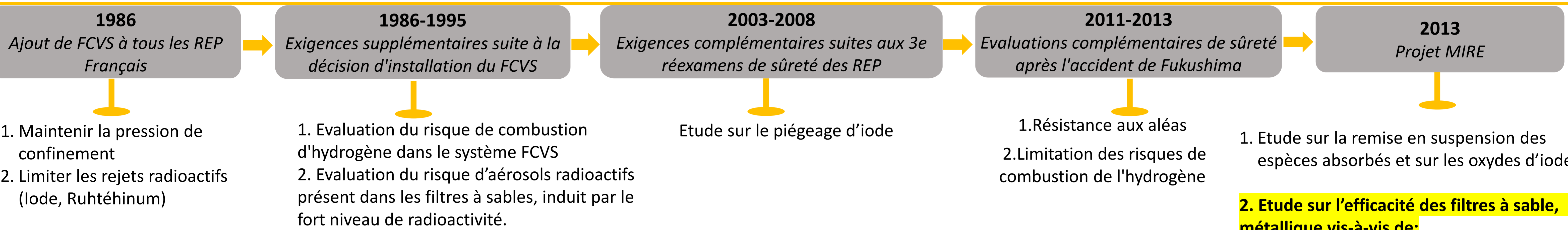


Introduction

Dans les centrales nucléaires, la démarche de sûreté en fonctionnement normal ou accidentel, repose sur trois principes : maîtriser la réactivité, assurer le refroidissement du cœur et confiner les matières radioactives. Le 28 Mars 1979, le cœur du réacteur n°2 de la centrale de Three Mile Island aux Etats-Unis entra en fusion, provoquant des rejets directs à l'atmosphère de gaz radioactifs tels que l'Iode 131 et le xénon 133 qui furent non capturés par des filtres. À la suite de cet accident, de nouvelles réflexions se sont portées sur le confinement des substances radioactives liquides et gazeuses en cas d'accident. De ce fait, en 1981, le principe de mise en place des procédures ultimes (U) voit le jour. Ces procédures ont pour objectif, en cas de fusion du cœur, de limiter les relâchements de produits radioactifs à l'extérieur de l'enclume de confinement. Parmi ces procédures, « U5 » a pour objectif d'éviter la défaillance de l'enclume de confinement par surpression, tout en procédant à des rejets filtrés. Ceci engendrant l'ajout de ligne de ventilation filtrée (FCVS). Afin d'optimiser ces FCVS, plusieurs études ont été menées sur le piégeage de certains gaz (Iode, Ruthénium) présentant des risques sanitaires importants.

Optimisation des FCVS :



I. Propriétés physiques et chimiques du Tétroxyde de Ruthénium (RuO₄)

- ❖ Masse Molaire: 165,1 g/mol
- ❖ Densité: 3,29 g/cm³
- ❖ Forme très volatil du Ru, à partir de 7°C
- ❖ État solide (cristaux jaunes) → Point de fusion: 25,4 °C | Point d'ébullition: 40,0 °C
- ❖ État liquide → Point d'ébullition: 135 °C
- ❖ Solubilité dans l'eau : 21,6 g/l à 25°C
- ❖ Isotopes : ¹⁰³Ru (Abondance=10%) (T1/2: 39j) | ¹⁰⁶Ru (Abondance =5%) (T1/2: 374j) → Emission β⁻
- ❖ RuO₄(g) n'est pas disponible dans le commerce

