption de N₂ à 77 K



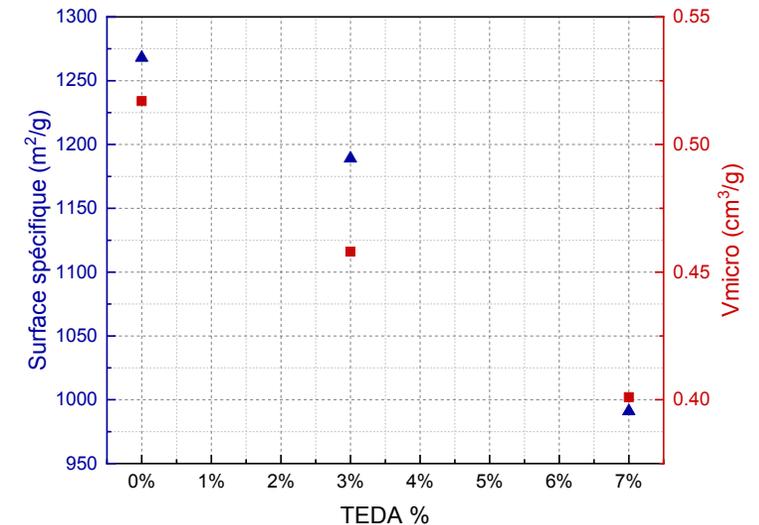
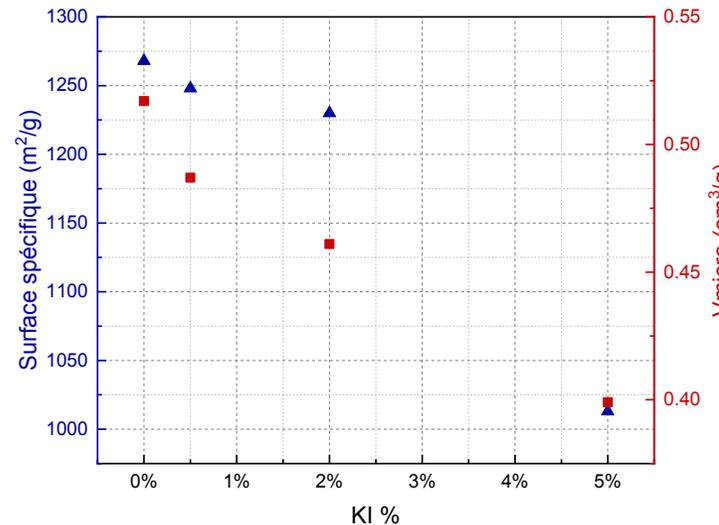
Adsorbant microporeux



Résultats de l'analyse BET

CA	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{total} (cm ³ /g)	Diminution V _{micro} (%)
NI	1268	0,517	0,521	-
0,5% KI	1248	0,487	0,531	6%
2% KI	1230	0,461	0,501	11%
5% KI	1013	0,399	0,567	23%
3% TEDA	1189	0,458	0,552	11%
7% TEDA	991	0,401	0,552	22%

Une part importante des micropores



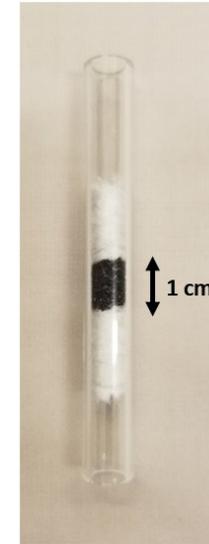
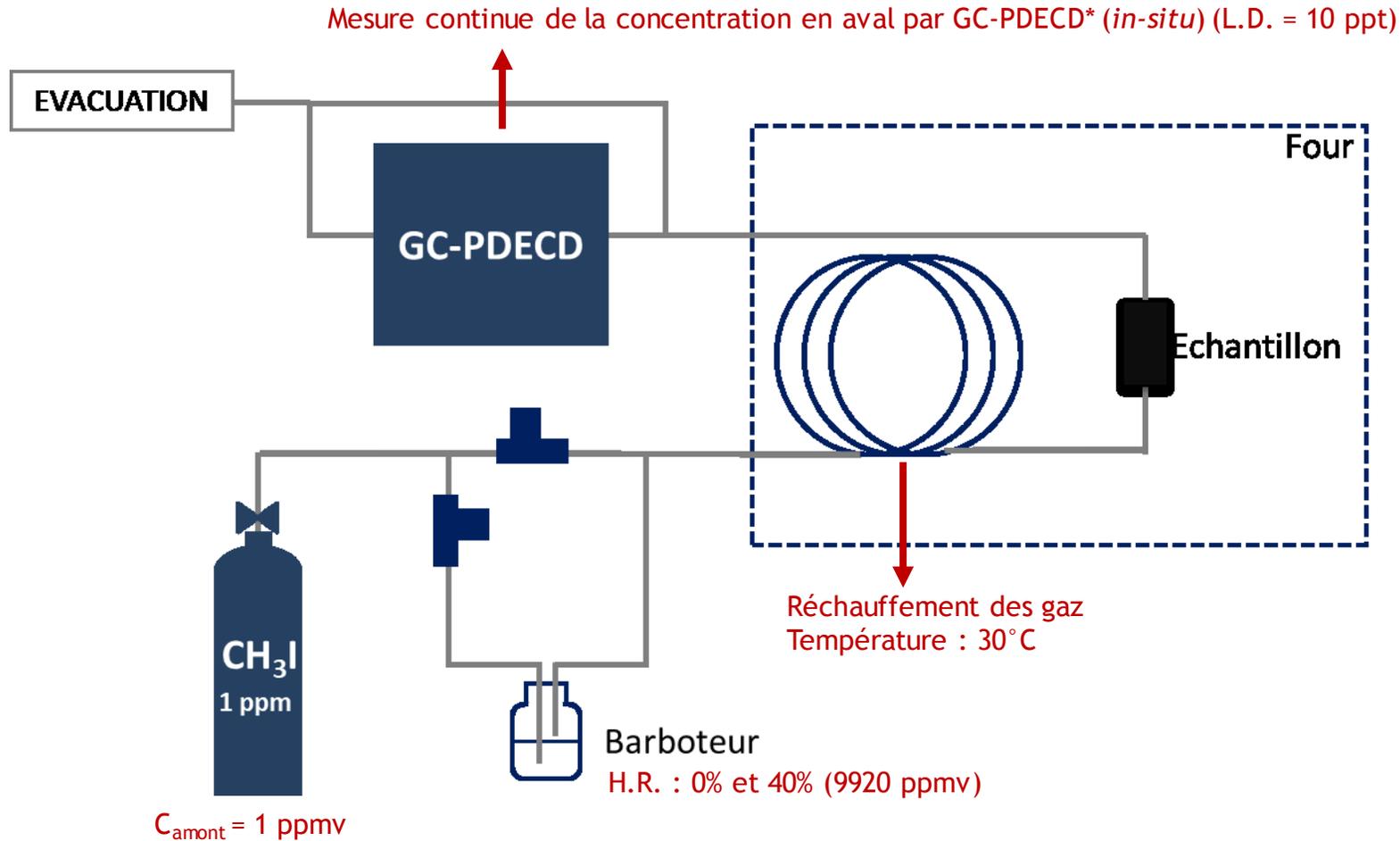
- Charbon actif : surface spécifique élevée, contribution importante des micropores
- L'imprégnation induit le blocage des pores (micropores)

