

La plateforme expérimentale Persée permet d'analyser les effluents d'iode gazeux dans les conditions représentatives d'un accident nucléaire.

L'iode radioactif volatil, un gaz à piéger

CONTEXTE

> Dans une centrale nucléaire, les réactions de fission des atomes d'uranium et de plutonium produisent aussi de l'iode radioactif, dangereux pour la santé s'il est inhalé ou ingéré. Or, si les systèmes actuels de filtration sont très performants pour piéger les aérosols d'iode, ils n'ont pas

été conçus pour piéger les formes gazeuses qui pourraient s'échapper de l'enceinte de confinement à la suite d'un accident. Depuis 2013, l'IRSN pilote un projet qui vise à trouver un matériau efficace pour filtrer ces iodures volatils et limiter de tels rejets.

Cahier partenaire
réalisé avec

IRSN

www.irsn.fr

Les tests expérimentaux et la modélisation montrent qu'une zéolithe dopée à l'argent, un matériau poreux, présente de très bons atouts pour empêcher l'iode gazeux de s'échapper d'une centrale nucléaire en cas d'accident grave.

En cas d'accident sur un réacteur, l'un des risques majeurs pour la population environnante est qu'elle soit exposée à un rejet d'iode radioactif. En effet, inhalé ou ingéré, cet élément se fixe sur la thyroïde, glande essentielle à la régulation hormonale, et peut provoquer des cancers. Pour faire face à cette situation, selon le scénario de l'accident et sur ordre des autorités, il est préconisé à chaque personne susceptible d'être exposée d'ingérer un comprimé d'iode stable qui, en saturant la thyroïde, empêche l'iode radioactif de s'y fixer. Cette mesure s'accompagne d'une stratégie de mise à l'abri ou d'évacuation de la population, selon le degré de gravité de la situation.

«*En cas de scénario grave, ces stratégies soulèvent diverses questions : quel est le moment le plus opportun pour prendre l'iode stable, combien de prises possibles, dans quel périmètre, etc. ? Une autre solution consiste à réduire au maximum ces rejets*

d'iode radioactif. Nous cherchons donc à améliorer la sûreté des installations nucléaires dans ce sens», déclare Laurent Cantrel, chef du Laboratoire d'Expérimentation Environnement et Chimie à l'IRSN.

C'est d'abord tout le comportement de ce radioélément à l'intérieur de la centrale endommagée et dans les conditions extrêmes d'un accident grave (avec fusion du cœur) que se sont attachées à comprendre les équipes de l'IRSN depuis quinze ans.

L'iode-131 est produit lors de la fission de l'uranium et du plutonium. Il se trouve donc au départ au niveau des combustibles, au cœur du réacteur. Or, si un accident grave affecte un réacteur, les produits de fission sont en partie relâchés : ils transitent dans le système de refroidissement du circuit primaire, une partie s'y dépose, une autre gagne l'enceinte de confinement, ultime barrière avant un rejet potentiel. Les interactions chimiques au sein du réacteur pendant un accident sont complexes. Elles conduisent, entre autres, à la >

► production d'iode sous forme d'aérosols en suspension, déposés sur les structures, dissous dans l'eau et sous forme de gaz dans l'atmosphère de l'enceinte.

« Mais dans les années 1980, après le premier accident grave à la centrale de Three Mile Island, aux États-Unis, on ne savait pas tout cela. Les connaissances et les outils n'étaient suffisants ni pour décrire les phénomènes complexes mis en jeu lors de la fusion d'un cœur de réacteur, ni pour prédire les quantités d'iode radioactif volatil produit », rappelle Laurent Cantrel. « Néanmoins, à l'époque, l'accident a conduit à revoir la sûreté des réacteurs nucléaires et, en France, à les équiper d'un système d'événement-filtration pour préserver l'intégrité de l'enceinte de confinement », poursuit-il.

L'enceinte de confinement est dimensionnée pour résister à une pression d'environ 5 bars. En cas d'accident, si la pression vient à dépasser ce seuil, le système doit être actionné pour dépressuriser l'enceinte. Il évacue alors progressivement vers l'extérieur l'air qu'elle contient à travers un filtre métallique et une couche de sable. Les essais de qualification réalisés dans les années 1990 ont montré que le dispositif était efficace pour les aérosols d'iode radioactif puisqu'on estime qu'ils sont piégés à 99,9%. En revanche, n'ayant pas été conçu au départ pour filtrer les gaz, il ne les retient pas.