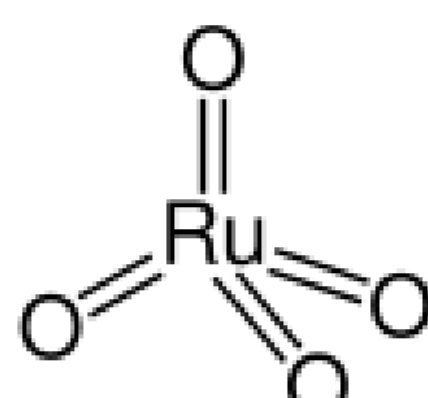


Fig.1 : Formule chimique du ruthénium

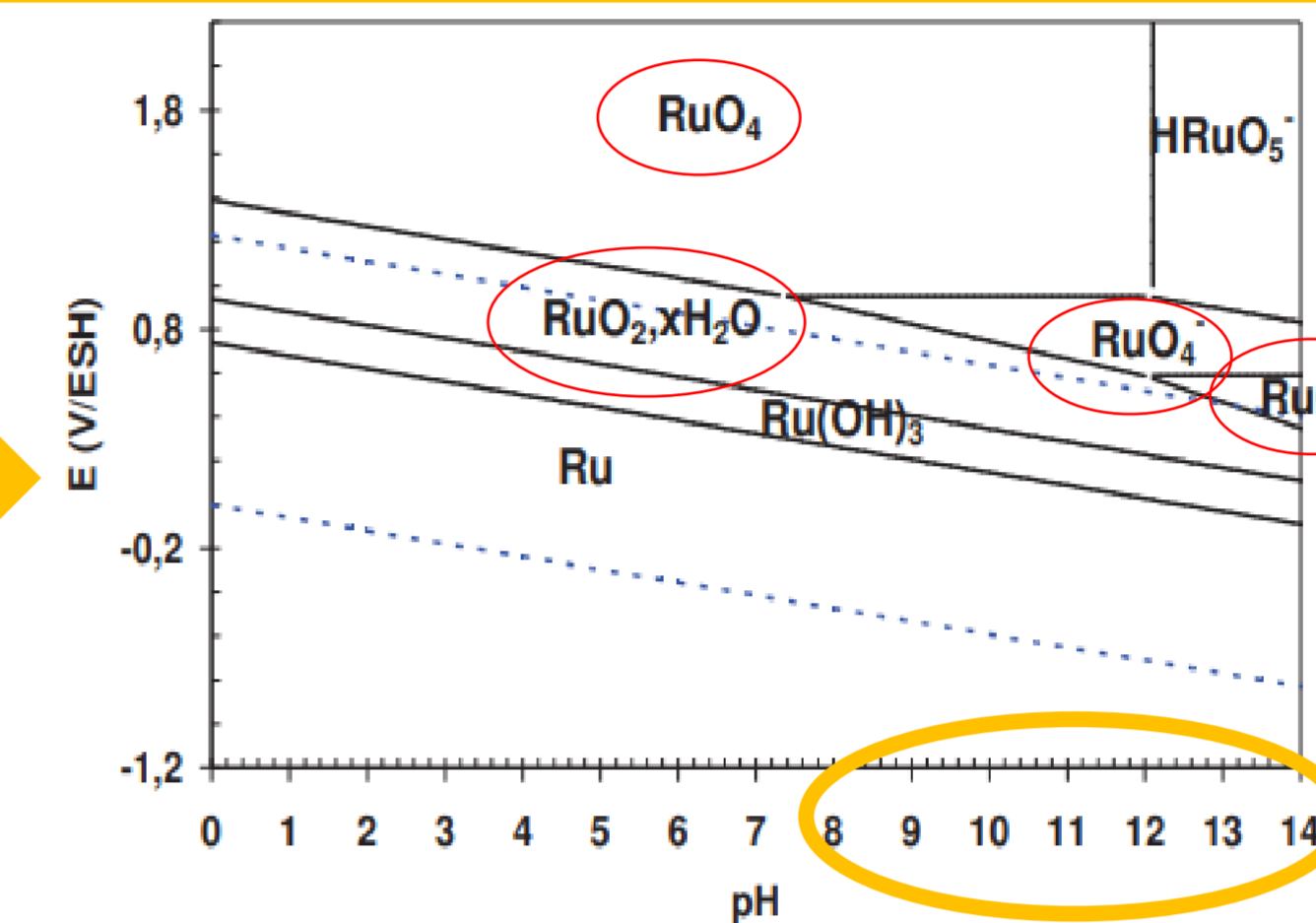


Fig.2 : Diagramme de Pourbaix du ruthénium

- Etude sur la remise en suspension des espèces absorbés et sur les oxydes d'iode
- Etude sur l'efficacité des filtres à sable, métallique vis-à-vis de:
 - Iode → CH₃I et I₂
 - Ruthénium → RuO₄
- Etude sur le développement de nouveaux FCVS à base de matériaux poreux et notamment deux types de média filtrants:
 - Zéolites à l'argent
 - Structures type MOF (Metal Organic Framework)