Tests en inactif (BRIOCH)

- **Courbes de percée (capacités d'adsorption, zone de transfert de masse...)**

Courbes de percée pour les charbons actifs ($\text{CH}_3^{127}\text{I}$)

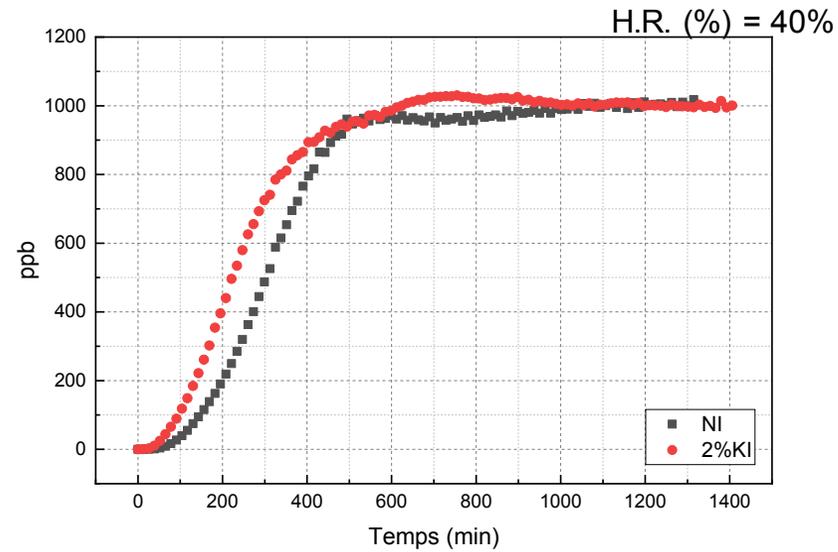
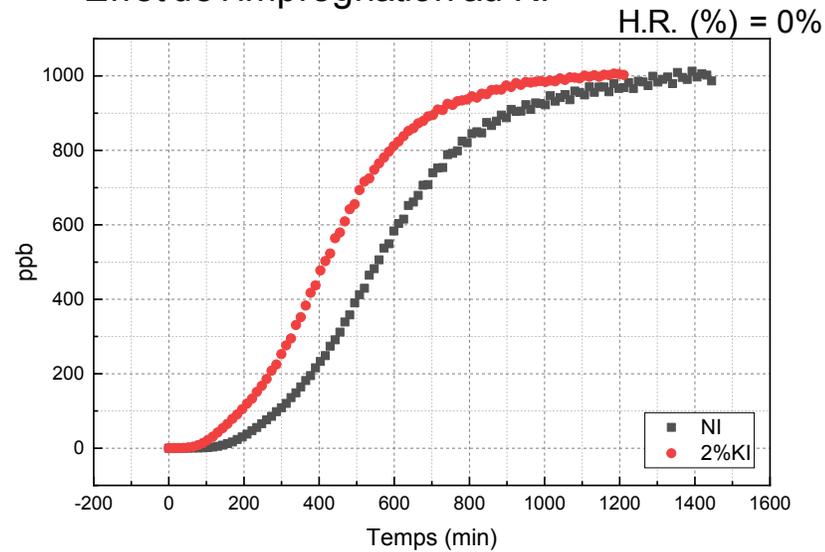
Schéma du banc d'essais BRIOCH
(Banc de Rétention de l'IOde sur CHarbon actif)



