

Les ciments comme matériaux de confinement

Les matériaux cimentaires

Les matériaux à base de ciment sont largement utilisés dans l'industrie nucléaire pour le conditionnement et le stockage des déchets radioactifs. Ils résultent de la prise d'un mélange de ciment anhydre, de granulats de tailles diverses et d'eau. La présence ou l'absence de granulats, leur taille, le rapport eau/ciment conduisent à distinguer :

- Les **pâtes pures**, constituées uniquement de ciment et d'eau ;
- les **coulis**, pâtes pures ou mortiers fins contenant peu de sable et riches en eau (volume d'eau > volume de ciment), ce qui leur confère une rhéologie favorable à l'écoulement après malaxage ;
- les **mortiers**, renfermant des granulats (sable) de taille inférieure à 6,3 mm (en général, le volume de sable est supérieur au volume de ciment, lui-même supérieur au volume d'eau) ;
- les **bétons**, incluant en plus du sable des granulats de taille comprise entre 6,3 mm et 80 mm. Pour accroître leur résistance à la traction, ils peuvent être armés par un ferrailage ou renforcés par des fibres métalliques courtes (bétons-fibres).

Les coulis sont principalement utilisés comme matrices d'enrobage des déchets, les mortiers pour des opérations de **blo-cage*** (blocage de déchets massifs dans un conteneur, blocage d'un conteneur primaire dans un conteneur secondaire) et les bétons pour la fabrication de conteneurs, ainsi que pour la réalisation d'éléments de structure dans les sites de stockage.

Sauf cas pathologique comme celui d'une réaction alcali-granulat, les propriétés des granulats varient peu dans le temps. L'évolution chimique des matériaux cimentaires est donc principalement gouvernée par celle de la pâte de ciment. Les ciments sont des liants hydrauliques : en présence d'eau, ils forment par dissolution-précipitation des hydrates qui s'organisent en une structure cohésive. Après durcissement, ils résistent à l'action de l'eau, à la différence d'autres matériaux minéraux comme le plâtre ou la chaux « aérienne » (oxyde de calcium).

Le ciment le plus communément employé est de type *Portland*. Il résulte du broyage du clinker, roche artificielle élaborée vers 1 450 °C à partir de calcaire (80 %) et d'argile (20 %). À haute température, les éléments chimiques se recombinaient pour donner quatre phases cristallines principales : silicate tricalcique $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (50 à 70 % du clinker), silicate dicalcique $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (5 à 25 % du clinker), aluminat tricalcique $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (2 à 12 % du clinker), et aluminoferrite tétracalcique $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (0 à 15 % du clinker). Ces phases forment en présence d'eau des silicates de cal-

Tableau 12.

Composition des ciments les plus utilisés dans le domaine du conditionnement et du stockage des déchets nucléaires. Les ciment Portland CEM I et CEM II sont ceux utilisés classiquement dans le bâtiment. Les CEM III et CEM V se distinguent du ciment Portland CEM I par l'ajout de quantités importantes de laitier de haut fourneau et de pouzzolanes.

Composition de ciments normalisés			Composition (% massique)					Constituants secondaires
Principaux types	Notation		Clinker	Laitier de haut fourneau	Pouzzolanes			
					Naturelles	Naturelles calcinées	Cendres volantes* siliceuses	
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	0-5
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	35-65	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	0-5
CEM V	Ciment composé	CEM V/A	40-64	18-30		18-30		0-5
		CEM V/B	20-38	31-50		31-50		0-5

cium hydratés (70 %), de l'hydroxyde de calcium ou portlandite (20 %), des aluminates et sulfoaluminates (ettringite et monosulfoaluminate) de calcium hydratés (10 %).

Différents minéraux peuvent être ajoutés au ciment Portland, au moment du broyage du clinker, afin de moduler ses propriétés d'usage (fig. 61). Les fillers, obtenus par broyage fin de roches ou de granulats, sont chimiquement inertes mais améliorent les propriétés physiques des matériaux cimentaires (maniabilité, imperméabilité, réduction de la fissurabilité...).

Le tableau 12 récapitule les compositions des ciments normalisés les plus utilisés dans le domaine du conditionnement des déchets nucléaires.

Les réactions d'hydratation commencent dès le contact entre le ciment et l'eau. Quelques heures après le gâchage, le matériau fait prise : il passe en quelques instants de l'état de suspension à celui de solide. L'hydratation se poursuit après la prise, au cours du durcissement. L'évolution des caractéristiques mécaniques, très rapide dans les heures qui suivent la prise, se poursuit pendant plusieurs mois, de plus en plus lentement.

La pâte de ciment durcie est un matériau hétérogène constitué d'un solide poreux, d'une phase liquide et généralement d'une phase gazeuse présentes dans les pores. Le solide est formé de minéraux hydratés et éventuellement de ciment anhydre résiduel. La solution interstitielle est très basique (pH compris entre 12,5 et 13,6) et sa composition varie avec l'âge du matériau.

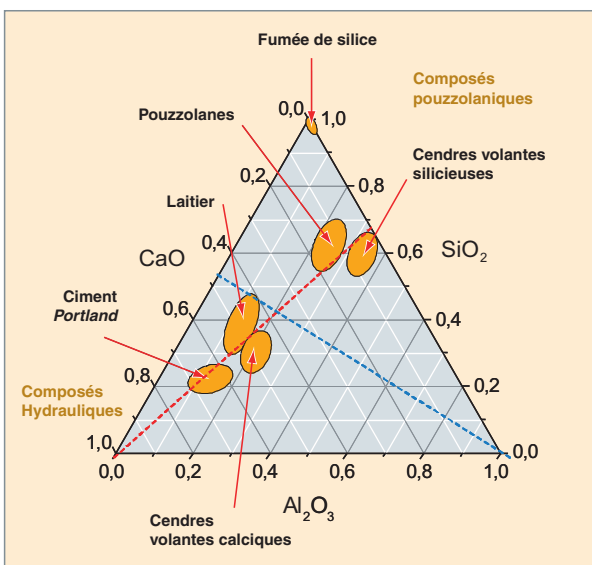


Fig. 61. Localisation, dans le diagramme ternaire CaO – SiO₂ – Al₂O₃, des composés minéraux couramment ajoutés au ciment Portland.

Mise au point de formulations d'enrobages cimentaires adaptés à différents types de déchets

Diversité de déchets à conditionner

La cimentation est le procédé le plus ancien et le plus répandu, en France et à l'étranger, pour le conditionnement des déchets de faible et moyenne activité. Ceux-ci présentent une grande diversité.

- **Diversité d'origine** : Les déchets proviennent des différentes étapes du cycle du combustible nucléaire (extraction de l'uranium et fabrication du combustible, exploitation des centrales, traitement du combustible usé, démantèlement des installations). S'y ajoutent, en quantité plus marginale, des déchets générés par les centres de recherche, les hôpitaux et les industries qui utilisent ou fabriquent des radioéléments.
- **Diversité de nature** : Les déchets se présentent sous forme de solutions aqueuses, de suspensions (boues de coprécipitation chimique) ou de solides massifs ou pulvérulents. Les déchets « homogènes » sont mélangés de façon intime avec le liant cimentaire (enrobage) et sont potentiellement réactifs (concentrats d'évaporation, boues, solides pulvérulents de faible granulométrie). Les déchets « hétérogènes », plus massifs et non réactifs en milieu cimentaire, font l'objet d'un simple blocage mécanique (objets en matière plastique, gravats, certains déchets métalliques...).
- **Diversité de composition** : La composition des déchets à cimenter est liée à l'activité qui les génère ainsi qu'aux procédés de traitement et de décontamination appliqués en amont du conditionnement. Le volume d'effluents aqueux contaminés peut ainsi être préalablement réduit par évaporation ou coprécipitation chimique (pour insolubiliser les radioéléments) et filtration. Il en résulte, dans le premier cas, une solution de salinité élevée (jusqu'à 600 g/L) et, dans le second, une suspension dont l'extrait sec dépend du procédé de filtration utilisé. Par ailleurs, un déchet donné peut varier beaucoup dans sa composition.

À la diversité des déchets répond celle des matériaux d'enrobage, formulés à façon, et qui doivent prendre en compte à la fois les contraintes liées au procédé industriel de mise en œuvre et les spécifications pour le stockage ultérieur des colis (voir encadré).

Propriétés requises pour une matrice cimentaire de conditionnement de déchets.

Spécifications liées au procédé industriel de mise en œuvre

Le conditionnement par cimentation est généralement pratiqué à proximité des lieux de production des déchets. La préparation de l'enrobé a lieu soit directement dans le conteneur avec agitation par pale (perdue ou récupérée), soit dans un malaxeur indépendant, l'enrobé étant ensuite versé dans le conteneur. À la différence du génie civil, la radioactivité des produits malaxés impose un environnement particulier (cellules blindées ou boîtes à gants).

La **rhéologie*** de l'enrobé après malaxage est un critère d'appréciation important de la qualité d'une formulation, en particulier lorsque celle-ci est mise en œuvre dans un malaxeur. Une fluidité de type coulis, avec un long maintien d'ouvrabilité, est recherchée. La vidange du malaxeur est alors facilitée et le volume d'eau de rinçage (qui constitue un déchet secondaire) réduit.

Le temps de prise est également une donnée importante pour la définition du procédé. Le temps de prise peut être affecté par la composition chimique du déchet. Il est souhaitable que le temps de fin de prise excède 4 h pour écarter tout risque de prise dans le malaxeur en cas de dysfonctionnement, sans pour autant devenir trop long (supérieur à 24 h), ce qui affecterait le rendement de la chaîne de conditionnement.

Spécifications liées au stockage des colis

Les déchets ne sont admissibles en stockage que s'ils constituent un bloc solide, non dispersable, qui ne contient pas d'eau susceptible d'être relâchée. Les colis doivent pouvoir être manipulés et résister aux chocs. Ils doivent assurer un confinement durable du déchet, et posséder en particulier une bonne résistance à la lixiviation par l'eau.

La réactivité des déchets en milieu cimentaire

La prise d'un matériau cimentaire met en jeu une cascade de réactions d'hydratation et de nombreux équilibres entre les phases hydratées et la solution interstitielle. Dans ces conditions, on comprend que l'incorporation d'un déchet dans une matrice cimentaire n'est pas neutre : en modifiant les cinétiques d'hydratation ou en perturbant les équilibres, elle peut inhiber la prise du ciment, ou altérer les propriétés du matériau hydraté. Les interactions ciment-déchet entrent dans cinq catégories.

Adsorption

Les phénomènes d'adsorption se manifestent sur les différentes interfaces solide-liquide.

- *adsorption de solutés apportés par le déchet à la surface des grains de ciment anhydre.* C'est le cas notamment des phosphates à faible concentration qui retardent l'hydratation du ciment en bloquant les sites de dissolution des silicates de calcium.

- *adsorption de solutés apportés par le déchet à la surface des hydrates.* Les hydrosilicates de calcium (C-S-H), hydrates majoritaires du ciment Portland, peuvent adsorber un grand nombre de cations monovalents ou divalents et retarder ainsi leur migration au sein du matériau cimentaire, ce qui est un atout pour le confinement. Ces phases, du fait de leur caractère nano-particulaire et de leur structure lamellaire, développent en effet une très grande interface avec la solution interstitielle (de l'ordre de 250 m²/g) et ont une densité de charge de surface exceptionnellement élevée due à la dissociation acido-basique des silanols Si-OH.

- *adsorption de l'eau de gâchage sur les particules d'un déchet pulvérulent.* L'introduction d'un déchet de grande surface spécifique peut rendre la pâte trop visqueuse pour le procédé industriel. L'utilisation d'un superplastifiant améliore dans ce cas la maniabilité de l'enrobé sans augmenter de façon excessive le dosage en eau.

Précipitation / coprécipitation

Au cours du gâchage, la solution se charge, entre autres, en ions Ca²⁺ et OH⁻ avec lesquels de nombreux ions peuvent précipiter (précipitation calcique : F⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, B(OH)₄⁻, PO₄³⁻..., précipitation sous forme d'hydroxyde : Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, actinides, Mg²⁺, Co²⁺, Cu²⁺...). Un grand nombre de radionucléides est ainsi insolubilisé, ce qui constitue l'un des atouts de la matrice cimentaire. Cependant, certaines précipitations s'accompagnent d'effets négatifs : fausse prise du matériau, retard, ou au contraire accélération de l'hydratation.