Deux types de filtres testés :

Filtre Métallique

- ❖ Premier élément filtrant dans la ligne de dépressurisation du FCVS
- ❖ En acier inoxydable de la marque PALL®
- ❖ Composé de 92 éléments filtrants (« cartouches »)
- L= 800 mm D= 60 mm de diamètre chacune
- ❖ Une filtration totale en surface de 33 m²

Fig.3 : Filtre métallique PALL®(1)

Filtre à Sable

- ❖ Deuxième élément filtrant dans la ligne de dépressurisation du FCVS
- ❖ Support utilisé est une colonne de verre avec les bords poreux
- ❖ Le sable utilisé est tamisé → taille des grains entre 500 et 710 μm

Fig.4 : Filtre à sable sur montage (1)

II. Tests de rétention du ruthénium sous forme de RuO₄

Objectif : Déterminer les meilleures conditions pour le piégeage du RuO₄(g)

1. Génération de RuO₄(g) :

Ozonation poudre hydratée de dioxyde de ruthénium (RuO₂ x H₂O)



2. Modification des conditions des tests :

- Différentes hauteurs de colonne de verre
- Différentes épaisseurs de sable
- Régulation de Température → Cordes chauffantes
- Mesure de Température → Thermocouple
- Régulation de Vitesse du gaz → Ajout de gaz neutre (argon)
- Contrôle de vitesse → Contrôlé par un débitmètre calibré pour « Ar »
- Régulation d'Humidité → Injection de vapeur dans le flux de gaz via un générateur de vapeur