Echantillon de CA

Taille des grains : 500 - 710 μm
Temps de séjour : 0,04 s
(vitesse de passage = 25 cm/s)

Effet de l'imprégnation au KI

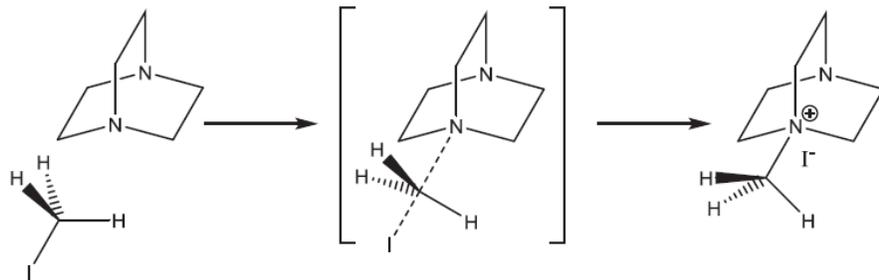


Conclusions

- L'imprégnation au KI ne favorise pas l'adsorption de CH_3I (physisorption ↓, pas d'échange isotopique)
- L'imprégnation à la TEDA améliore l'adsorption de CH_3I (chimisorption)

Imprégnation à la TEDA

Mécanisme d'interaction de la TEDA avec CH_3I ($\text{S}_{\text{N}}2$)
(conditions sèches)

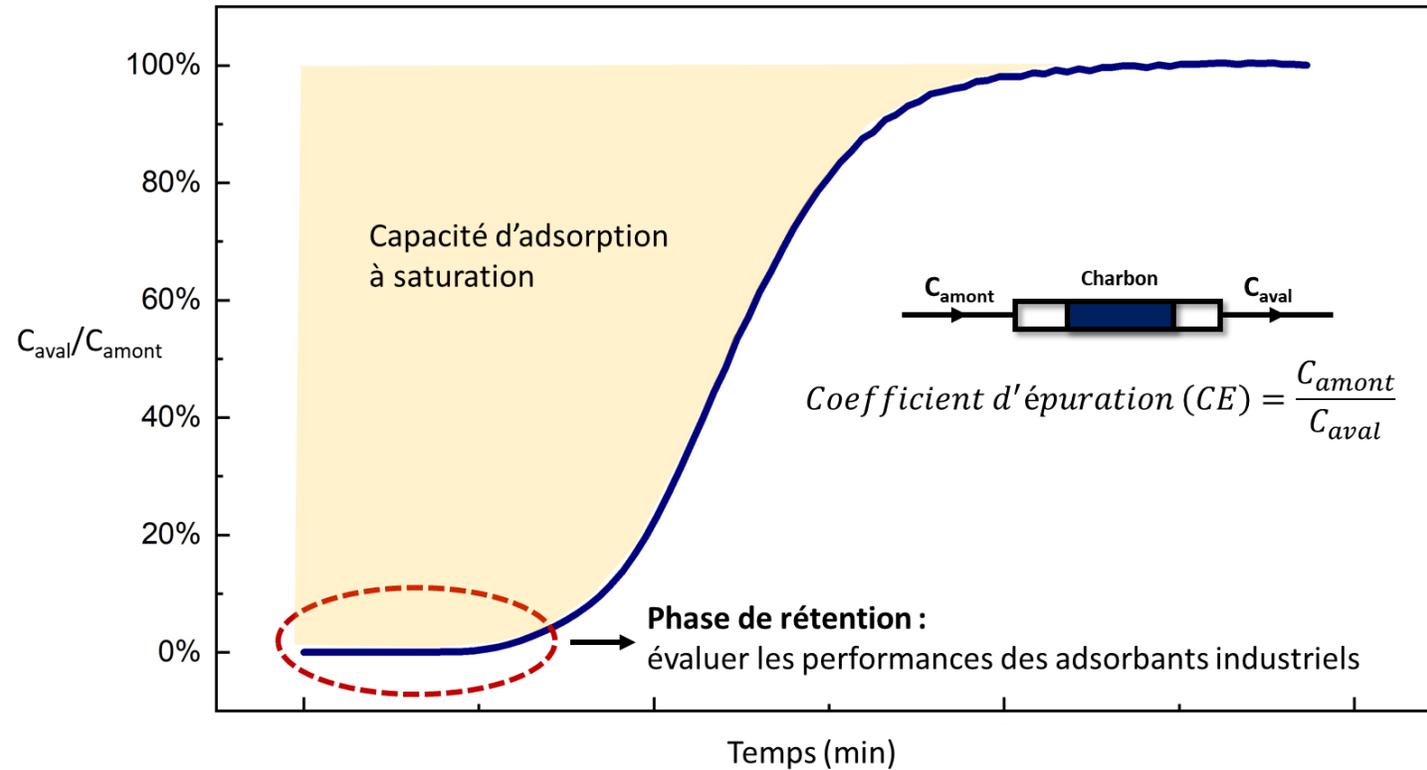


CA	SBET (m ² /g)	HR (%)	t _{5%} percée (min)	L _T /L	Q _{saturation} (mg/g)
NI	1268	0	221	0,79	11
		40	117	0,78	6
2% KI	1230	0	143	0,83	8
		40	65	0,87	4
5% TEDA	N.D.	0	4504	0,52	138

Test en actif (PERSEE)