INVENTAIRE INÉDIT DES FORMES D'IODE

Depuis, les connaissances ont considérablement progressé. Entre 2005 et 2018, le programme CHIP (Chimie de l'iode dans le circuit Primaire), pour lequel l'IRSN a développé un dispositif expérimental unique, s'est focalisé sur la caractérisation des différentes espèces d'iode au sein du circuit primaire. Puis le programme STEM/STEM2 (Source Term Evaluation and Mitigation) réalisé entre 2011 et 2019 – a permis d'étudier les sources potentielles des deux formes principales d'iode gazeux – la forme dite « inorganique », l'iode moléculaire (I_2), et la forme organique, l'iodure de méthyle (CH_3I). Il est important de bien les distinguer car elles n'ont ni les mêmes conséquences sur la thyroïde ni les mêmes comportements chimiques, et ne seront donc pas forcément piégées de la même façon.

« En quinze ans, la majeure partie des interactions possibles de l'iode avec les autres composés potentiellement réactifs dont les sources sont nombreuses (peintures contenant des solvants, polymères des câbles électriques, huiles, etc.) ont été passées au crible, dans le circuit primaire d'abord, puis dans l'enceinte de confinement. Et ce, dans les conditions représentatives de température, d'atmosphère et de rayonnement que peut générer un accident de fusion du cœur d'un réacteur », résume Laurent Cantrel.

L'ensemble de ces travaux, à la fois expérimentaux et de modélisation, permet désormais de déterminer le devenir de quelques centaines de grammes d'iode dans un volume de 50 000 m³ avec une incertitude acceptable pour différents scénarios d'accidents.

Tout l'enjeu est aujourd'hui de trouver une solution efficace et transposable à l'échelle industrielle pour piéger ces espèces volatiles, de manière pérenne et dans les conditions drastiques d'un accident. C'est l'objet du projet MIRE – Mitigation des Rejets à l'Environnement en cas d'accident nucléaire – lancé en septembre 2013 pour six ans et reconduit jusqu'en 2022. Piloté par l'IRSN et financé par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche), ce programme réunit neuf partenaires de recherche (IRSN, CNRS, université de Lille, université de Lorraine, université d'Aix-Marseille, Armines), une PME (Somez) et deux industriels (EdF, Framatome).

Quel type de solutions vise-t-on, sachant que l'on cherche un système à ajouter au filtre existant qui a fait ses preuves pour les aérosols ? La stratégie la plus fiable consiste à utiliser des matériaux absorbants poreux pour piéger l'iode gazeux au sein même de leur structure cristallographique. Mais quel est le matériau le plus adapté ?

Les charbons actifs, déjà utilisés en conditions nominales, ont vite été écartés. Ces matériaux, trop sensibles à l'humidité et inflammables, ne sont pas adaptés aux conditions d'un accident grave, où l'atmosphère libérée est principalement composée de vapeur d'eau et où la température peut atteindre 150°C.

Le choix s'est alors porté sur l'étude de deux types de matériaux prometteurs : les zéolithes d'une part, une famille de cristaux microporeux constitués d'aluminosilicates, et les MOF (Metal Organic Framework) d'autre part, des composés hybrides, à la fois minéraux et organiques.

Pourquoi ? Les zéolithes, d'abord : « Ces matériaux sont déjà utilisés pour épurer des gaz au niveau industriel, résistent assez bien aux conditions d'oxydation et d'irradiation et sont peu sensibles à la température », explique Laurent Cantrel. De plus des travaux pionniers menés aux États-Unis dans les années 1970 avaient montré que si on les enrichit en argent, ils peuvent piéger l'iode gazeux. Cette capacité d'adsorption tient à leur structure cristallographique : les zéolithes ont un squelette d'atomes de silicium et d'aluminium, que l'on peut enrichir en cations métalliques*. En effet, si l'on substitue un atome de silicium par un atome d'aluminium, on crée une charge négative que l'on peut compenser en ajoutant un cation, qui vient se fixer à ce squelette. De cette façon, en jouant sur le rapport silicium/aluminium, on dope le matériau en cations. Ce sont ces cations qui réagissent sélectivement avec l'iode gazeux. Dans le cas de l'argent, le cation (Ag^+) réagit avec l'iode de (I_2) ou de (CH_3I) pour former de l'iodure d'argent (AgI), qui restera fixé dans les pores de la structure.

TEST DANS LES CONDITIONS D'UN RÉACTEUR ACCIDENTÉ

Comment définir à la fois le type de zéolithe le plus adapté et le cation le plus performant dans les conditions de l'enceinte du réacteur accidenté ? Au début du projet en 2013, c'est donc à un ensemble de questions qu'il fallait répondre : l'argent est-il bien le meilleur cation ? Si oui quelle est la teneur en argent optimale pour un filtre efficace ? Le piégeage est-il pérenne ? Quelle est l'influence des autres gaz présents sur la capacité d'adsorption de ce matériau ?