Par ailleurs, des sels initialement dissous dans le déchet aqueux (comme le nitrate de sodium) peuvent cristalliser au cours du temps, suite à la consommation d'eau par les réactions d'hydratation du ciment. Les cristaux se développent dans les pores mais demeurent éminemment solubles et seront facilement lixiviés par une source d'eau externe, avec augmentation de la porosité et dégradation du pouvoir de confinement.

Réactions acido-basiques

La pâte de ciment, par son pouvoir tampon, neutralise les déchets acides. Si le pH de la solution interstitielle s'abaisse en dessous de 10,5, les phases hydratées du ciment deviennent instables et le matériau perd sa cohésion. Cette situation critique peut survenir avec certaines solutions de nitrate d'uranyle obtenues après traitement du combustible usé (concentration de 1 300 g U / L). Une neutralisation du déchet s'impose avant enrobage, avec l'inconvénient d'augmenter son volume.

Réactions d'oxydo-réduction

Le conditionnement de déchets métalliques contenant de l'aluminium, de l'uranium ou du magnésium peut conduire au dégagement de dihydrogène provoqué par l'oxydation du métal par l'eau de gâchage. Des bulles se forment dans les

premiers stades de l'hydratation du ciment, créant ainsi une macroporosité. La poursuite de la production d'hydrogène dans le matériau expose à un risque de fissuration si le gaz ne peut être évacué de la matrice.

Séparation de phases

Certains composés ont une mauvaise miscibilité avec la pâte de ciment par suite d'un écart de polarité ou de densité. C'est le cas du graphite pulvérulent très hydrophobe, et du magnésium (densité de 1,74 g.cm⁻³), deux constituants des déchets de la filière UNGG. Il en résulterait une hétérogénéité de l'enrobé inacceptable pour le stockage. L'ajout de molécules tensioactives améliore la dispersion du graphite. La flottation du magnésium est limitée en choisissant une formulation de viscosité élevée à prise rapide.

Définir une formulation d'enrobage

Les étapes de la mise au point d'une formulation d'enrobage sont récapitulées sur la figure 62.

La mise au point de la formulation d'enrobage et l'étude de sa robustesse étant multiparamétriques, l'utilisation de plans d'expériences permet de définir des stratégies expérimentales efficaces [1].

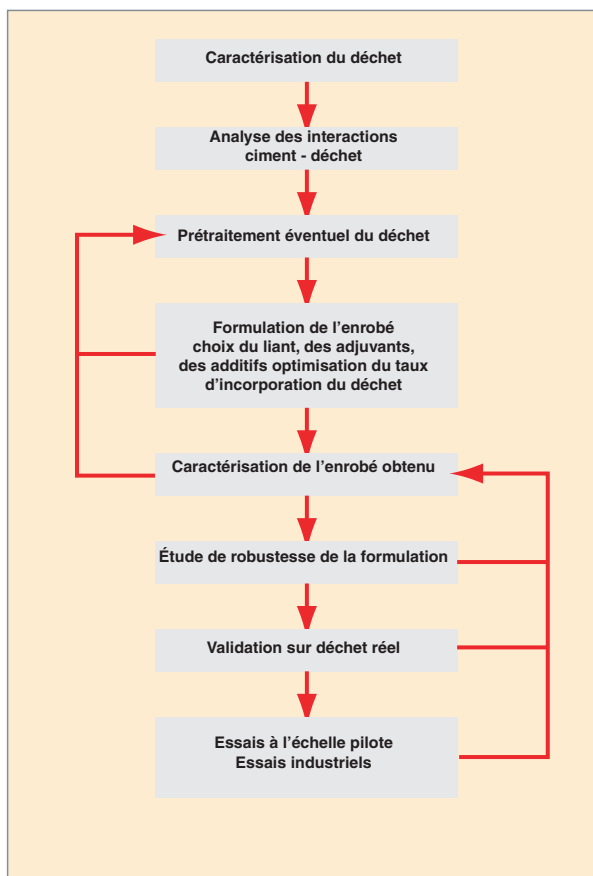


Fig. 62. Démarche générale de formulation d'un matériau cimentaire pour l'enrobage de déchets.

- Seules les expériences les plus informatives vis-à-vis des objectifs fixés sont réalisées dans le domaine d'étude. Le nombre et le coût des essais sont ainsi réduits.

- Des modèles opérationnels sont construits afin de prévoir les propriétés de l'enrobé en fonction des paramètres de formulation ou de la composition du déchet. Ils peuvent ensuite être utilisés pour réaliser une optimisation multi-critères de la formulation ou pour vérifier par le calcul que l'enrobé satisfait au cahier des charges sur l'ensemble du domaine de composition du déchet (fig. 63). Enfin, ces modèles pourraient constituer un outil intéressant pour le pilotage d'un atelier de conditionnement en permettant à l'exploitant d'optimiser l'assemblage des flux de déchets.

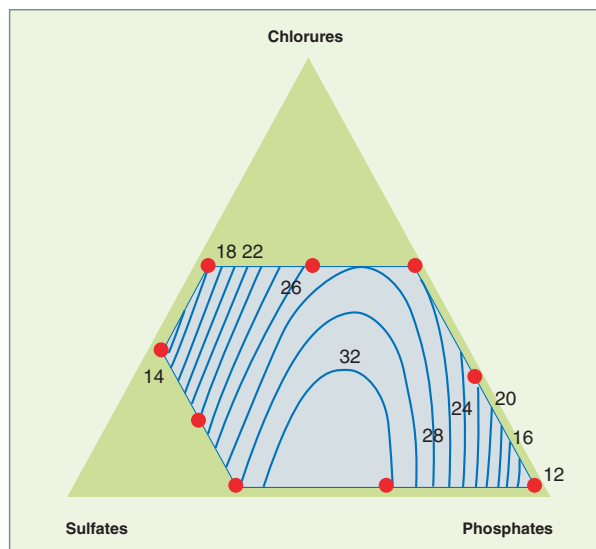


Fig. 63. Étude de la sensibilité d'une formulation d'enrobage à une variation de la composition du déchet cimenté. Tracé de courbes iso-réponse (en bleu) à partir d'un modèle prévisionnel reliant le temps de début de prise (en h) de l'enrobé aux concentrations en chlorures (de 1 à 20 g/L), sulfates (de 0,8 à 27 g/L) et phosphates (de 1 à 50 g/L) dans le déchet.

Trouver des solutions nouvelles pour améliorer le conditionnement

L'utilisation des liants hydrauliques comme matériaux de blocage répond parfaitement aux besoins des producteurs de déchets ; elle est bien maîtrisée au niveau industriel et, en conséquence, ne fait l'objet d'aucun développement nouveau. En revanche, des recherches sur les matrices d'enrobage sont conduites généralement en coopération avec les producteurs de déchets, dans le but d'accroître le taux d'incorporation des déchets et d'améliorer les performances des enrobés produits. La cimentation se heurte en effet à deux difficultés : l'augmentation du volume du déchet après conditionnement et la possibilité d'interactions entre certains constituants des déchets et les phases cimentaires, pouvant perturber l'hydratation de ces dernières et affecter la pérennité des matériaux obtenus.

Mieux comprendre les interactions entre phases cimentaires et déchet pour mieux maîtriser le conditionnement

Les phosphates sont souvent présents, en concentration variable, dans les concentrats d'évaporation des stations de traitement des effluents liquides. La cimentation de ce type de déchet pose problème car les ions phosphate sont connus pour retarder la prise du ciment et pour dégrader ses propriétés mécaniques. Le CEA a étudié, en collaboration avec l'Institut Carnot de Bourgogne, l'influence des ions orthophosphate sur l'hydratation d'un ciment Portland à haute teneur en silice d'emploi courant pour le conditionnement des déchets [2].

L'hydratation de pâtes de ciment gâchées avec des solutions de phosphate de sodium de concentration croissante a été suivie par microcalorimétrie isotherme. Cette technique donne un aperçu général de l'activité thermique et renseigne sur la cinétique d'hydratation du liant. Pour des concentrations comprises entre 0 et 50 g/L, les phosphates retardent l'hydratation, mais de façon non monotone, avec un pessimum vers 30 g/L (fig. 64).

Cette concentration de 30 g/L est retrouvée comme valeur seuil dans les expériences de rhéométrie dynamique qui suivent la structuration des pâtes de ciment. Il apparaît sur la figure 65, en se plaçant par exemple au temps 100 minutes après le gâchage, que le module élastique diminue d'abord lorsque la concentration croît de 0 à 30 g/L, pour augmenter au-delà. L'effet des ions phosphate sur la cinétique d'hydratation du ciment pourrait s'expliquer par deux effets antagonistes: au dessous de 30 g/L, l'effet dominant serait l'adsorption des ions phosphate sur le silicate tricalcique, qui bloquerait l'hydratation de ce dernier, expliquant ainsi le retard de la prise du ciment. Au-dessus de 30 g/L, la précipitation d'un phosphate de calcium (hydroxyapatite) interviendrait aussi, causant l'augmentation du module élastique de la pâte de ciment. L'appauvrissement concomitant de la solution en calcium expliquerait également la ré-accelération de l'hydratation.

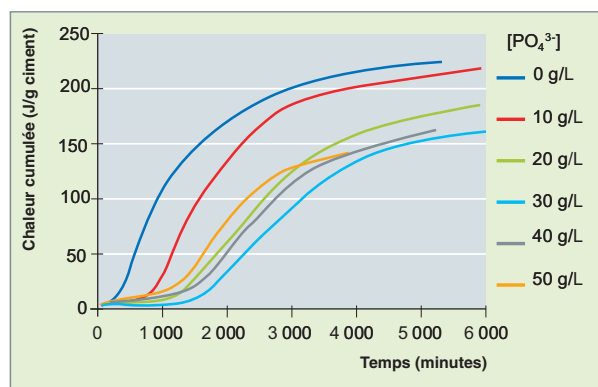


Fig. 64. Influence de la concentration en phosphates de la solution de gâchage sur la cinétique d'hydratation d'une pâte de ciment CEM I (masse d'eau / masse de ciment = 0,3). [2]

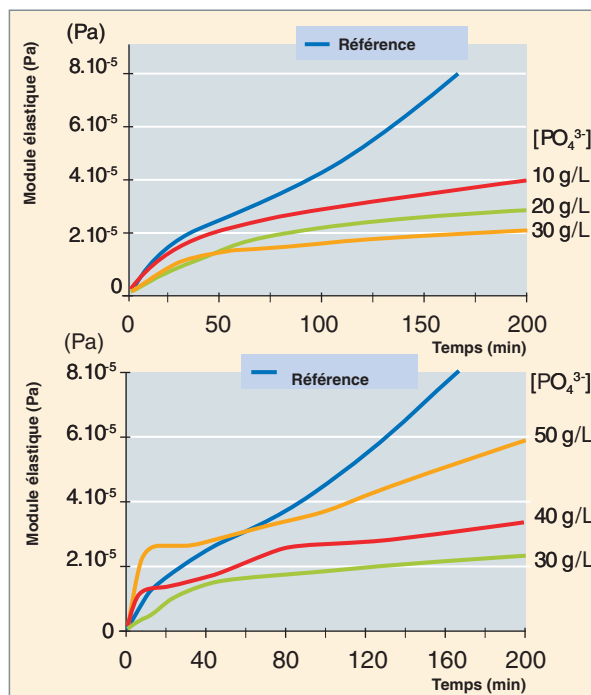


Fig. 65. Influence de la concentration en phosphates de la solution de gâchage sur la structuration de pâtes de ciment Portland (masse d'eau / masse de ciment = 0,3). [2]

Une solution déduite de cette étude, pour améliorer le conditionnement de solutions phosphatées fortement retardatrices de l'hydratation du ciment Portland, pourrait être d'ajouter une faible quantité d'hydroxyapatite au liant. En agissant comme support de croissance, celle-ci devrait favoriser la précipitation des ions phosphate, au détriment de leur adsorption sur les sites de dissolution des silicates de calcium. L'étude de l'hydratation de pâtes de ciment gâchées avec une solution de phosphate de sodium à 20 g/L confirme que le retard d'hydratation est fortement réduit par ensemencement de la pâte avec des cristaux d'hydroxyapatite (fig. 66).