- Détermination des coefficients d'épurations (CE)
- Courbe de percée (en préparation)

Exemple d'une courbe de percée



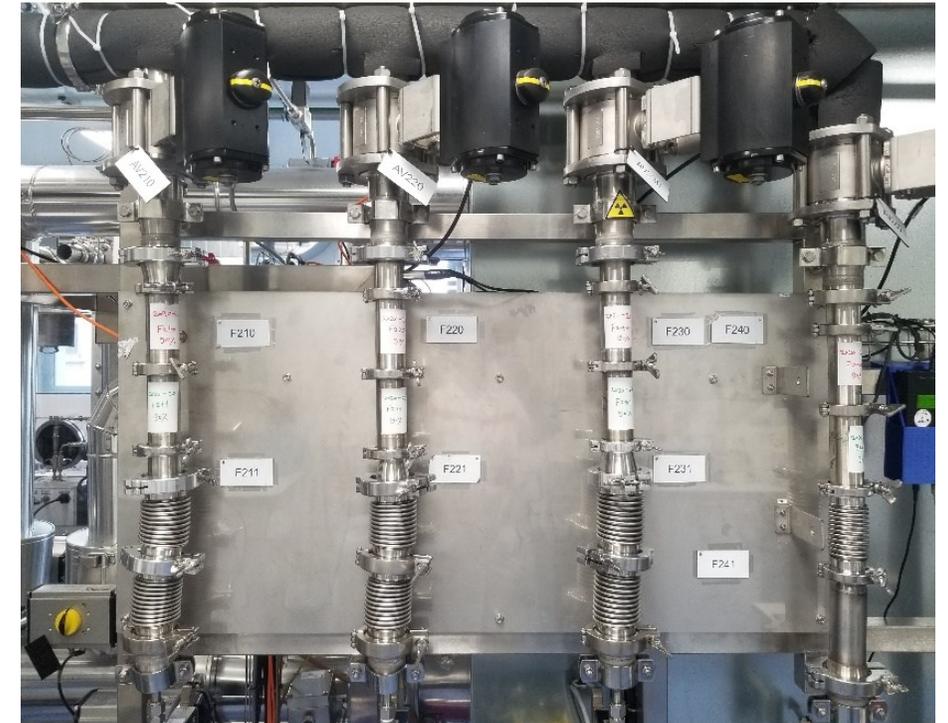
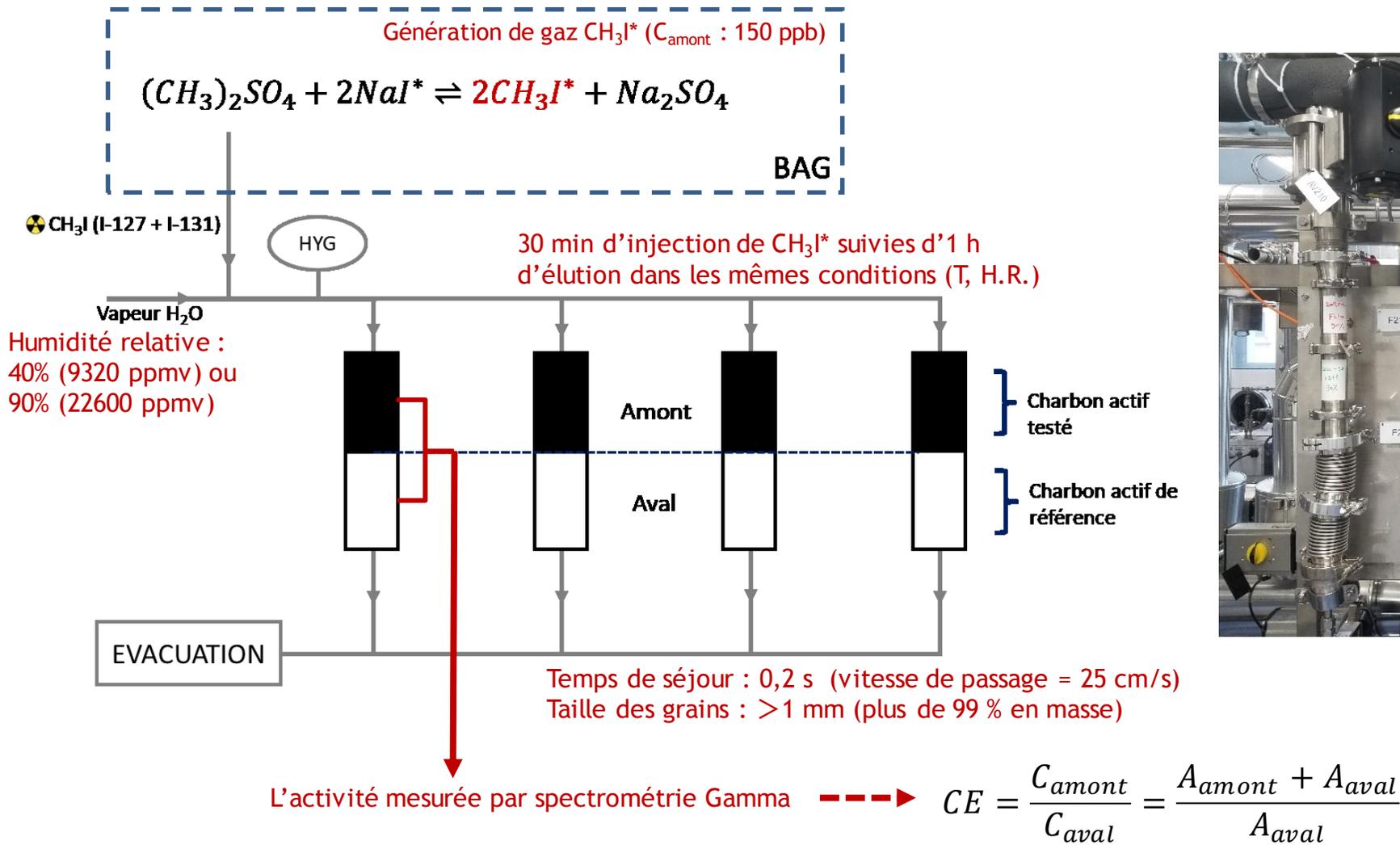
Coefficient d'épuration (CE) :