3. Calcul du facteur de décontamination (DF) :

$$DF = \frac{[RuO_4]_{\text{avant}}}{[RuO_4]_{\text{aval}}}$$

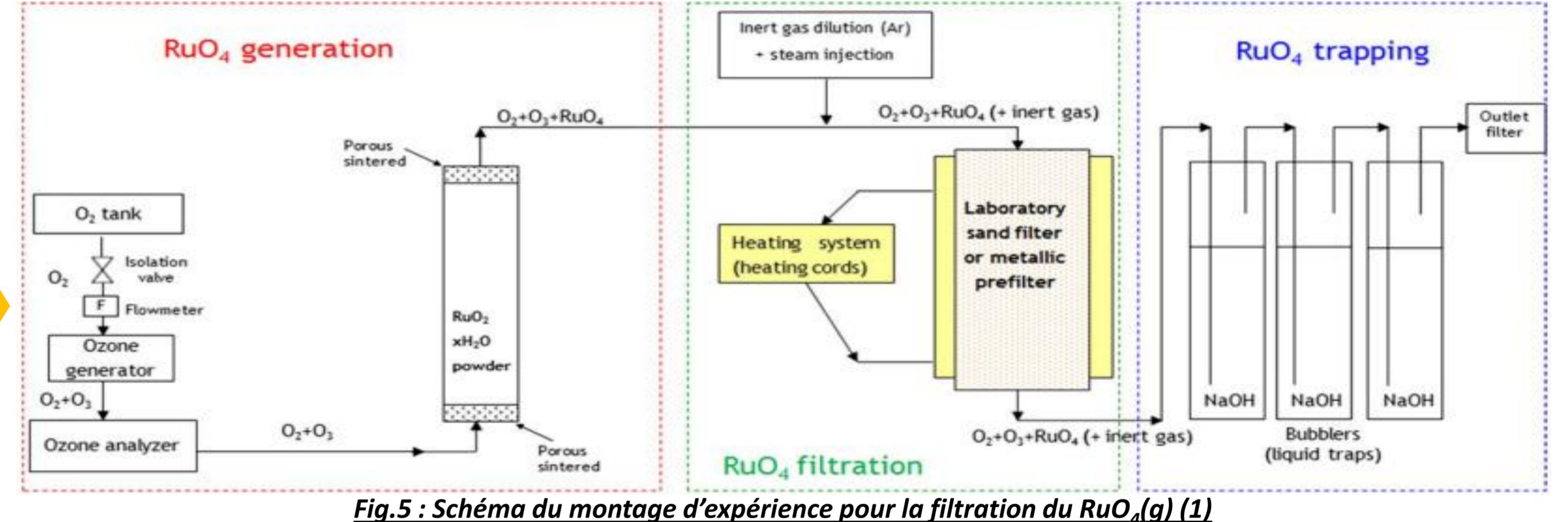


Fig.5 : Schéma du montage d'expérience pour la filtration du RuO₄(g) (1)