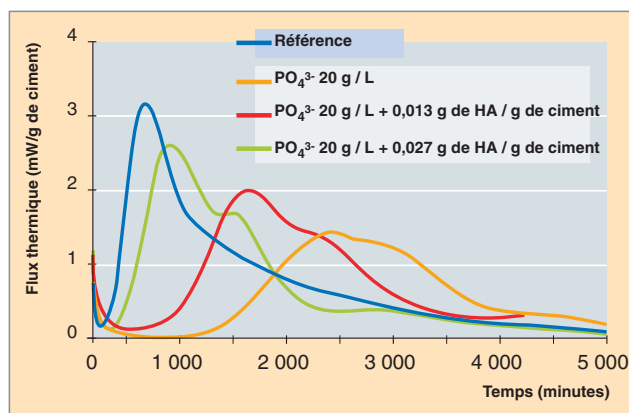


Fig. 66. Influence de l'ajout de germes d'hydroxyapatite sur la cinétique d'hydratation de pâtes de ciment gâchées avec une solution de phosphate de sodium à 20 g/L. Les ions phosphate retardent la prise du ciment, mais l'addition de germes d'hydroxyapatite permet de rétablir une prise correcte. [2]

Les ciments sulfo-alumineux : des ciments peu inhibés par les métaux lourds et les ions borate

La stratégie usuelle pour limiter l'influence néfaste d'un déchet sur l'hydratation d'un liant hydraulique consiste à convertir le ou les constituant(s) pénalisant(s) sous une forme thermodynamiquement stable en milieu cimentaire. Pour éviter ce prétraitement, une alternative serait d'utiliser un liant présentant une meilleure compatibilité chimique avec le déchet que les ciments silico-calciques. Les ciments sulfo-alumineux pourraient offrir des perspectives intéressantes pour l'enrobage de déchets riches en ions borate ou zinc, deux inhibiteurs de l'hydratation du ciment *Portland*.

Les ciments sulfo-alumineux sont fabriqués selon un procédé en deux étapes : (i) calcination à 1 300-1 350 °C d'un mélange de calcaire, bauxite, et gypse, puis (ii) cobroyage du clinker obtenu avec du gypse dont la teneur (jusqu'à 25 %) peut être très supérieure à celle du ciment *Portland* (3 à 5 %). Ils sont principalement constitués de yeelimite ($4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$), de gypse, de silicate dicalcique et d'une phase ferrite. Par hydratation, ils conduisent majoritairement à la formation d'ettringite ($3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) et/ou de monosulfoaluminate de calcium hydraté ($3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), et, en plus faible quantité, à celle de silicates de calcium et d'aluminates hydratés. Une forte teneur en gypse du liant favorise la formation d'ettringite, une faible teneur celle du monosulfoaluminate de calcium hydraté.

Leurs propriétés varient avec la composition du clinker et le pourcentage de gypse. Une large gamme de matériaux peut ainsi être formulée, incluant des ciments expansifs, mais également des ciments à prise et durcissement rapides.

Dans le contexte général du développement durable de l'industrie cimentière, les ciments sulfo-alumineux répondent à la préoccupation environnementale croissante de réduction des émissions de dioxyde de carbone. Les gains attendus résultent d'un ensemble de facteurs :

- une température de clinkérisation de 100 à 150 °C plus faible que celle du ciment *Portland*;
- une stoechiométrie favorable, la production de yeelimite s'accompagnant d'un plus faible rejet de CO_2 que celle du silicate dicalcique ou tricalcique ;
- un clinker plus facile à broyer ;
- la possibilité de valoriser des résidus industriels (laitier, cendres volantes) comme matières premières.

Des résultats récents étendent l'intérêt des liants sulfo-alumineux au conditionnement de déchets contenant du chlorure de zinc comme les cendres d'incinération de certains déchets technologiques. Le zinc perturbe peu l'hydratation des ciments

sulfo-alumineux : aucun blocage de prise n'est observé, même pour une concentration de zinc extrême de 1 mol/L dans la solution de gâchage (fig. 67). La prise du ciment *Portland* serait totalement inhibée dans de telles conditions. Par ailleurs, les mortiers normalisés élaborés à partir d'un liant sulfo-alumineux comportant 20 % de gypse et d'une solution de chlorure de zinc à la concentration de 0,5 mol/L possèdent des propriétés très satisfaisantes sur les 90 jours de l'étude :

- durcissement rapide et résistance mécanique élevée : la résistance à la compression atteint 37 MPa après seulement 24 heures d'hydratation en enceinte climatique à 20 °C et 95 % d'humidité relative, alors qu'un même matériau préparé à partir de ciment *Portland* n'aurait pas pris à cette échéance ;
- très bon pouvoir de confinement du zinc : les tests de lixiviation en batch réalisés sur un matériau broyé à une granulométrie inférieure à 100 μm montrent que la concentration de zinc relâchée dans la solution est inférieure à 0,1 mg/L, limite de détection de la méthode d'analyse employée ;
- faible instabilité dimensionnelle : l'expansion sous eau, stabilisée à 800 $\mu\text{m}/\text{m}$, n'excède que de 200 $\mu\text{m}/\text{m}$ celle du témoin préparé sans chlorure de zinc.

Des essais préliminaires avec des cendres non radioactives montrent qu'il est envisageable de doubler leur taux d'incorporation dans l'enrobé par rapport aux formulations actuelles pour passer de 10% à 20% en masse.

Une avancée importante est par ailleurs à signaler dans le cas d'un déchet de chimie complexe résultant du mélange d'une boue de coprécipitation chimique et d'un concentré d'évaporation de salinité 600 g/L. Malgré une concentration en bore importante dans la phase liquide du déchet, la cimentation

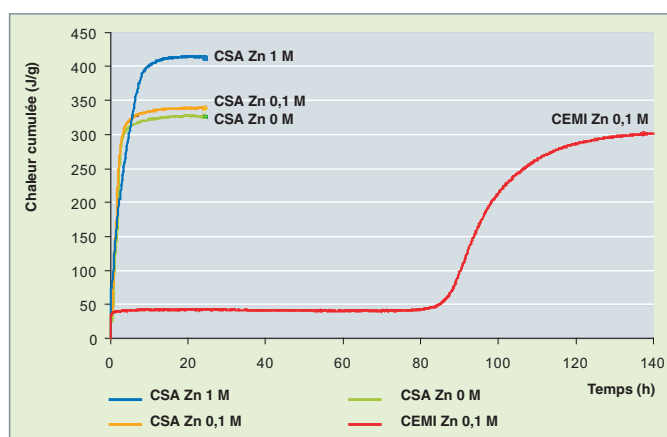


Fig.67. Influence de la concentration de chlorure de zinc dans la solution de gâchage sur les cinétiques d'hydratation de mortiers normalisés préparés à partir de ciment *Portland* (CEM I) ou ciment sulfo-alumineux gypsé à 20 % (CSA). Contrairement à celle du ciment *Portland*, la prise du ciment sulfo-alumineux n'est pas inhibée par le chlorure de zinc.

directe du déchet a été possible avec un liant comportant 70 % de clinker sulfo-alumineux et 30 % de ciment Portland CEM I. Cette concentration aurait été suffisante pour retarder de plus d'une semaine la prise d'un ciment Portland ordinaire. Deux améliorations sont apportées par rapport au procédé de référence : la suppression de l'étape de prétraitement du déchet et l'augmentation possible du taux d'incorporation de ce dernier dans l'enrobé d'un facteur 1,8.

Bétons à bas pH pour le scellement des stockages de déchets

L'étude présentée dans ce paragraphe n'a pas pour objectif l'enrobage d'un déchet, mais il s'agit, comme dans les exemples précédents, de développer un liant compatible chimiquement avec l'environnement dans lequel il est placé.

Dans le concept de stockage profond des déchets de moyenne activité à vie longue étudié par l'ANDRA, le scellement d'une alvéole de stockage est effectué à l'aide d'un bouchon d'argile gonflante (bentonite) prenant appui sur deux massifs en béton (fig. 68) [3]. L'utilisation d'un béton conventionnel à base de ciment Portland se heurterait à deux difficultés :

- l'eau ayant percolé à travers ce matériau, très alcaline, présenterait une forte agressivité vis-à-vis de l'argile et pourrait dégrader ses propriétés de confinement;
- la forte augmentation de température induite par l'hydratation du ciment dans le massif d'appui pourrait provoquer des microfissures néfastes à la durabilité de l'ouvrage.

Avec le soutien d'EDF et de l'ANDRA, des recherches ont été engagées au CEA pour formuler un matériau qui satisfasse aux contraintes suivantes :

1. pH de la solution interstitielle du matériau hydraté inférieur à 11 afin de limiter l'attaque alcaline de l'argile (d'où l'appellation de béton « bas pH »);
2. faible chaleur d'hydratation du liant (élévation de température inférieure ou égale à 20°C sur mortier en conditions semi adiabatiques);
3. performances mécaniques élevées (résistance à la compression supérieure à 70 MPa à long terme), facteur de pérennité des ouvrages réalisés;
4. retrait modéré (< 300 µm/m);
5. facilité d'approvisionnement des constituants.

L'ajout de pouzzolanes à un ciment Portland éventuellement en mélange avec du laitier apparaît comme la solution la plus prometteuse [4]. Les composés pouzzolaniques réagissent en effet avec la portlandite, phase de solubilité élevée imposant un pH d'équilibre de l'ordre de 12,5, pour former des silicates de cal-

cium hydratés dont le rapport Ca/Si peut être inférieur à celui des hydrates du ciment Portland, ce qui présente un triple avantage :

- la portlandite formée par hydratation du ciment *Portland* ou du laitier peut être consommée en totalité si le type et la proportion de pouzzolane sont correctement choisis;
- la concentration des alcalins dans la solution interstitielle peut être réduite, la capacité des C-S-H à sorber les ions Na⁺ et K⁺ augmentant lorsque le rapport Ca/Si diminue;
- le pH d'équilibre des C-S-H diminue avec le rapport Ca/Si.

Après un an d'hydratation, la solution interstitielle des pâtes de ciment « bas pH » présente un pH compris entre 11,7 et 12,2 selon la formulation, réduit de plus d'une unité par rapport aux témoins à base de ciment Portland. Cette diminution de pH est concomitante d'une forte réduction de la concentration en alcalins de la solution porale. Cela constitue un résultat intéressant dans l'objectif de limiter, ou d'étaler, le panache alcalin généré par les matériaux bas pH lors de la resaturation par l'eau du site de stockage.

Soumises à une **lixiviation*** par l'eau pure à 25 °C et pH 7, les pâtes de ciment bas pH se décalcifient environ 4 fois plus lentement que le témoin préparé à partir de ciment Portland. Les évolutions minéralogiques et les flux lixiviés ont pu être décrits à l'aide d'un modèle associant réactivité chimique et transport par diffusion.

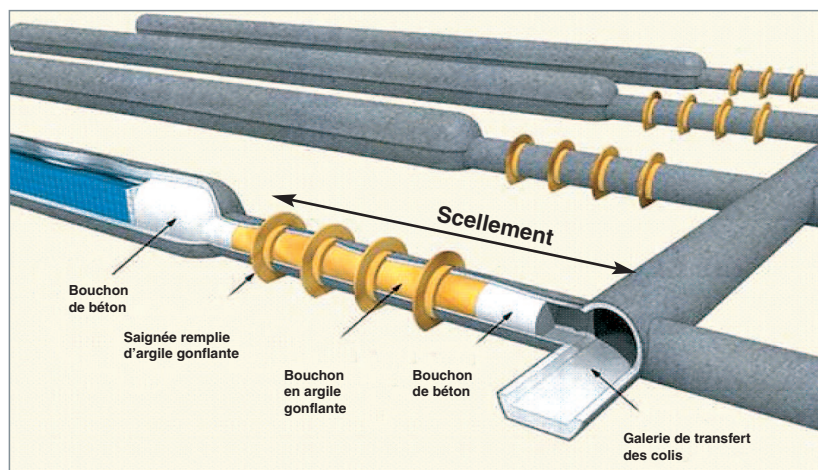


Fig. 68. Principe de scellement des alvéoles de stockage des déchets de moyenne activité à vie longue [3].

Dimensions :

- du fond de l'alvéole jusqu'au premier bouchon en béton : 200 m, pour un diamètre de galerie de l'ordre de 11 m;
- scellement : 50 m de longueur pour un diamètre de 6 m;
- diamètre de la galerie d'accès : de l'ordre de 10 m;
- longueur des bouchons de béton : de 8 à 10 m;
- noyau en argile gonflante : 35 m environ.