Pour évaluer :

1. les domaines d'utilisation des filtres
 2. les performances des adsorbants industriels dans les installations nucléaires
- mesurées dans la phase de rétention de la courbe de percée

Détermination des coefficients d'épuration ($\text{CH}_3^{127}\text{I} + \text{CH}_3^{131}\text{I}$)

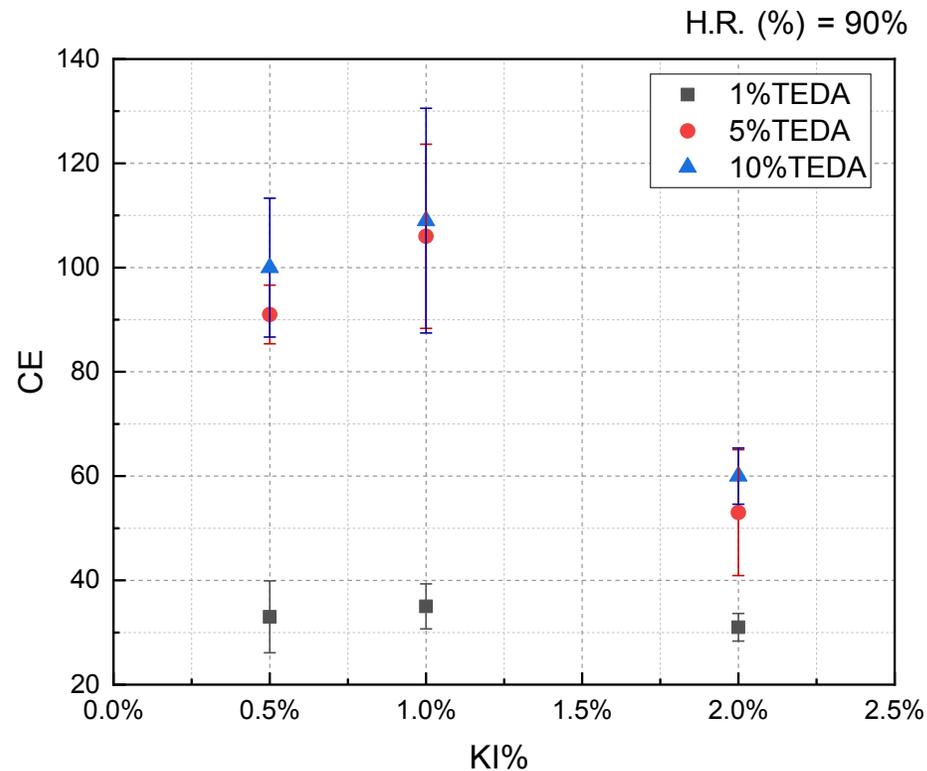
Schéma du banc d'essais PERSEE
(Plateforme Expérimentale de Recherches Sur l'Épuration des Effluents radioactifs)



CE	100000	10000	1000	100	10	1
P	0,001%	0,01%	0,1%	1%	10%	100%
η	99,999%	99,99%	99,9%	99%	90%	0%