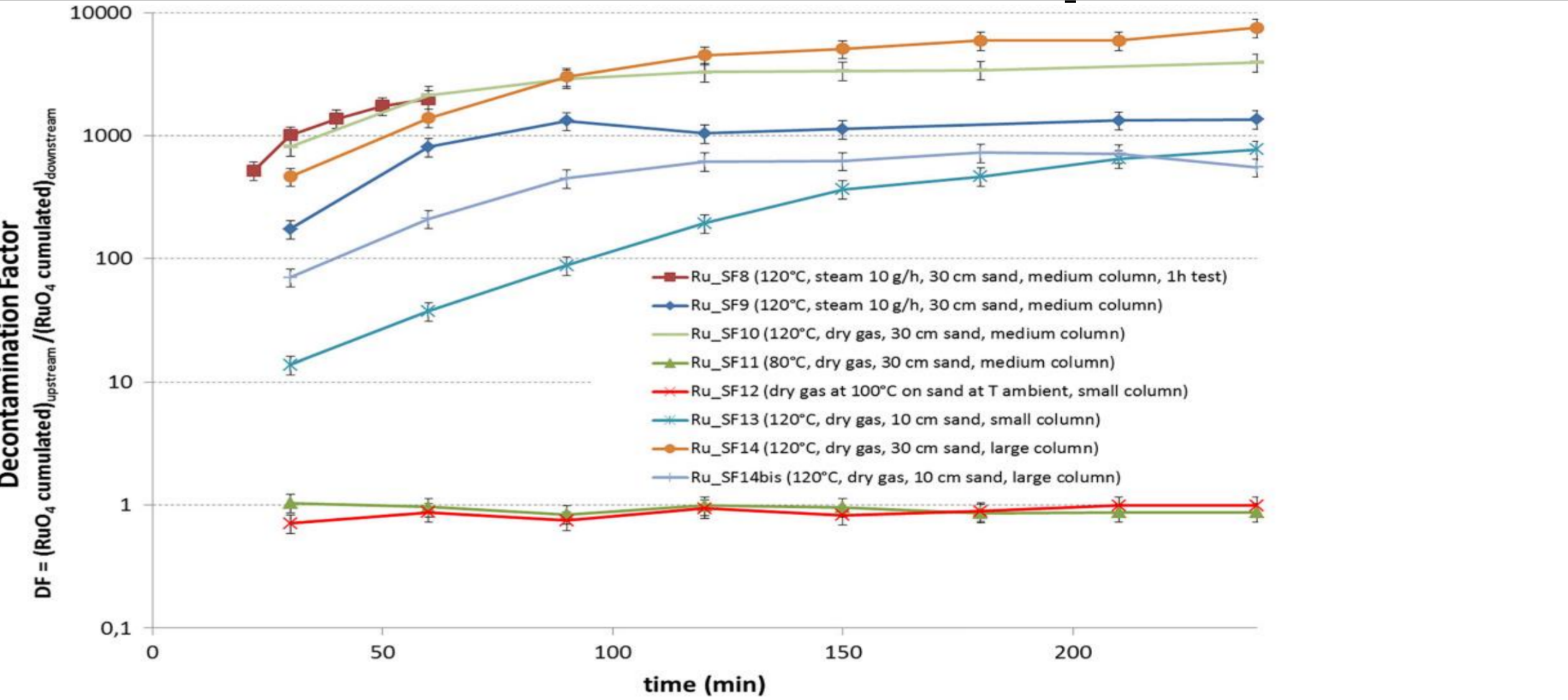
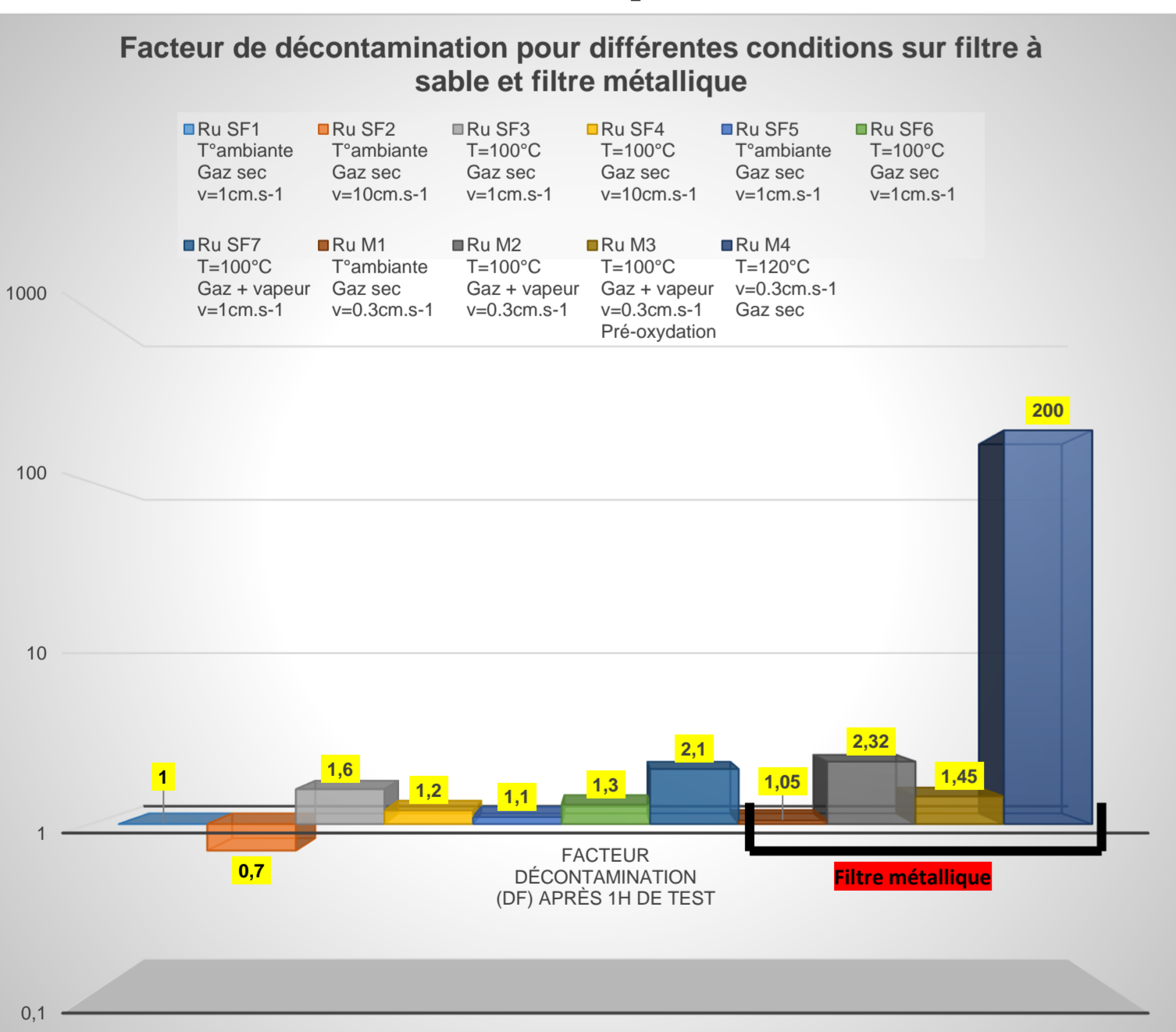