Enfin, ces liants ont pu être utilisés avec succès pour formuler des bétons d'ouvrabilité plastique, subissant un faible échauffement pendant l'hydratation, et développant une résistance à la compression supérieure à 70 MPa après 90 j de cure (à 20 °C et 100 % d'humidité relative). Le matériau élaboré à partir du liant ternaire ciment Portland / fumée de silice / cendres volantes présente, en outre, des variations dimensionnelles sous air (- 400 µm/m) et sous eau (+50 µm/m) comparables à celles d'un béton témoin à base de ciment Portland, et le pH de sa solution interstitielle atteint la valeur de $11,0 \pm 0,3$ à l'échéance de 20 mois, satisfaisant ainsi au cahier des charges fixé.

En conclusion, la complexité de la formulation de matrices cimentaires résulte :

- de l'extrême diversité des déchets à conditionner ;
- des interactions ciment/déchet qui peuvent dégrader la qualité de l'enrobé obtenu ;
- de la nécessité de prendre en compte des spécifications sur le matériau final qui sont fonction de son procédé de mise en œuvre et de ses conditions de stockage.

Les progrès réalisés sont à mettre sur le compte :

- de la rationalisation de la démarche de formulation ;
- d'une meilleure compréhension du comportement de certains constituants des déchets en milieu cimentaire ;
- du développement de nouveaux liants pouvant apporter des solutions adaptées au conditionnement de déchets particuliers, ou, sur le lieu de stockage, une meilleure compatibilité avec l'environnement.

Les conteneurs béton

Le conteneur commun à l'**entreposage*** de longue durée (ELD) et au **stockage géologique***, développé conjointement par le CEA et l'ANDRA, correspond à l'enveloppe externe accueillant plusieurs colis primaires de déchets. Ce conteneur permet de rationaliser et de fiabiliser les opérations d'entreposage et de mise en stockage des déchets par une réduction des flux d'objets manutentionnés ainsi que par une standardisation des dimensions et des modes de préhension de ces objets. Fait dans un matériau peu altérable, le conteneur commun rend possible la reprise éventuelle des déchets sur une durée séculaire pour le stockage et sur une échelle de temps de 100 à 300 ans pour l'entreposage (fig. 69).

Caractéristiques des déchets

Les conteneurs communs Entreposage/Stockage doivent pouvoir accueillir l'ensemble de l'inventaire des déchets Moyenne Activité à Vie Longue (MAVL), c'est-à-dire l'ensemble de la typologie de colis primaires identifiés dans le Modèle d'Inventaire et de Dimensionnement de l'ANDRA. Six colis types ont été retenus (tableau 13).

Le conteneur commun doit être capable de répondre aux problèmes spécifiques posés par chacun de ces colis.

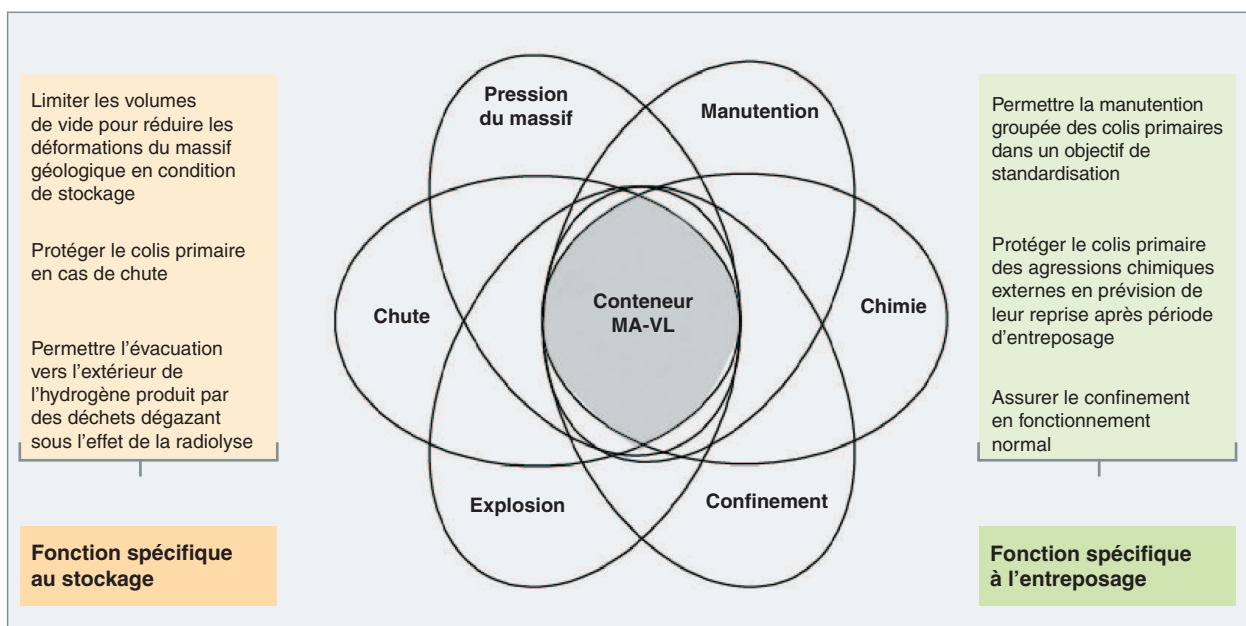


Fig. 69 : Les fonctions du conteneur béton.

Tableau 13.

Les six colis types de déchets susceptibles d'être conditionnés dans un conteneur béton.	
Familles	Dénomination
B1	Colis de déchets métalliques activés
B2	Colis de boues bitumées
B3	Colis de déchets technologiques cimentés
B4	Colis de coques et embouts cimentés
B5	Colis de déchets de structure et technologiques compactés
B6	Colis de déchets de structure et technologiques mis en vrac en conteneur

Le conteneur béton standard

Le corps du conteneur est de forme parallélépipédique (fig. 70). Il comporte quatre logements permettant l'accueil de quatre colis primaires. Sa forme est adaptée au format des alvéoles de stockage (fig. 71).

Pour répondre aux exigences fonctionnelles, deux bétons ont été mis au point, l'un pour le corps du conteneur, l'autre pour son couvercle qui doit assurer la fonction particulière de relâchement des gaz de radiolyse. Dans ce dernier cas, la porosité du matériau est augmentée par augmentation de la teneur en eau et suppression de la fumée de silice. Les deux bétons ont en commun de présenter des renforts métalliques afin d'améliorer leur comportement mécanique : des fibres à crochets et des barres en acier inox. Ce choix permet d'améliorer la durabilité des conteneurs en limitant l'impact de la corrosion sur le béton.

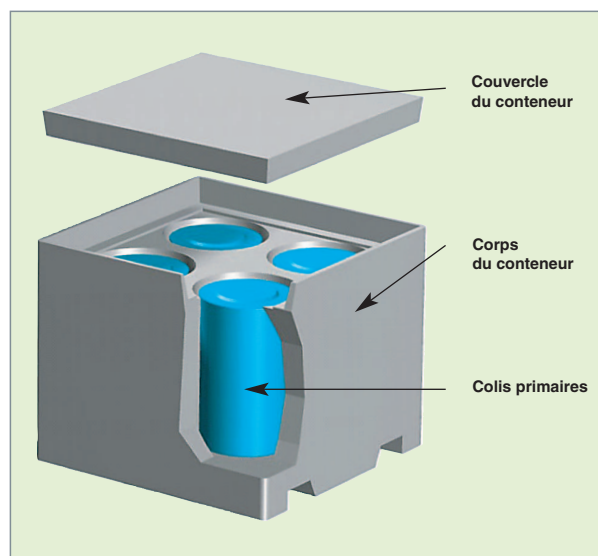


Fig. 70. Le conteneur béton standard.

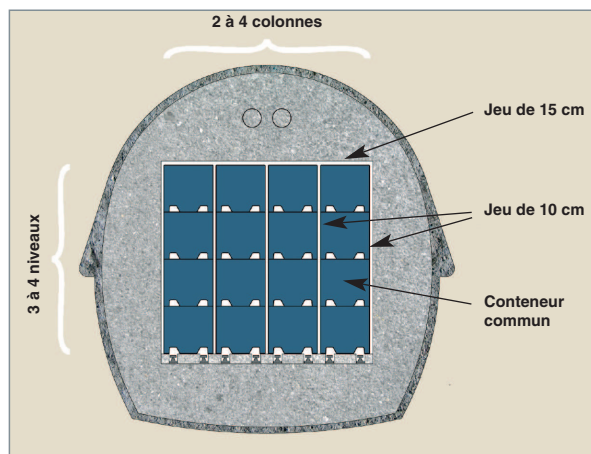


Fig. 71. Coupe d'une alvéole de stockage

Le couvercle est encastré en partie haute du corps du conteneur. Les parois du corps remontent donc au niveau du couvercle et supportent ainsi l'essentiel des efforts mécaniques en conditions de gerbage. La liaison corps-couvercle est assurée par un mortier et des tirants ancrés dans le corps et visés au dessus du couvercle (fig. 72).

La validation de la conception et des choix de matériaux a nécessité la réalisation de démonstrateurs échelle 1 en conditions industrielles ainsi que le développement de différents tests de caractérisation permettant de mesurer l'adéquation entre les performances du conteneur et les fonctions qui lui sont allouées (durabilité, relâchement d'hydrogène, comportement mécanique, manutention). Deux de ces caractérisations sont développées ci-après.

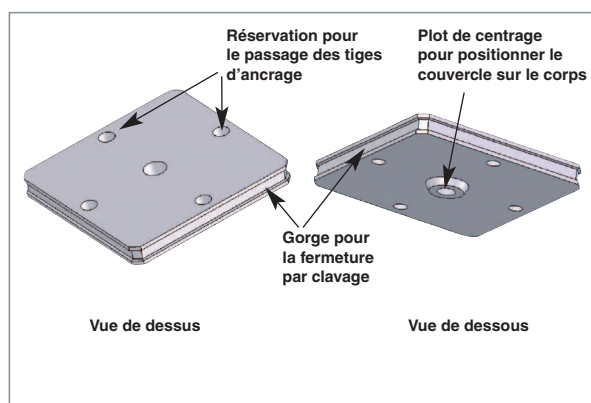


Fig. 72. Schéma de principe du couvercle du conteneur

Tenue à la chute des conteneurs

Les conteneurs seront empilés les uns sur les autres sur quatre niveaux dans les installations de stockage ou d'entreposage. Il existe donc un risque potentiel de chute d'une hauteur supérieure à la hauteur d'un empilement, soit environ 6 mètres. Les colis primaires peuvent résister à une chute importante du fait de leur comportement mécanique propre. Il est, en revanche, nécessaire de vérifier si les dégradations engendrées au niveau du conteneur externe en béton sont susceptibles d'entraîner une dissémination des éléments contenus dans les colis primaires et, par conséquent, de dégrader les fonctions de reprise de ces derniers.

Afin de limiter le nombre d'essais, deux configurations de chute jugées très pénalisantes vis-à-vis de la tenue du colis primaire ont été retenues. La première reproduit une chute sur un coin supérieur du conteneur, la deuxième une chute sur une arête supérieure. La hauteur de chute est fixée à 6 mètres du point bas du conteneur selon un axe qui passe par le centre de gravité du conteneur afin d'éviter sa rotation au cours de la chute. Pour se placer dans des conditions pénalisantes, la surface de chute choisie est le dessus d'une dalle très rigide de 4 mètres d'épaisseur surmontée d'une plaque de grande raideur épaisse de 100 mm. Les fûts utilisés comme lests du conteneur sont de véritables fûts en acier inoxydable issus d'une fabrication industrielle et remplis d'un mélange de sable fin (granulométrie inférieure à 350 μm simulant les sels radioactifs enrobés) et de bitume produit à la station de traitement des effluents liquides à Marcoule, de façon à ce que la masse volumique, le taux de remplissage et les propriétés mécaniques soient identiques à ceux d'un fût de déchets réel. Chaque fût est rempli à 80 % de sa hauteur pour une masse de 240 kg.

Les conteneurs sont lâchés au moyen d'une manille pyrotechnique.

Des prises de vue à l'aide de caméras rapides permettent de suivre le comportement mécanique de l'enveloppe en béton au cours de l'essai de chute sur coin. Tout d'abord, on observe un écrasement rapide du coin de chute avec pulvérisation du béton et dissémination des éclats sur quelques dizaines de mètres. Cet écrasement est ensuite stoppé d'une manière brutale et les efforts sont repris par deux mécanismes : un effet de cisaillement global du conteneur et la fissuration de ses parois latérales induite par la propagation de l'onde de choc (fig. 73). Les décélérations maximales enregistrées par les accéléromètres pour cette configuration d'essai après filtrage à 2 kHz sont de l'ordre de 500 $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$.