Relation entre CE, P et η

1. Influence de la co-imprégnation (KI + TEDA)

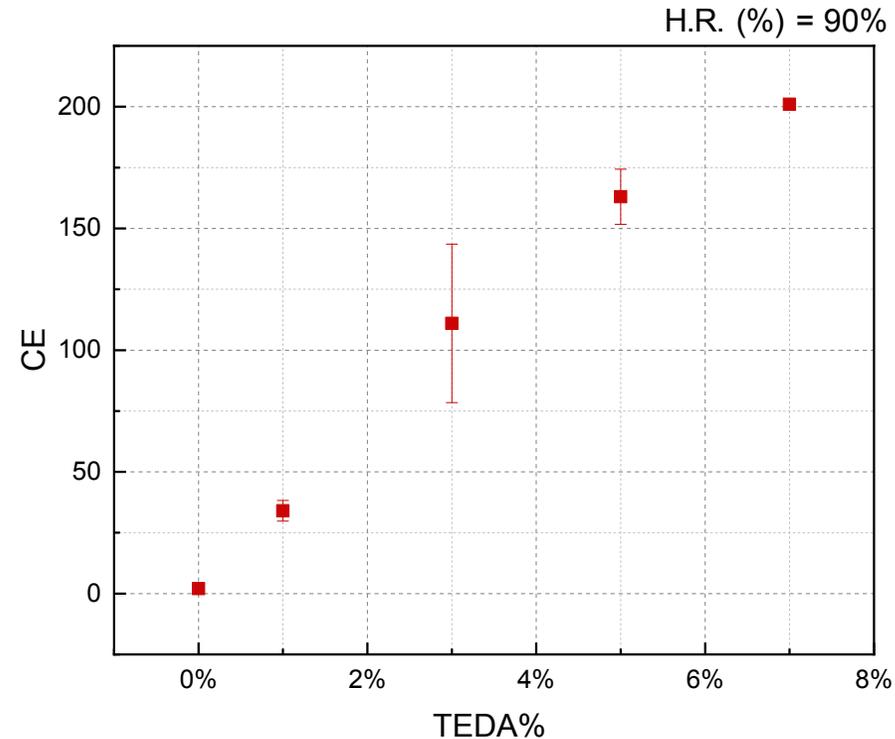


- Maximum en CE (10^2) se situe à 1% KI
- Saturation des CE à partir de 5% TEDA
→ Résultats en accord avec la composition des CA « nuclear garde »
- Difficulté d'étudier l'échange isotopique à cause de la forte affinité de la TEDA vis-à-vis de CH_3I (effet de KI masqué)
→ Découpler les imprégnants

CE	100000	10000	1000	100	10	1
P	0,001%	0,01%	0,1%	1%	10%	100%
η	99,999%	99,99%	99,9%	99%	90%	0%

Relation entre CE, P et η

2. Influence de l'imprégnation à la TEDA



- CE augmente linéairement avec TEDA%
- L'imprégnation à la TEDA améliore l'adsorption de $\text{CH}_3^{131}\text{I}$

Mécanisme de protonation

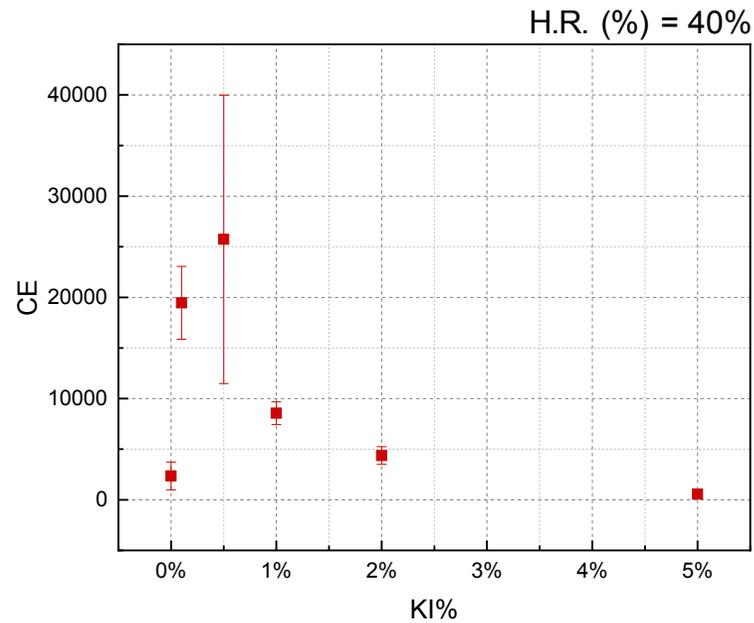


- Contrebalancer l'effet de l'humidité

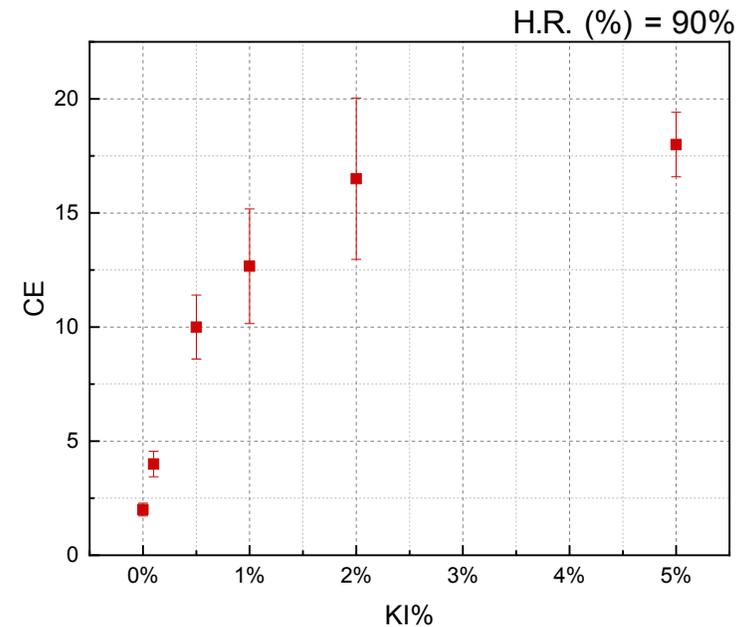
3. Influence de l'imprégnation au KI

CE	100000	10000	1000	100	10	1
P	0,001%	0,01%	0,1%	1%	10%	100%
η	99,999%	99,99%	99,9%	99%	90%	0%

Relation entre CE, P et η



- Meilleures performances pour les charbons imprégnés entre 0.1 et 0.5 % : CE $> 10^4$
- Augmentation progressive des CE suivie par une chute drastique pour des teneurs en KI > 0.5 % : CE d'environ 600 à 5 % en KI



- CE plus faible qu'à 40% H.R.
 - CE augmente avec le KI%
- Observation de l'échange isotopique

Comment peut-on expliquer cette différence de comportement en fonction de l'H.R. ?

