

# RESUME

L'accident de Fukushima a montré que sous certaines conditions, un accident de fusion du cœur (jugé hautement improbable) peut survenir et engendrer des conséquences dramatiques en termes de rejets de produits radioactifs dans l'environnement. La mise en place d'adsorbants poreux type zéolithe dans les filtres d'éventage constitue une solution prometteuse afin de limiter la dissémination de produits radioactifs notamment les espèces iodées volatiles, vers l'environnement.

Dans cette étude, nous avons cherché à évaluer dans quelle mesure les propriétés structurales et chimiques d'adsorbants poreux essentiellement des zéolithes à l'argent, pouvaient affecter leurs performances vis-à-vis de la rétention d'I<sub>2</sub> et de CH<sub>3</sub>I. Dans ce but, nous avons mis en relation les données issues de la caractérisation des différentes formulations zéolithiques (DRX, ATR/IR, DRIFTS du CO adsorbé, MEB, MET, et DR-UV-Vis) avec les données recueillies lors des tests dynamiques d'adsorption en phase gazeuse (capacités d'adsorption, facteurs de décontamination, stabilité thermique du piégeage). Ensuite, le comportement des zéolithes dans des conditions plus représentatives d'un accident grave (hautes températures, présence d'inhibiteurs, irradiation...) a été étudié pour les adsorbants les plus intéressants. Nous avons également cherché à mieux élucider les mécanismes de piégeage en utilisant à la fois une approche expérimentale (spectroscopie *in situ*) et théorique (DFT).

D'une manière générale, nous avons trouvé que les capacités d'adsorption pour CH<sub>3</sub>I dépendent surtout de la quantité des sites argent présents à l'état dispersé dans la charpente sous forme de cations Ag<sup>+</sup> et de petits clusters, mais également de paramètres structuraux tels que la taille des pores. D'autre part, une méthodologie particulière a été développée afin de quantifier les différentes formes piégées et ainsi de mieux comprendre l'effet des paramètres structuraux sur la stabilité thermique du piégeage, notamment sous forme de précipités AgI. Il a été montré que la stabilité du piégeage est fortement influencée par le taux d'échange et par la nature de la structure zéolithique.

La combinaison des techniques spectroscopiques *in situ* infrarouges et UV-Vis a été également utilisée dans le but d'élucider le mécanisme de piégeage de CH<sub>3</sub>I par les zéolithes à l'argent. D'une part, la réactivité des espèces d'argent ainsi que leur transformation en AgI a été suivie par DR-UV-Vis. D'autre part, les schémas réactionnels mettant en jeu la partie carbonée ont été établis en utilisant la spectroscopie IR à la fois en phase adsorbée (DRIFTS) et en phase gazeuse (FTIR). La formation des précipités AgI est initiée à 100°C par la dissociation de CH<sub>3</sub>I (partielle à cette température) sur les sites acides de Brønsted de la zéolithe et les sites argent. Ensuite, des espèces moléculaires AgI puis des clusters (AgI)<sub>n</sub> sont formés dans les supercages de la structure faujasite. En présence d'humidité ou à des températures plus élevées, certains précipités AgI peuvent former des entités plus larges sur la surface externe (phase AgI détectée en DRX après test). D'autre part, la décomposition thermique et catalytique des espèces méthoxy donne lieu à la formation de nombreux sous-produits (MeOH, MeOMe, alcanes, alcènes...).

Parmi tous les adsorbants testés, les zéolithes échangées Ag/Y ont affiché les meilleures performances de rétention. Des résultats encourageants en présence d'inhibiteurs, sous irradiation et aux faibles concentrations ont été également obtenus pour les zéolithes faujasites argentées (type Y). L'ensemble des résultats obtenus permet d'envisager l'utilisation de certaines formulations dans une application nucléaire type accident grave, mais également de développer de nouvelles connaissances notamment en ce qui concerne d'autres nouveaux adsorbants (Metal Organic Framework MOF et silices mésoporeuses argentées ou fonctionnalisées).

**Mots-clés :** accident nucléaire grave, espèces iodées volatiles, capacités d'adsorption, stabilité du piégeage, spectroscopie *in situ*, adsorbants poreux.

# ABSTRACT

A severe nuclear accident (as Fukushima) may induce dramatic consequences in terms of radiological releases into the environment. The combination of current filtration devices (such as aqueous scrubbers and sand bed filters) with an additional filtration stage made of inorganic porous adsorbent (zeolite) constitute a promising solution in order to avoid the release of radioactive iodine species.

The present study aims to establish some correlations between chemical and structural parameters of porous adsorbents mainly silver-zeolites, on the one hand, and adsorption properties towards  $I_2$  and  $CH_3I$  on the other hand. The role played by various zeolitic parameters was assessed by combining adsorption data in gaseous phase (adsorption capacity, decontamination factors, trapping stability) together with physico-chemical data obtained from characterization studies (XRD, ATR/IR, DRIFTS of adsorbed CO, SEM, TEM and DR-UV-Vis). Then, the effect of adsorption temperatures, potential inhibitors and irradiation was also discussed for the most interesting adsorbents in order to extrapolate to severe accidental conditions. The trapping mechanism was also investigated using *in situ* spectroscopic accessories as well as theoretical calculations by DFT.

It was shown that  $CH_3I$  adsorption capacities are mainly dependent on the amount of silver that could be deposited in dispersed form (as  $Ag^+$ , and small clusters) within the internal framework, as well as structural parameters such as pore size. On the other hand, a specific methodology was applied in order to quantify the different forms of stored iodine and therefore to better assess the influence of structural parameters on the trapping thermal stability. It was found that the trapping stability is mainly dependent on silver exchange level and on the nature of zeolitic structure.

For the first time, the combination of several spectroscopic techniques was also implemented. On the one hand, *in situ* Diffuse Reflectance UV-Vis Spectroscopy (DRS-UV-Vis) was employed in order to monitor the evolution of silver species during exposure to gaseous methyl iodide. On the other hand, the time- and temperature-evolution of organic species was investigated using *in situ* Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed Spectroscopy (DRIFTS) combined with gas-phase reactor measurements. The first step is the dissociation of some  $CH_3I$  molecules, which is catalyzed by the acidic and silver sites of the zeolite. The dissociated I is then captured by silver to form molecular and clustered  $AgI$  entities within the zeolite supercages, which can coalesce and sinter on the external surface upon prolonged exposure to humidity to form silver iodide precipitates (detected by XRD). On the other hand, the carbonaceous part of the  $CH_3I$  molecules undergo successive catalytic transformations at medium temperatures with zeolite active sites, to yield different by-products (MeOH, DME, higher alkanes, alkenes...).

Among all the investigated sorbents for iodine species retention, Ag/Y zeolites have displayed the best retention performances. Promising results were also found in the presence of inhibitors, under irradiation and for low concentrations. The obtained results allow to consider using some of the tested formulations for a nuclear severe accident application, but also to give insights about the behavior of other new adsorbents (Metal Organic Framework MOF and silver-impregnated or functionalized mesoporous silica).

**Key Words:** severe nuclear accident, volatile iodine species, adsorption capacities, trapping stability, *in situ* spectroscopy, porous adsorbents.