Peu de ruptures d'acier sont constatées, ce qui est très favorable à la protection de l'intégrité du conteneur. Le volume des alvéoles est assez bien conservé. À l'exception de la zone d'impact, le couvercle subit peu de dégâts et les fissures qu'il peut présenter sont d'ouverture très faible (inférieure à 0,1-0,2 mm).

Les fissures sur les faces latérales du conteneur sont orientées à 45° et ont quelques millimètres d'ouverture. La zone de clavage est parcourue d'une fissure dans la zone située près des arêtes qui touchent la zone de choc.

À la suite de chaque essai, le couvercle est découpé au moyen d'outils diamantés afin d'accéder aux colis primaires et d'inspecter l'intérieur des conteneurs. Les fissures principales de cisaillement global du conteneur se retrouvent à l'intérieur du conteneur. Les dommages du béton restent cependant limités : peu de débris liés à la chute sont présents dans le fond des alvéoles.

L'examen des colis bitume après extraction montre que ceux-ci ne sont pas percés et que l'enveloppe conserve un état général satisfaisant sur toute la périphérie (fig. 74). Un enfoncement du dessus des colis de quelques millimètres et une plastification locale de l'acier inoxydable sont observés dans la zone de choc, mais ces dégradations ne remettent pas en cause la reprise des colis.



Fig. 73. Conteneur B2.1 après essai de chute et extraction de son couvercle.



Fig. 74. Colis bitume extraits du conteneur béton après essai de chute en coin.

L'essai de chute sur arête se distingue de celui sur coin par la plus grande décélération subie par le conteneur. En effet, l'évolution de la surface de contact est beaucoup moins progressive dans cette configuration, ce qui entraîne une raideur du choc beaucoup plus grande : les décélération sont ici de l'ordre de $2\,000\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$. Les mécanismes de rupture sont également un peu différents : on constate à la fois la présence de fissures dans le sens de la chute suite au passage de l'onde de choc, mais également un mouvement de cisaillement du corps du conteneur par rapport au couvercle.

Les zones de béton sollicitées à la périphérie du conteneur étant les moins épaisses, le rôle des armatures et des tirants d'ancrage se révèle prépondérant dans la tenue à la chute. La tête d'un des tirants d'ancrage a été arrachée lors d'un essai, ce qui illustre bien le niveau de sollicitation extrême auquel ils sont soumis. Le déplacement résiduel du corps du conteneur par rapport au couvercle est de 6 cm. En revanche, la liaison entre les deux éléments reste solide puisqu'il est possible de manipuler le conteneur à l'envers sans dommage supplémentaire.

La diffusion des gaz dans les matériaux cimentaires

Le conteneur commun étant destiné à accueillir des types de colis primaires très différents, il doit être susceptible de répondre aux exigences spécifiques à chacun d'eux. En particulier, une grande partie des colis primaires produit des gaz (principalement de l'hydrogène) sous l'effet de la radiolyse des matrices d'enrobage et des déchets technologiques organiques. Ces gaz doivent être évacués pour garantir l'intégrité du conteneur et limiter les risques d'explosion associés à une concentration d'hydrogène importante dans le ciel du conteneur.

Dans ce contexte, le choix du béton comme matériau constitutif du conteneur commun permet d'offrir au gaz un réseau de porosité ouverte, créé lors de la prise et du durcissement du matériau, à travers lequel l'hydrogène peut migrer.

Structure porale des matériaux cimentaires

La pâte de ciment est un matériau polyphasique, constitué d'un mélange de grains de ciment anhydre résiduels non poreux, d'hydrates poreux, de solution interstitielle et de gaz. La porosité multiéchelle résultant de la texturation du matériau est généralement divisée en deux familles [5] :

- la porosité capillaire, qui correspond à l'espace résiduel, non rempli par les hydrates, séparant initialement les grains de ciment anhydre. La porosité capillaire dépend fortement du rapport massique entre l'eau de gâchage et le ciment e/c initial, de la finesse du ciment anhydre et de la quantité d'hydrates poreux dans le matériau, c'est-à-dire de l'âge et de la composition chimique des réactifs initiaux. La porosité capillaire évolue au cours du temps simultanément à

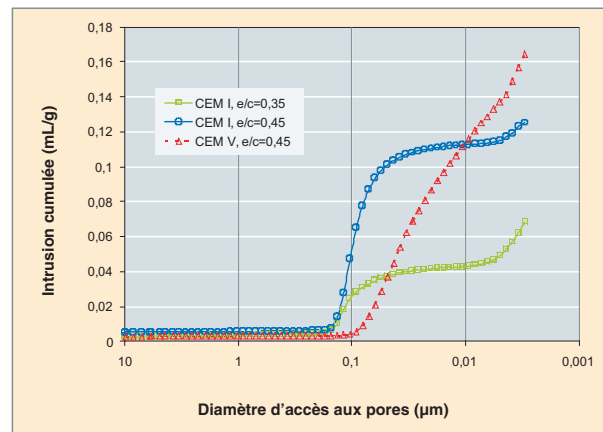


Fig. 75. Volumes cumulés des pores accessibles au mercure obtenus sur pâte de ciment. Sur les pâtes CEM I, on observe deux classes de pores centrées autour de $0,1\ \mu\text{m}$ et quelques nanomètres. Sur les pâtes CEM V, qui comportent des additifs de granulométrie très fine, la distribution de taille de pore est plus continue, et centrée sur des tailles plus faibles.

la précipitation des hydrates, ce qui conduit à l'obtention d'une porosité topologiquement et morphologiquement complexe ;

- les pores des hydrates, principalement liés au développement des silicates de calcium hydratés (C-S-H), qui sont les principaux hydrates des pâtes de ciment. Les C-S-H, souvent décrits comme agrégats amorphes de nodules colloïdaux nanométriques possédant une structure en feuillets, sont donc intrinsèquement poreux. Cette porosité est pratiquement indépendante du rapport e/c , mais varie en fonction de la nature chimique du ciment anhydre.

Ces principales différences sont illustrées par les courbes de porosimétrie par intrusion de mercure représentées sur la figure 75. Pour une même composition chimique de ciment anhydre, la variation du rapport e/c entraîne presque exclusivement une modification de la porosité capillaire : si le diamètre seuil de percolation est identique, le volume des pores capillaires augmente fortement entre une pâte de ciment CEM I de rapport $e/c = 0,35$ et une pâte de ciment CEM I de rapport $e/c = 0,45$. Si l'on considère des compositions chimiques cimentaires différentes, ici CEM I et CEM V, le volume poral et la dispersion des pores se modifient profondément pour un rapport e/c déterminé, ce qui traduit une organisation très différente du matériau lors de sa texturation. Le diamètre seuil de percolation de la pâte de ciment CEM V est sensiblement inférieur à ceux mesurés sur pâte de ciment CEM I.

En outre, la microstructure des bétons est significativement différente de celle de la pâte pure. En effet, l'introduction de granulats dans la formulation du matériau modifie notablement la distribution des grains de ciment anhydre au voisinage de

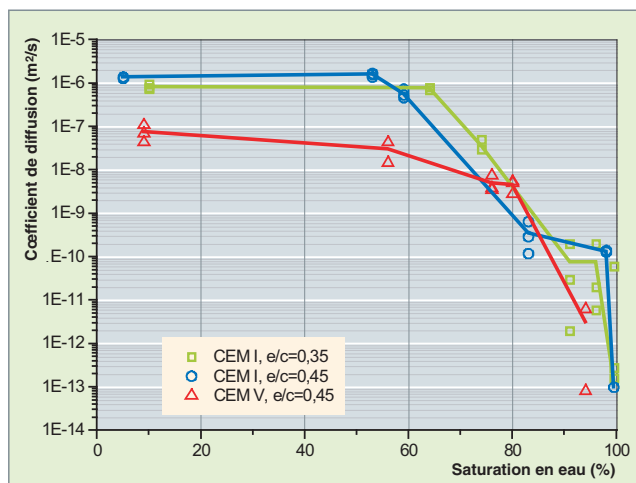


Fig. 76 : Variation du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans des pâtes de ciment en fonction de la saturation du matériau en eau liquide. La gamme de saturation attendue pour un ciment en situation d'entreposage est comprise entre 80 et 90% ; pour un conteneur en situation de stockage profond la saturation attendue est proche de 100%.

ces granulats. Il en résulte l'apparition d'une auréole de transition, zone caractérisée par une porosité plus importante et une orientation préférentielle des hydrates.

C'est à travers cette porosité complexe que les gaz produits lors de la radiolyse des colis doivent être évacués vers le milieu extérieur.

Transport de gaz et saturation des matériaux cimentaires

Le moteur du transfert gazeux étant essentiellement lié à la différence de pression partielle d'hydrogène entre l'intérieur de l'enveloppe et le milieu extérieur, le mécanisme de transfert gazeux rencontré est principalement diffusif. La solubilité des gaz dans l'eau étant très faible, le transport doit être assuré via une phase gazeuse interconnectée percolant de la face interne vers la face externe du conteneur en béton. L'état de saturation du matériau est donc d'une grande importance car il conditionne l'existence de chemins préférentiels pour les gaz, ce qui conduit à une évolution du coefficient de diffusion des gaz de plusieurs ordres de grandeur (fig. 76). L'équilibre hydrique, la quantité d'eau totale et la répartition de celle-ci dans les pores dépendent en grande partie de l'environnement externe au béton, notamment de l'humidité relative [6] et de la température.

Les facteurs microstructuraux les plus importants au regard de la diffusion des gaz dans les matériaux cimentaires sont le diamètre seuil de percolation et le volume de porosité capillaire.

Dans le cas de l'existence d'un gradient de pression au sein du matériau cimentaire, des calculs de perméation montrent que dans les conditions hygrométriques qui prévaudront en

situation d'entreposage, un mètre carré d'une paroi de béton de 15 cm d'épaisseur laissera passer environ 1 millimole d'hydrogène par heure sous un gradient de pression d'une atmosphère. Cette « capacité d'évacuation » sera probablement suffisante pour éviter l'accumulation de gaz de radiolyse dans le conteneur béton en situation d'entreposage à sec. Il en va différemment pour un conteneur en situation de stockage géologique, car ce dernier, saturé en eau, est virtuellement imperméable à l'hydrogène. Il faut alors s'attendre à une montée en pression à l'intérieur du conteneur, jusqu'à un niveau qui dépend du taux de production des gaz de radiolyse. L'ampleur et les conséquences de cette montée en pression restent à évaluer.

Effets d'irradiation dans les matrices cimentaires

Les matrices cimentaires rencontrées dans l'aval du cycle, bétons de structure ou matériaux de conditionnement de déchets radioactifs, peuvent subir les effets des rayonnements ionisants.

Les bétons à base de ciments *Portland* ou alumineux présentent dans l'ensemble une bonne tenue pour des doses cumulées allant jusqu'à 10^{10} , voire 10^{11} Gy, sans *transformation minéralogique*. Le rapport Ca/Si du silicate de calcium hydraté (C-S-H), principal hydrate des pâtes de ciment Portland, demeure en particulier inchangé.

Pour certains colis de coques et embouts cimentés produits dans le passé, qui dégagent une centaine de watts, les *effets thermiques* liés à l'irradiation peuvent entraîner une modification de la microstructure, du fluage, et la dessiccation de la matrice cimentaire. En revanche, pour les déchets cimentés produits actuellement, qui dégagent moins de quelques dizaines de watts par colis, ces effets thermiques sont négligeables et leurs conséquences ne sont en général pas à craindre.

En fait, les conséquences de l'irradiation se manifestent surtout par la *radiolyse* de l'eau résiduelle et l'émanation de dihydrogène gazeux. Ce dernier phénomène pose à lui seul un problème de sûreté, pour la gestion des colis de déchets cimentés en phase d'entreposage ou de stockage (accumulation d'hydrogène dans l'environnement des colis ou surpression dans les colis pouvant conduire à leur éclatement). Peu significative dans la majorité des cas, l'émanation de H_2 radiolytique s'avère notable pour seulement quelques familles de colis caractérisées par une forte activité $\beta\gamma$ (gaines de combustible, tronçons activés de barres de contrôle à concurrence de 10^{15} Bq par colis), ou α (boues de procédé à concurrence de 10^{11} Bq par colis). De par leur nombre cependant, les colis de plus faible activité génèrent collectivement des volumes de gaz à prendre en compte dans le dimensionnement et la ventilation des ouvrages.