1. Influence de l'imprégnation au KI

7 étapes élémentaires pour que l'échange isotopique ait lieu :

- Diffusion vers la surface du grain.
- Diffusion dans la structure des grains.
- **Physisorption**
- Echange isotopique
- Désorption
- Diffusion à partir de la structure des pores.
- Diffusion dans la phase gazeuse.



Etape de physisorption avant que l'échange isotopique ait lieu

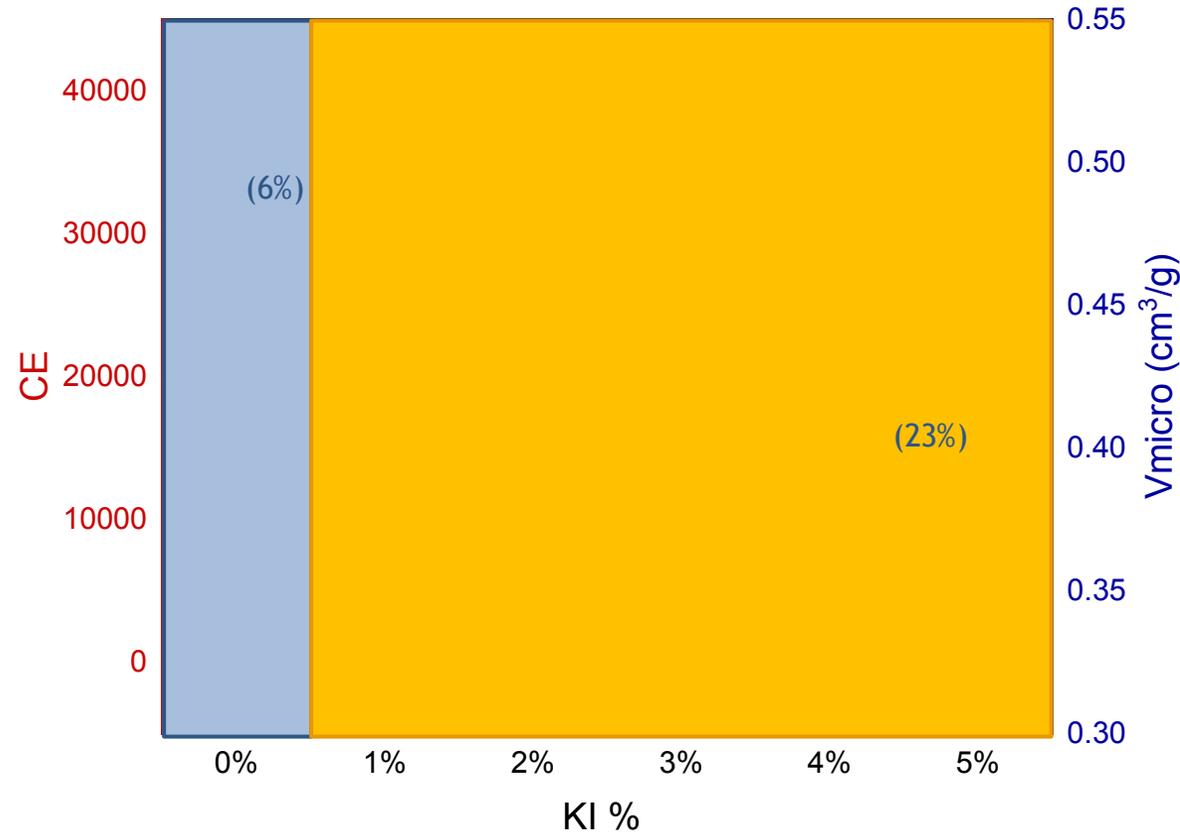
3. Influence de l'imprégnation au KI

CE	100000	10000	1000	100	10	1
P	0,001%	0,01%	0,1%	1%	10%	100%
η	99,999%	99,99%	99,9%	99%	90%	0%

Relation entre CE, P et η

H.R. (%) = 40%

- Diminution faible de la microporosité : (6%)
- Sites actifs de KI toujours accessibles
- CE augmente avec la teneur en KI