Sous la direction de Laurent Cantrel et de Bruno Azambre de l'université de Lorraine, Mouheeb Chebbi, aujourd'hui chercheur à

l'IRSN, démarrait alors sa thèse : « Nous avons commencé par explorer les performances de différents cations, comme le cuivre, l'argent, le plomb, etc. pour une structure de zéolithe donnée, en combinant des calculs de chimie théorique qui modélisent les interactions électroniques entre atomes et des analyses expérimentales. Les deux approches ont révélé parallèlement que l'argent (Ag^+) était bien le plus apte à capturer durablement l'iode des gaz I_2 et CH_3I , dans les conditions de température, d'humidité et d'irradiation d'un accident grave », explique-t-il.

Toujours dans le cadre du projet MIRE, les chercheurs ont ensuite testé expérimentalement et de manière systématique, pour une quinzaine de zéolithes différentes dopées à l'argent, les effets de structure, de texture et de la teneur en argent sur la capacité d'adsorption de l'iode ainsi que sur la stabilité des composés piégés. Résultat, la faujasite, une zéolithe à larges pores (voir infographie) s'est révélée le matériau le plus prometteur. Enrichie à hauteur de 20 % en argent, elle atteint les meilleures performances de rétention et de stabilité du stockage de l'ordre de plusieurs centaines de milligrammes d'iode capté par gramme d'adsorbant, dont 80 % sous forme de précipité AgI, très stable.

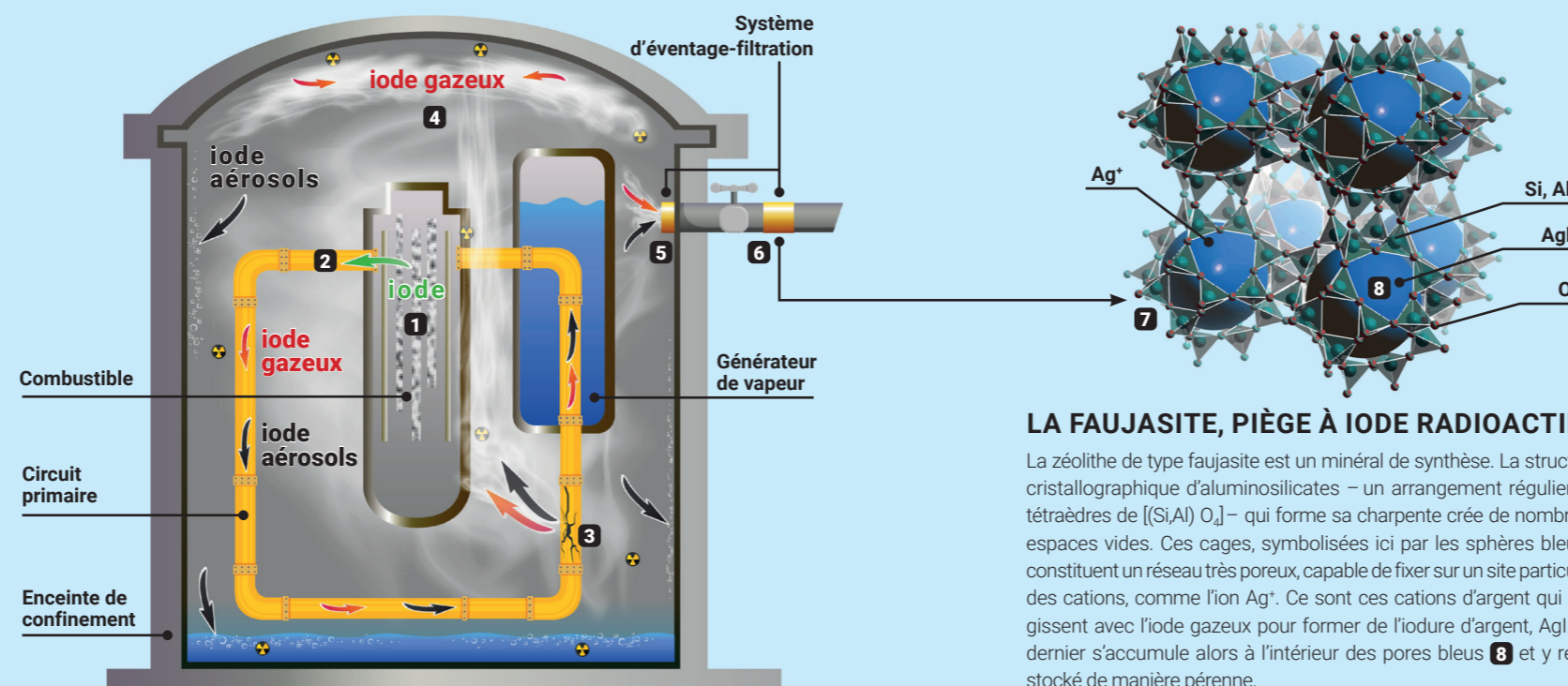
Puis, les équipes de Laurent Cantrel et de Céline Monsanglant-Louvet, de l'IRSN, ont confirmé les performances de ce matériau sur les bancs expérimentaux Safari et Persée de l'IRSN, dont les spécificités complémentaires permettent de couvrir les conditions particulières d'un accident (température, débit gazeux, humidité, nature du gaz, iode stable ou radioactif). Cette zéolithe est donc clairement un très bon candidat.