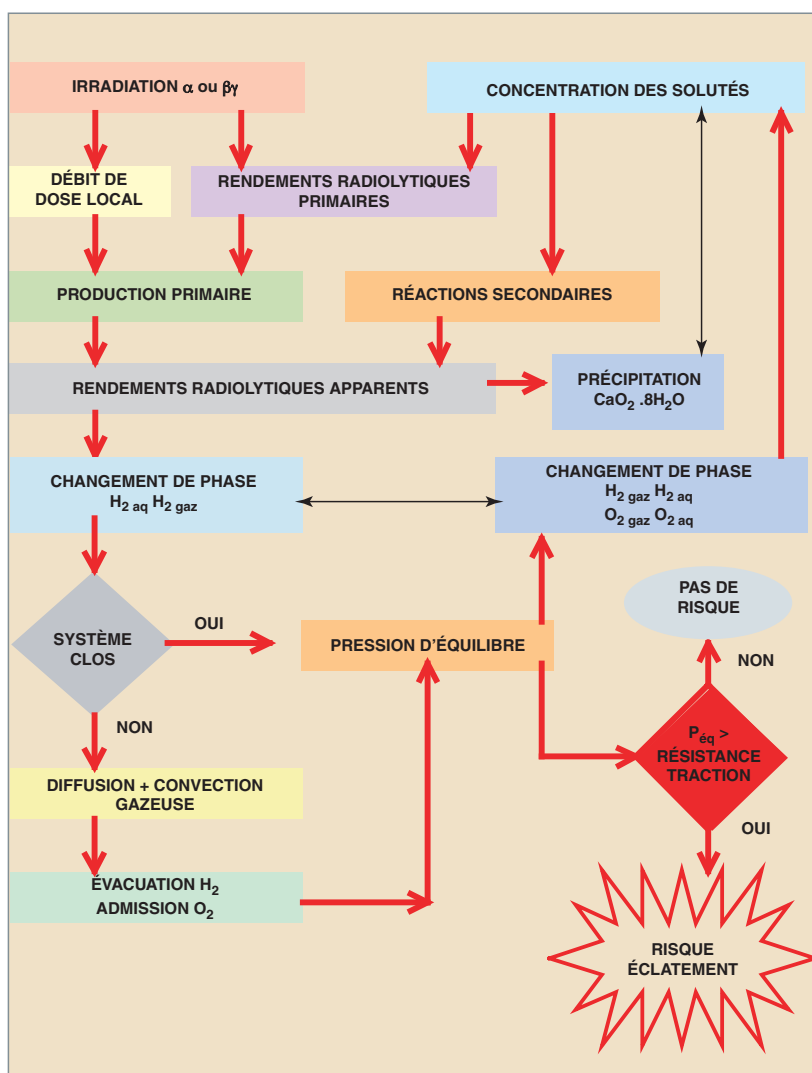


Fig. 77. Paramètres physicochimiques et leurs couplages intervenant dans la radiolyse au sein des colis de déchets cimentés ; les équilibres hétérogènes (solide-liquide et liquide-gaz) sont représentés en traits fins.

Le phénomène dominant : la radiolyse de l'eau de la matrice cimentaire

La radiolyse est une décomposition chimique sous irradiation. Seulement 2 % environ de l'énergie totale déposée par le rayonnement dans le matériau sont transformés en énergie chimique, les 98 % restants étant dégradés sous forme de chaleur.

La radiolyse n'est donc qu'une conséquence de faible amplitude de l'interaction rayonnement-matière. Sa manifestation ne devient importante que pour une intensité d'irradiation suffisante (respectivement vers 10^{-3} et 10^{-5} Gy/s en $\beta\gamma$ et α), avec dans ce cas un couplage possible avec les effets de l'échauffement. Contrairement à la radiolyse des matrices organiques tels que bitumes ou polymères, la radiolyse des matrices cimentaires est strictement liée à la radiolyse de l'eau contenue dans ces dernières. Dans son déroulement, fortement

influencé par la porosité et le contexte minéral du milieu, trois composantes sont identifiables :

- Le **dépôt d'énergie** induit par un terme source radioactif le plus souvent interne, multi-émetteur ;
- les **réactions chimiques** en solution hyper-alcaline ($\text{pH} > 13$), en présence de calcium ;
- le **transport des gaz** réactifs produits ou consommés par radiolyse : H_2 et O_2 , principalement.

Le phénomène commence avec la décomposition primaire de l'eau. Cette étape est quasi-instantanée (10^{-6} s). Il faut souligner que la décomposition de l'eau est indépendante de la quantité d'eau engagée (cinétique d'ordre zéro), et qu'elle varie avec l'évolution du terme source radioactif. Arrivent ensuite les réactions chimiques secondaires, les changements de phases (solution/gaz et solide/solution) et le transport des gaz. Ils peuvent modifier profondément le résultat de l'étape primaire par leurs rétroactions complexes, à court, moyen et long termes.

À l'origine de toute la physico-chimie radiolytique, la production des six espèces primaires (e_{aq}^- , H , OH , HO_2 , H_2O_2 et H_2) est égale au produit du débit de dose par le rendement primaire spécifique de chaque espèce

(qui traduit l'efficacité du rayonnement vis à vis de la décomposition de l'eau). Débits de dose et rendements primaires étant spécifiques du type de rayonnement, le terme source primaire peut devenir assez complexe selon l'inventaire radiologique présent dans la matrice des colis de déchets radioactifs. Pour H_2 , par exemple, la cinétique de production primaire avec irradiation multiple $\alpha\beta\gamma$ prend la forme suivante :

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = c \cdot (G_{\text{H}_2}^{\alpha} \cdot D'_{\alpha}(t) + G_{\text{H}_2}^{\beta} \cdot D'_{\beta}(t) + G_{\text{H}_2}^{\gamma} \cdot D'_{\gamma}(t))$$

où c , G et $D'(t)$ représentent respectivement un coefficient de conversion, le rendement primaire et le débit de dose au temps t pour un rayonnement donné.

Les espèces produites dans l'étape primaire sont impliquées dans plus de 60 réactions (équilibres acido-basiques compris) dans le cas de la décomposition radiolytique de l'eau pure.

Ces réactions aboutissent à la production secondaire de molécules et radicaux, soit déjà connus comme produits primaires, soit nouveaux (O_2 et O_3). La présence de solutés issus du milieu cimentaire (fer, soufre) ou des déchets (nitrate, chlorure, etc) peut compliquer notablement ce schéma de base avec plusieurs centaines de réactions supplémentaires.

Au sein de la matrice cimentaire, le dihydrogène initialement créé sous forme aqueuse passe à l'état gazeux dans la fraction des pores non occupée par la solution interstitielle (loi de Henry). L'accumulation de H_2 dans la matrice produit des gradients de pression totale ou de pression partielle respectivement à l'origine de transports advectif (« loi de DARCY ») ou diffusif (« loi de FICK ») si le système est ouvert sur l'atmosphère. Dans ce cas, la pénétration de dioxygène atmosphérique dans la matrice conduit à une évolution aérobie favorisant la production simultanée de H_2 et O_2 et le départ de H_2 .

Les conséquences de la radiolyse

La grande hétérogénéité de la matrice cimentaire, la diversité et la complexité des phénomènes mis en jeu (fig. 77) conduisent à un comportement fortement non-linéaire de la radiolyse, auquel contribuent en plus les couplages et les rétroactions entre la chimie, le terme-source radioactif décroissant, le transport en phase gazeuse, la précipitation de solide et la température.

À cause de ces rétroactions, il demeure très difficile de prédire les conséquences de la radiolyse sur les déchets cimentés.

La pertinence des simulations relatives à la description globale de la radiolyse à l'échelle d'un colis sur une longue durée dépend du nombre de mécanismes élémentaires pris en compte dans la modélisation et de la qualité des données caractérisant chacun de ces mécanismes. Deux grandes catégories de données de base sont à considérer :

- géométrie et composition du colis ;
- phénomènes physiques ou chimiques élémentaires.

Plusieurs variables contrôlent de façon déterminante la production de H_2 radiolytique à l'extérieur des colis. La première,

et la plus importante, est le **débit de dose***, qui est le moteur de la radiolyse : plus grande est l'énergie déposée dans l'eau, plus grande est la quantité d'eau décomposée et celle de H_2 produit. La seconde est le confinement du système, qui détermine l'atteinte éventuelle d'un régime stationnaire ou d'une pression d'équilibre. D'autres facteurs interviennent également, comme la nature du rayonnement, car tous les rayonnements ne produisent pas les mêmes radicaux dans les mêmes proportions. Le degré de saturation des pores et le rapport $H_{2\text{aq}}/O_{2\text{aq}}$ interviennent aussi. Ces facteurs et leur influence sur la production d'hydrogène sont résumés dans le tableau 14.

En raison de la diversité des conditionnements et de la spécificité des conditions opératoires, il n'est pas envisageable de mesurer le terme source H_2 pour tous les types de colis. Le recours à la simulation s'impose à condition de disposer d'un modèle intégré capable de gérer *a minima* l'évolution de l'inventaire radiologique, les réactions en solution, les équilibres homogènes et hétérogènes et le transport des gaz. Développé au Département de physico-chimie [7], le modèle DO-RÉ-MI (Description Opérationnelle de la Radiolyse de l'Eau dans les Matériaux Irradiés) simule la radiolyse sur plusieurs centaines d'années et évalue les quantités d'hydrogène produites. La simulation constitue en outre un outil de compréhension en permettant de tester différentes configurations. L'exemple suivant, à valeur prospective, illustre l'effet de la mixité des rayonnements sur le déroulement de la radiolyse.

Lorsque les colis de déchets cimentés comportent un inventaire radiologique complexe avec des produits de fission (ou d'activation) et des actinides (gaines de combustible par exemple), la radiolyse suit une séquence où les émissions $\beta\gamma$ des premiers (isotopes de périodes courtes) commencent par dominer sur les émissions α des seconds (isotopes à vie longue), avant de décroître significativement. À long terme, la radiolyse change alors de nature, passant du type $\beta\gamma$ au type α . Cette configuration peut être simulée en associant, par exemple, un émetteur $\beta\gamma$ à vie courte (Co 60, $T_{1/2} = 5,27$ ans) à un émetteur α à vie longue (Am 241, $T_{1/2} = 432,6$ ans) et en attribuant un débit de dose 100 fois plus important au premier. Avec un débit de dose $D'\gamma = 10^{-2}$ Gy/s, la simulation de la radiolyse en système clos conduit, dans ces conditions, à une évolution des pressions partielles en début de vie identique,

Tableau 14.

Principales variables contrôlant la radiolyse dans les colis cimentés et leurs paramètres associés				
Rang	« Variable »	Mode	Influence	Paramètres associés
1	Débit de dose	Faible Élevé	Production faible de H_2 Production élevée de H_2 , non proportionnelle au débit de dose	Rendements primaires
2	Système clos/ouvert	Clos Ouvert	Production interne de H_2 avec destruction partielle Production externe de H_2	
3	Saturation porosité	Faible Élevée	Augmentation échanges gaz (O_2), attaque H_2 Diminution échanges gaz	Paramètres de Powers
4	Précipitation $CaO_2 \cdot 8H_2O$	Sans Avec	Évolution en solution homogène Régulation par contrôle minéralogique de la solution	K_s , cinétique de dissolution

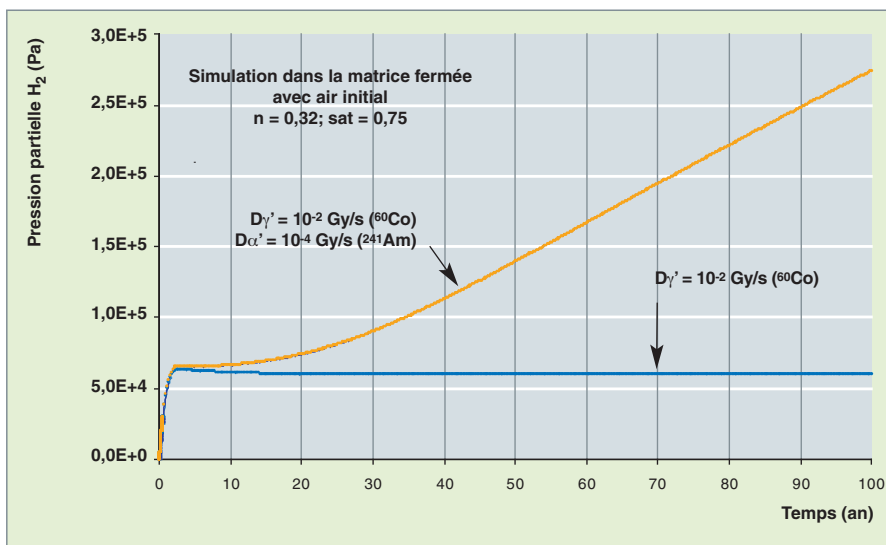


Fig.78. Évolution comparée de la quantité effective totale d'hydrogène radiolytique dans la matrice cimentaire d'un colis fermé pour un terme source γ ou mixte $\gamma + \alpha$. n et sat désignent respectivement la porosité et le degré de saturation liquide pris en compte dans le modèle DO RÉ MI.