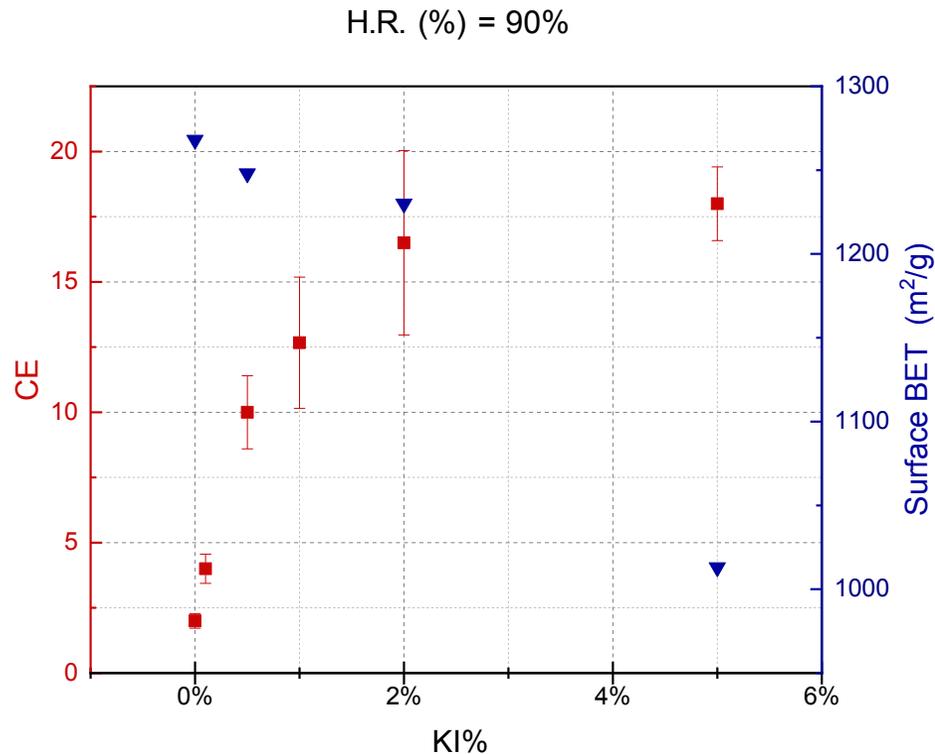


- CE diminue avec la teneur en KI
- Microporosité continue à diminuer
- Point de rupture en 0.5% KI
- Valeur maximale en KI pour l'échange isotopique ?

3. Influence de l'imprégnation au KI

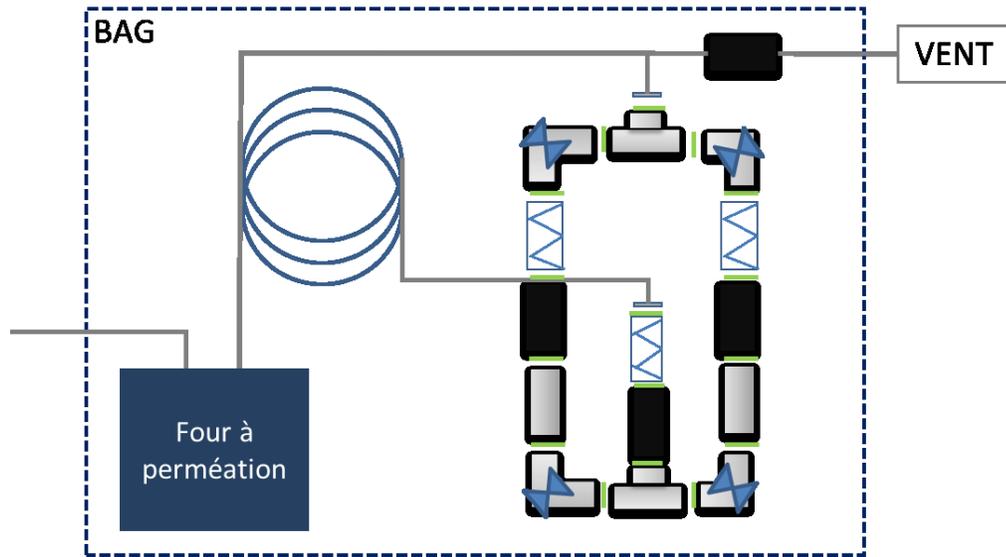
CE	100000	10000	1000	100	10	1
P	0,001%	0,01%	0,1%	1%	10%	100%
η	99,999%	99,99%	99,9%	99%	90%	0%

Relation entre CE, P et η



- Saturation des micropores et mésopores par la vapeur d'eau
- Diminution de la contribution de la physisorption
→ Diminution globale des CE par rapport à H.R. = 40%
- KI dans les macropores ou les surface externe accessible pour l'échange isotopique ?
- CA avec une surface spécifique moins élevée : moins influencé à H.R. = 90% ?
→ Augmentation des CE en fonction de la teneur en KI

Test en actif - Nouveau montage (en préparation)

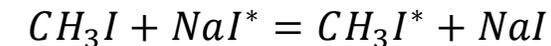


Caractéristiques du montage :

- Détermination des courbes de percée de manière *ex-situ* (mesure d'activité des charbons avals par spectrométrie γ)

Travail de préparation :

- Marquage de CH_3I^* en phase liquide :



→ protocole à optimiser

- Génération continue de CH_3I^* en phase gazeuse par le four à perméation

→ caractérisation à effectuer



Différents volets étudiés

- Caractérisation des charbons (paramètres liés à la physisorption)
 - Charbon actif : surface spécifique élevée, contribution importante des micropores
 - L'imprégnation diminue la microporosité des charbons actifs testés
- Tests en inactif
 - L'imprégnation au KI ne favorise pas l'adsorption de CH_3I (physisorption ↓, pas d'échange isotopique)
 - L'imprégnation à la TEDA améliore l'adsorption de CH_3I (chimisorption)
- Tests en actif (mesure des CE)
 - Observation de l'échange isotopique à H.R. = 40% et 90%
 - Augmentation des CE suivie par une diminution à H.R. = 40%
 - L'ajout de la TEDA permet d'améliorer le piégeage
 - Nouveau montage en actif en cours de validation

Denis DOIZI (Directeur de thèse)

L'équipe de l'installation PERSEE (Laboratoire LECEV) :

- Céline MONSANGLANT-LOUVET (Responsable de laboratoire)
- Mouheb CHEBBI (Chercheur)
- Benoît MARCILLAUD (Technicien)
- Audrey ROYNETTE (Technicien)

L'équipe de la plateforme LUTECE (Laboratoire LELI) :

- Charlotte CAZALA (Responsable de laboratoire)
- Gilles ALCALDE (Technicien)

Merci pour votre attention.