Quant aux MOF, la deuxième famille de matériaux investiguée, les recherches menées par l'équipe de Thierry Loiseau et Christophe Volkringer, de l'université de Lille, sont en cours. Cette piste reste à creuser.

D'ici à 2022, durant les deux dernières années du projet MIRE, des travaux complémentaires seront réalisés pour s'assurer que les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire sont toujours valides dans des conditions propres à une mise en œuvre possible dans les réacteurs français. ■

L'IODE À LA TRACE

Au cœur d'un réacteur nucléaire, la réaction de fission produit de l'iode radioactif au niveau du combustible 1. Lors d'un d'accident grave, il peut s'échapper vers le système primaire 2 et, via une brèche 3, gagner l'enceinte de confinement 4. Sur tout ce parcours, il réagit avec d'autres composés et on le trouve alors sous forme d'aérosols (iode aérosols) – en suspension, en dépôts, ou dissous dans l'eau (CsI , I_2O_5) – et sous forme de gaz (iode gazeux) (I_2) et (CH_3I). Les différents programmes menés par l'IRSN ont permis de montrer que sur environ 20 kg d'iode dans le combustible, 10 kg arrivent dans l'enceinte. Et au fil des réactions chimiques, moins de 1 kg s'y trouve sous forme de gaz. En cas de surpression dans l'enceinte et pour éviter sa destruction, on actionne le système d'événement-filtration qui libère ces produits. Les aérosols d'iode radioactif sont retenus par le dispositif actuel (un filtre métallique 5 et un filtre composé de sable 6). Quant aux gaz, un filtre supplémentaire, constitué de zéolithe – matériau microporeux – devrait permettre de les piéger 7.



LA FAUJASITE, PIÈGE À IODE RADIOACTIF

La zéolithe de type faujasite est un minéral de synthèse. La structure cristallographique d'aluminosilicates – un arrangement régulier de tétraèdres de $[(Si,Al)O_4]^-$ – qui forme sa charpente crée de nombreux espaces vides. Ces cages, symbolisées ici par les sphères bleues, constituent un réseau très poreux, capable de fixer sur un site particulier des cations, comme l'ion Ag^+ . Ce sont ces cations d'argent qui réagissent avec l'iode gazeux pour former de l'iodure d'argent, AgI. Ce dernier s'accumule alors à l'intérieur des pores bleus 8 et y reste stocké de manière pérenne.

NOTES

► Les cations métalliques sont des ions à charge positive, formés à partir d'atomes d'éléments métalliques ayant perdu un ou plusieurs électrons.

RÉFÉRENCES

- <https://www.irsn.fr/FR/Larecherche/Organisation/Programmes/projet-Mire/Pages/projet-Mire.aspx>
- BOSLAND L., COLOMBANI J., Study of the radiolytic decomposition of CsI and CdI₂ aerosols deposited on stainless steel, quartz and Epoxy painted surfaces, *Annals of Nuclear Energy*, 141, 107241 (2020).
- CHEBBI M., AZAMBRE B., CANTREL L., KOCH A., A Combined DRIFTS and DR-UV-Vis Spectroscopic in Situ Study on the Trapping of CH₃I by Silver-Exchanged Faujasite Zeolite, *Journal of Physical Chemistry C*, 120(33), 18694-18706 (2016).
- CHEBBI M., AZAMBRE B., Evaluation of Silver Zeolites Sorbents Toward Their Ability to Promote Stable CH₃I Storage as AgI Precipitates, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(30), 25194-25203 (2017).
- AZAMBRE B., CHEBBI M., LEROY O., CANTREL L., Effects of Zeolitic Parameters and Irradiation on the Retention Properties of Silver Zeolites Exposed to Molecular Iodine, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57, 1468-1479 (2018).