Fig. 79. Expérience « ERMITE » : ensemble de trois mini-conteneurs de 500 cm³ remplis de matériau cimentaire avant introduction dans le dispositif d'irradiation.

avec ou sans activité α , durant 10 ans environ. Une nette différence de comportement s'installe par la suite. L'évolution comparée des quantités de H₂ (aqueux + gazeux) stockées dans la matrice (fig. 78) suggère qu'en présence d'une source mixte $\alpha\gamma$, la perte de l'effet régulateur à long terme est liée à la non-disponibilité des radicaux oxydants O⁻ et OH^{*}, seuls capables d'attaquer le dihydrogène. Ces radicaux sont en effet produits massivement par radiolyse γ et très peu par radiolyse α .

La vérification de la modélisation passe par la réalisation d'essais sur des systèmes simplifiés. L'essai « ERMITE » (Expérience de Radiolyse en Mini-

conteneurs Irradiés sur un Temps Étendu), achevé en 2006, a consisté ainsi à suivre pendant plus d'un an en système clos la pression totale et la production de H₂ de trois conteneurs de 500 cm³ comportant un matériau cimentaire identique, soumis à une irradiation γ induisant un débit de dose de 0,1 Gy/s (fig. 79). Les résultats montrent la présence simultanée de H₂ (majoritaire) et de O₂ dans la phase gazeuse ainsi qu'une évolution et un niveau de la pression totale (peu élevée) globalement en accord avec la simulation faite avec le modèle DO RÉ MI (fig. 80). La comparaison entre cette dernière et l'expérience indique cependant que si les valeurs utilisées pour les rendements primaires décrivent correctement le démarrage de la radiolyse, la divergence observée par la suite serait en revanche imputable à une description incomplète de la chimie du milieu cimentaire (l'écart reste néanmoins limité à un facteur 2 au terme de l'essai).

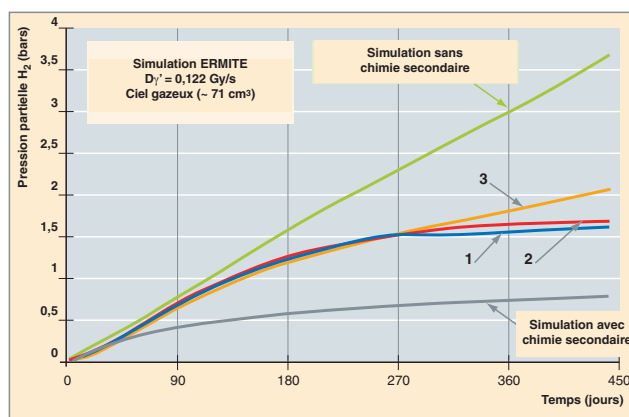


Fig. 80. Comparaison entre expérience « ERMITE » (mini-conteneurs 1 à 3) et les simulations faites avec le modèle « DO RÉ MI ». La dispersion entre les courbes 1, 2 et 3, mesurées indépendamment sur trois mini conteneurs identiques, donne une idée des incertitudes expérimentales.

L'exploitation de l'expérience appelle de nouvelles investigations, comme la réalisation de tests de validation à température plus élevée, et suggère la prise en compte de nouveaux paramètres, tels que les espèces du fer dans le système réactionnel standard. Elle amène aussi à considérer la notion de courbe de dégagement « enveloppe » de H_2 , très utile aux gestionnaires de déchets, en appliquant le modèle de radiolyse à un système ouvert, avec prise en compte du départ de l'hydrogène au fur et à mesure de sa production.

Le comportement à long terme des matériaux cimentaires

Les bétons sont depuis des décennies largement utilisés dans la confection des structures (ouvrages de génie civil pour l'entreposage, barrières ouvragées pour le stockage) et des objets (colis et matrice de conditionnement, conteneurs) relatifs à la gestion à long terme des déchets nucléaires. Les études sur le comportement à long terme, entreprises depuis une vingtaine d'années, se sont principalement intéressées à la dégradation physico-chimique des matériaux cimentaires en présence d'eau, et à son impact sur leur tenue mécanique. Ces recherches ont permis d'acquérir des données expérimentales, de mieux connaître les phénomènes mis en jeu et d'élaborer des modèles de comportement pour décrire l'évolution des bétons dans différents types d'environnements humides (saturé, c'est-à-dire sous eau, ou insaturé, comme à l'air libre), caractérisés par la présence de divers agents agressifs en solution ou dans l'atmosphère. La démarche scientifique a toujours eu pour objectif d'estimer la durée de vie des objets et des structures à l'aide d'une approche prédictive à long terme. Dans ce cadre, la compréhension et la modélisation des processus et mécanismes d'altération des propriétés initiales des matériaux a été étendue au comportement des éléments de structure.

Mécanisme de dégradation des ciments en environnement insaturé

En environnement insaturé, trois grandes thématiques, se rapportant à des mécanismes susceptibles de remettre en cause les performances des structures et des colis, ont été abordées : la carbonatation atmosphérique des bétons, la dégradation des bétons armés par corrosion des réseaux d'armatures et les phénomènes de radiolyse (pour ce thème cf. la partie effets des irradiations sur les matrices cimentaires).

La carbonatation atmosphérique est une composante clef de la problématique de la corrosion des armatures en milieu cimentaire. En conditions insaturées, et sauf à considérer un milieu industriel et/ou marin présentant des environnements fortement enrichis en chlorures, la migration du CO_2 de l'air et la précipitation associée de carbonate de calcium dans la porosité du matériau provoquent une baisse du pH de la solution interstitielle. Cette réduction de pH constitue un phéno-

mène précurseur majeur pour l'amorçage de la corrosion des aciers en milieu cimentaire. De ce fait, les travaux entrepris sur la carbonatation atmosphérique des bétons doivent à la fois permettre de connaître l'état du matériau à la suite d'une période d'entreposage en milieu aéré (quel qu'en soit le type) et de déterminer à partir de quel moment la dépassivation des armatures d'un béton armé est enclenchée et va conduire rapidement au développement d'une corrosion active. Les travaux sur la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires menés au CEA depuis le début des années 2000 se sont principalement focalisés sur l'amélioration et la validation d'un modèle numérique implanté dans Cast3m [8]. L'architecture générale du modèle reprend l'approche simplifiée par zonages chimiques telle qu'adoptée dans le modèle opérationnel dédié à la dégradation du béton. Ce modèle a fait l'objet de travaux récents dans le cadre du développement de la plateforme ALLIANCES.

Dans l'optique où les colis de déchets cimentés (conteneur + colis primaires) doivent assurer le confinement des radionucléides et sont susceptibles de subir des opérations de reprise durant l'entreposage et/ou la phase opérationnelle du stockage, il faut pouvoir prédire le comportement à long terme des bétons armés. De même, certaines structures de génie civil en béton armé doivent conserver leur tenue mécanique sur des périodes séculaires. Pour assurer une gestion la plus passive possible de ces différents objets en béton armé, il apparaît donc nécessaire de prévoir leur durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures. C'est la raison pour laquelle un programme de recherche sur les interactions matériaux cimentaires (béton) / matériaux métalliques (acier) – Projet CIMETAL – tenant compte des spécificités du domaine nucléaire attachées à la gestion des déchets (confinement, reprise) ainsi que des échelles de temps (plusieurs centaines d'années) a été mis en place depuis 2002. Depuis son démarrage, le programme CIMETAL s'est focalisé sur l'acquisition de connaissances et le développement d'outils de modélisation dédiés à la prédiction de la dégradation des bétons armés via la corrosion des armatures en milieu insaturé, en considérant les approches microscopique (dépassivation, vitesse de corrosion, nature et propriétés des produits de corrosion) et macroscopique (fissuration du béton, perte de capacité portante des structures) et en intégrant le couplage de la chimie avec le transport et la mécanique. Les travaux achevés à ce jour ont permis d'acquérir une base de connaissances phénoménologiques solides, d'amorcer le développement d'un modèle chimie-transport de corrosion dédié qui, à terme, sera couplé au modèle d'endommagement mécanique macroscopique CORDOBA (fig. 81).

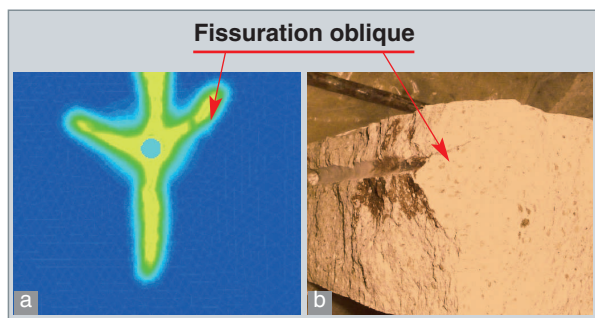


Fig. 81. Comparaison des faciès de fissuration obtenu par modélisation avec l'outil CORDOBA et observé sur une poutre en béton armé lors d'une expérience de laboratoire de corrosion accélérée.

Mécanisme de dégradation des matériaux cimentaires en environnement saturé et modèle de relâchement

Liés à la problématique du stockage géologique des déchets, les programmes de R&D dédiés au comportement des bétons en conditions saturées et aux phénomènes de relâchement associés ont constitué des axes majeurs de recherche. Les efforts se sont principalement concentrés sur la description de l'évolution physico-chimique avec des approches couplées chimie-transport prenant en compte les phénomènes de dissolution-précipitation et l'évolution de la microstructure du matériau. Basés à la fois sur une approche expérimentale (acquisition de données phénoménologiques matériaux) et de modélisation (développement de modèles à terme simplifiés pour être exportés vers des plateformes numériques telles que la plateforme « ALLIANCES » développée en collaboration entre le CEA, EDF et l'ANDRA), ces études ont pour vocation *in fine* de prédire le relâchement des radionucléides et la tenue mécanique des colis de déchets sur des périodes de temps étendues [9, 10].

D'un point de vue expérimental, les études se sont attachées à décrire le comportement des matériaux cimentaires dans des conditions très pénalisantes (lixiviation par de l'eau pure) en considérant différents types de ciment (CEM I, CEM V) et matériaux (pâtes pures, mortiers, bétons). Par la suite, dans un souci d'approcher des conditions environnementales réalistes, la chimie des environnements agressifs a été complexifiée par étapes de manière à pouvoir traiter des problématiques clés comme celles liées aux carbonates (effet de colmatage) et aux sulfates (phénomènes expansifs, [11]) en y associant l'influence de la température [12].

Les premières études phénoménologiques ont permis de développer un modèle descriptif de l'évolution du système cimentaire, en particulier à base de ciment CEM I [13]. Les phénomènes physiques considérés sont la dissolution de la Portlandite et le transport diffusif des espèces dissoutes dans le milieu poreux. Ce modèle prend en compte la rétroaction des phénomènes de dissolution/précipitation sur la porosité et leur influence sur les propriétés de transport. De façon à pouvoir gérer des conditions aux limites évolutives, ce modèle a été simplifié en ne considérant que la portlandite et les C-S-H. Les simplifications réalisées ont été validées par de nombreuses expériences. Le modèle simplifié (DIFFU-Ca) n'intègre qu'une seule équation de bilan de matière pour le calcium :

$$\frac{\partial (\phi \cdot C_{Ca})}{\partial t} = \text{Div}(D_e \cdot \text{Grad}(C_{Ca})) - \frac{\partial S_{Ca}}{\partial t}$$

où t désigne le temps, C_{Ca} la concentration en calcium dans la solution interstitielle, S_{Ca} la concentration en calcium dans la phase solide, ϕ la porosité et D_e le coefficient de diffusion effectif du calcium dans le matériau.