Fig.6 : Facteur de décontamination du RuO₄(g) en fonction du temps sur filtre à sable [SF8-SF14bis] (1)

III. Résultats et interprétations



Filtre à sable :

- Rétention de RuO₄(g) → très faible pour T= [25-100 °C] : (0,7 < DF ≤ 2,1)
- Avec vapeur d'eau et à T=100°C (Ru SF7): DF : +0.5 par rapport à (Ru SF3)
- Ru SF4 et 6 (T°C identique, Gaz sec, V différents) → Même DF → Humidité et vitesse n'ont pas une grande influence sur la rétention du RuO₄(g)
- Rétention RuO₄(g) → très faible pour T [25-100 °C] (1 DF ≤ 2,32)
- Rétention de RuO₄(g) → forte pour un T=120°C (DF= 200)
- Très faible rétention du RuO₄(g) par les média filtrant testés dans diverses conditions pour T ≤ 100°C.

- Ru SF10 (Medium colonne 40cm) Lit de sable de 30 cm, T=120 °C → Forte rétention (DF ≈ 4000)
- Ru SF11 (Medium colonne 40cm) Lit de sable de 30 cm, T=80°C → Très faible rétention (DF ≈ 1)
- Ru SF12 : Gradient thermique entre le lit de sable (T =25°C) et le flux de gaz (T=100 °C) → Pas de rétention de RuO₄ (DF ≈ 1)
- Température dans le lit de sable est pas un paramètre influençant la rétention du RuO₄(g)
- Ru SF13 (Small colonne 20cm) Lit de sable de 10 cm → Forte rétention de RuO₄ (DF ≈ 800)
- Ru SF14 (Large colonne 60cm) Lit de sable de 30 cm → Très forte rétention de RuO₄ (DF ≈ 7500)
- Epaisseur de sable et longueur de colonne sont des paramètres influençant la rétention du RuO₄(g)

Conclusion

Dans le cadre du Projet MIRE deux paramètres influençant la rétention du RuO₄(g) ont été déterminés: la température (rétention du ruthénium optimale pour t = 120°C) et la présence d'un milieu à forte surface spécifique (≈ 0,1m²/g comme un lit sable ou filtre métallique). Ce dernier favorise le piégeage du RuO₄(g) par adsorption (dans le filtre à sable), entraînant sa décomposition en RuO₂(s)(1-2). En cas de fusion du cœur d'un réacteur, la température dans l'enclume de confinement et dans les FCVS est de minimum 90°C (7), il est donc difficile de s'assurer qu'une rétention du RuO₄(g) aura lieu. De ce fait, dans le cadre du projet MIRE, des études de matériaux poreux (zéolithe, charbons actifs, MOFs) pour le piégeage du RuO₄(g) sont en cours. Ces matériaux pourraient être favorables à la rétention du RuO₄(g) indépendamment de la décomposition du ruthénium, qui est un processus très influencé par la température.

Bibliographie

- (1) Nerisson, P., Hu, H., Paul, J.F. et al. Filtration tests of gaseous ruthenium tetroxide by sand bed and metallic filters. J Radioanal Nucl Chem 321, 591-598 (2019)
- (2) H. SAINT-CLAIRE DEVILLE and H. DEBRAY, C. R. Acad. Sci., 80, 457 (1875)
- (3) Zhuraviev, LC - The surface chemistry of amorphous silica. Zhuraviev model. Colloids Surf Physicochem Asp 173:1-38 (2000)
- (4) Jacquemain, D - OECD/NEA/CSNI status report on filtered containment venting, NEA/CSNI/R(2014) (2014)
- (5) Beard AM, Benson CG, Newland MS - Late phase source term phenomena: transport and speciation experiments. AEAT/R/ NS/0601 report (2002)
- (6) Kepak F, Koutova S, Kocirik M, Zikanova A - Removal of RuO4 vapors on natural clinoptilolite. J Radioanal Nucl Chem 159(2):317-334 (1992)
- (7) Christian MUN, Laurent CANTREL - ÉTUDE DE LA CHIMIE DU RUTHÉNIUM dans l'enclume de confinement en cas d'accident grave IRSN (2007)