Dans ce contexte, l'équilibre entre les phases riches en calcium (Ca(OH)_2 , C-S-H) et la concentration en calcium en solu-

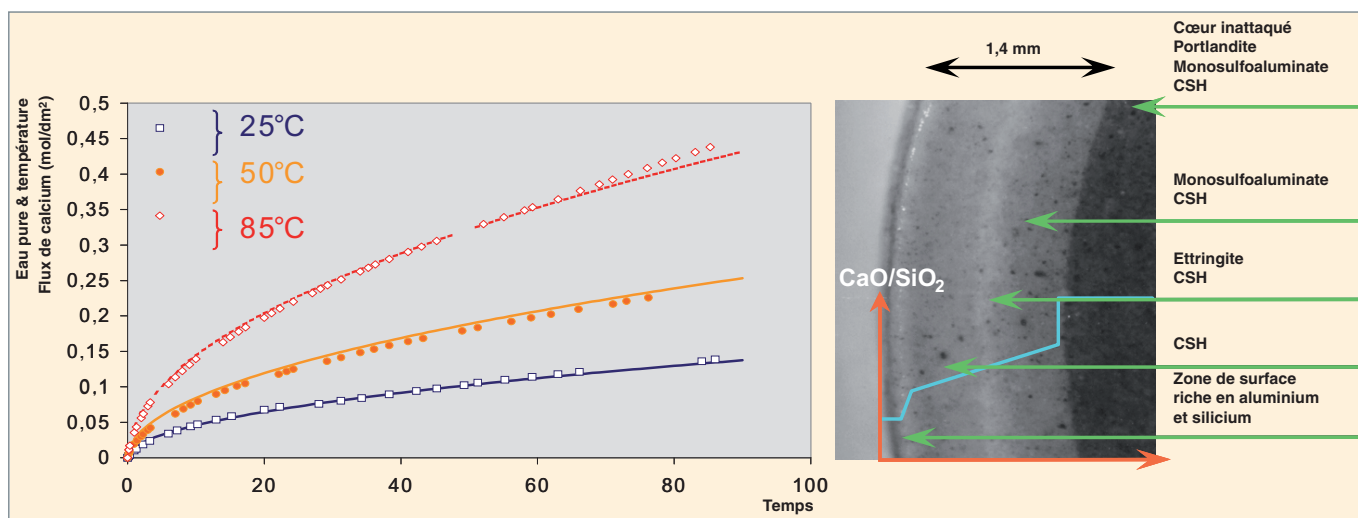


Fig. 82. Quantification expérimentale et modélisation des espèces lixiviées (Ca^{2+}) et visualisation des phases solides associées lors d'essais de dégradation chimique de pâtes de ciment de type CEM I dans de l'eau pure.

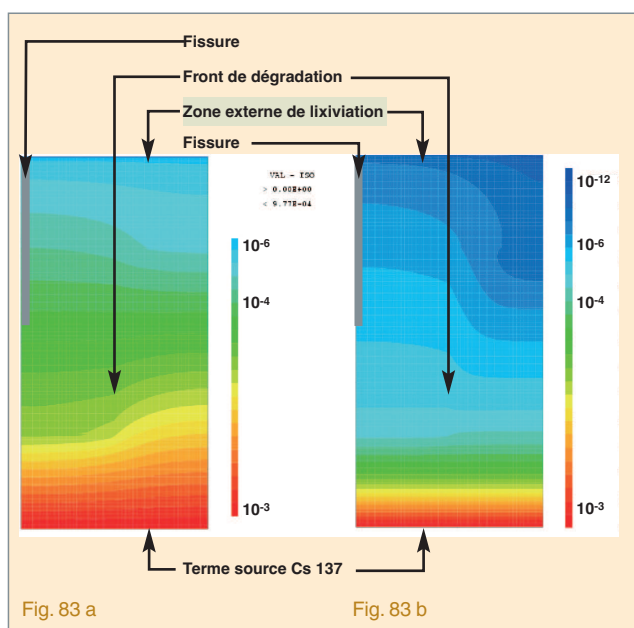


Fig. 83. Exemple de modélisation des profils de concentration 2D dans une paroi de béton de conteneur microfissuré superficiellement et dégradé chimiquement par de l'eau à l'échéance de 300 ans pour le césium 137 : a sans et b avec prise en compte des propriétés de sorption du radionucléide. Les concentrations sont en unités arbitraires.

tion conduit à une relation bien établie entre la concentration en calcium dans la phase solide (S_{Ca}) et celle dans la solution (C_{Ca}). L'évolution de la porosité est directement liée à l'évolution minéralogique du système, ceci permettant par la suite de remonter au coefficient de diffusion du matériau en fonction de son état de dégradation. L'application de ce modèle a été totalement validée sur pâtes et bétons CEM I et est en cours de validation sur les matériaux CEM V. Dans le même contexte, d'importants travaux relatifs au couplage entre la microstructure et les propriétés diffusives des matériaux ont permis d'élaborer le modèle Microtrans [14].

Les outils développés ont fait l'objet de nombreux exercices de validation (fig. 82) en tenant compte de la hiérarchisation des mécanismes, des couplages et de la validité des données d'entrée. Ils devraient à terme permettre de décrire de façon robuste le comportement des colis de déchets et le relâchement des radionucléides associé (fig. 83).

Une analyse plus approfondie de ces mécanismes et de leur modélisation peut être trouvée dans la monographie « Corrosion » (à paraître).

Les matériaux cimentaires : une bonne matrice de confinement pour les déchets de faible ou moyenne activité

Les matériaux à base de ciment sont largement utilisés dans le domaine du conditionnement des déchets radioactifs : coulis pour l'enrobage des déchets, mortiers pour des opérations de blocage (blocage de déchets massifs dans un conteneur, blocage d'un conteneur primaire dans un conteneur secondaire), et bétons pour la fabrication de conteneurs ou d'éléments de structure dans les sites de stockage. La nature particulière des problèmes posés par les interactions ciment / déchet et les durées à considérer ont conduit à une nouvelle approche des matériaux cimentaires dans laquelle la physico-chimie tient une large place et fournit les données nécessaires à la modélisation des processus mis en jeu.

Les matrices cimentaires présentent de nombreux atouts pour le confinement des déchets, qui compensent le handicap lié au volume important de ce type de conditionnement :

- flexibilité (aptitude à confiner de nombreuses formes physico-chimiques de déchets),
- faible coût, simplicité de mise en œuvre,
- bonne résistance mécanique,
- insolubilisation d'un grand nombre de radionucléides, par suite de la basicité de la solution interstitielle.

Cette monographie fait ressortir les progrès importants réalisés dans leur formulation ainsi que dans la connaissance de leur durabilité en milieu saturé ou non et sous irradiation. Les matrices cimentaires se positionnent ainsi comme des matériaux de référence pour le conditionnement des déchets de faible et moyenne activité, aussi bien pour leur entreposage que pour leur stockage en surface ou en formation géologique.

► Références

- [1] CAU dit C. COUMES, S. COURTOIS, « *Cementation of a Low-Level Radioactive Waste of Complex Chemistry : Investigation of the Combined Action of Borate, Chloride, Sulfate and Phosphate on Cement Hydration Using Response Surface Methodology* », *Cem. Concr. Res.* 33 [3] (2003) 305-316.
- [2] P. BENARD, S. GARRAULT, A. NONAT, CAU dit C. COUMES, « *Hydration Process and Rheological Properties of Cement Pastes Modified by Ortho-Phosphate Addition* », *J. Eur. Ceramic Soc.* 25 [11] (2005) 1877-1883.
- [3] ANDRA, « Dossier 2005 Argile, Évaluation de la Faisabilité du Stockage Géologique en Formation Argileuse », ISBN 2-951 0108-8-5 (2005).
- [4] M. CODINA, C. CAU dit COUMES, P. LE BESCOP, J. VERDIER, J.P. OLLIVIER, « *Design and characterization of low-heat and low-alkalinity cements* », *Cem. Concr. Res.* 38-4 (2008) 437-448.
- [5] ALIGIZAKI Kalliopi, « *Pore Structure of Cement-Based Materials* », *Taylor and Francis* (2006).
- [6] M. MAINGUY, « *Modèle de diffusion non linéaire en milieu poreux. Application à la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires* », thèse de doctorat de l'École nationale des Ponts-et-Chaussées (1999).
- [7] P. BOUNIOL (2004), « *État des connaissances sur la radiolyse de l'eau dans les colis de déchets cimentés et son approche par simulation* ». Rapport CEA-R-6069.
- [8] B. BARY, A. SELLIER, « *Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete* », *Cement and Concrete Research*, 34 (2004), 1859-1872.
- [9] C. RICHEL, P. LE BESCOP, C. GALLÉ, H. PEYCELON, S. BÉJAOU, I. TOVENA, I. POINTEAU, V. L'HOSTIS, P. LOVERA, « *Synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des bétons – applications aux colis cimentés* ». Rapport CEA, CEA-R-6050, CEA Edition (DSI), Saclay, 2004.
- [10] C. GALLÉ, H. PEYCELON, P. LE BESCOP, S. BÉJAOU, V. L'HOSTIS, P. BOUNIOL, C. RICHEL, « *Concrete long-term behaviour in the context of nuclear waste management : experimental and modelling research strategy* », *Journal de Physique IV*, 136 (2006), 25-38.
- [11] P. LE BESCOP, C. SOLET, « *External sulphate attack by ground waters. Experimental study on CEM I cement pastes* ». *Revue européenne de génie civil*, vol. 10, n° 9, p. 1127-1146, 2006.
- [12] H. PEYCELON, C. BLANC, C. MAZAIN, « *Long-term behaviour of concrete: influence of temperature and cement binders on the degradation (decalcification/hydrolysis) in saturated conditions* ». *Revue européenne de génie civil*, vol. 10, n° 9, p. 1107-1125, 2006.
- [13] F. ADENOT, « *Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment* ». Thèse de l'université d'Orléans, France, 239 p., 1992.
- [14] S. BÉJAOU, B. BARY, S. NITSCHKE, D. CHAUDANSON, C. BLANC, « *Experimental and modelling studies of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes* ». *Revue européenne de génie civil*, vol. 10, n° 9, p. 1073-1106, 2006.

Céline CAU dit COUMES, Fabien FRIZON,
*Département d'études du traitement
et du conditionnement des déchets*
Nicolas MOULIN et Guillaume RANC,
Département de technologie du cycle
Pascal BOUNIOL, Christophe GALLÉ,
Département de physico-chimie

Les bitumes

Le bitumage est utilisé pour l'enrobage de boues de coprécipitation issues, soit des traitements d'insolubilisation d'effluents, soit des concentrats d'évaporation provenant du traitement chimique du combustible usé.

Le procédé de coprécipitation consiste à ajouter des réactifs dans les effluents afin de former différents sels fortement insolubles. Les radionucléides sont entraînés dans les phases solides selon différents mécanismes ce qui assure la décontamination de l'effluent jusqu'aux normes de rejet (fig. 84).

Les traitements de coprécipitation peuvent varier selon la station de traitement considérée. Les boues de coprécipitation produites actuellement en France contiennent principalement du sulfate de baryum, du ferrocyanure de nickel et de potassium, ainsi que différents hydroxydes dont de l'hydroxyde de fer. Ces boues contiennent également des teneurs variables en sels solubles dont du sulfate de sodium et du nitrate de sodium principalement.

Ces boues humides peuvent ensuite être cimentées (voir p. 71) ou bitumées. Bien que le bitumage soit en passe d'être remplacé par la cimentation, la quantité de fûts de bitumes déjà produits en France et dans le monde justifie qu'un chapitre de cette monographie y soit consacré.

La fabrication des colis de bitumes

Le procédé d'enrobage consiste à mélanger à chaud des déchets sous forme de boues à du bitume dans une extrudeuse (fig. 85). Le mélange obtenu est déshydraté et coulé dans un fût acier (d'environ 220 L) où il se refroidit. L'extrusion à chaud assure à la fois la déshydratation des boues, la dispersion homogène du déchet et l'immobilisation des radionucléides au sein de la matrice bitume. Le taux d'incorporation massique des déchets dans le bitume est de l'ordre de 40 %. D'un point de vue chimique, les déchets enrobés sont majoritairement composés de sels insolubles dans l'eau (sulfate de

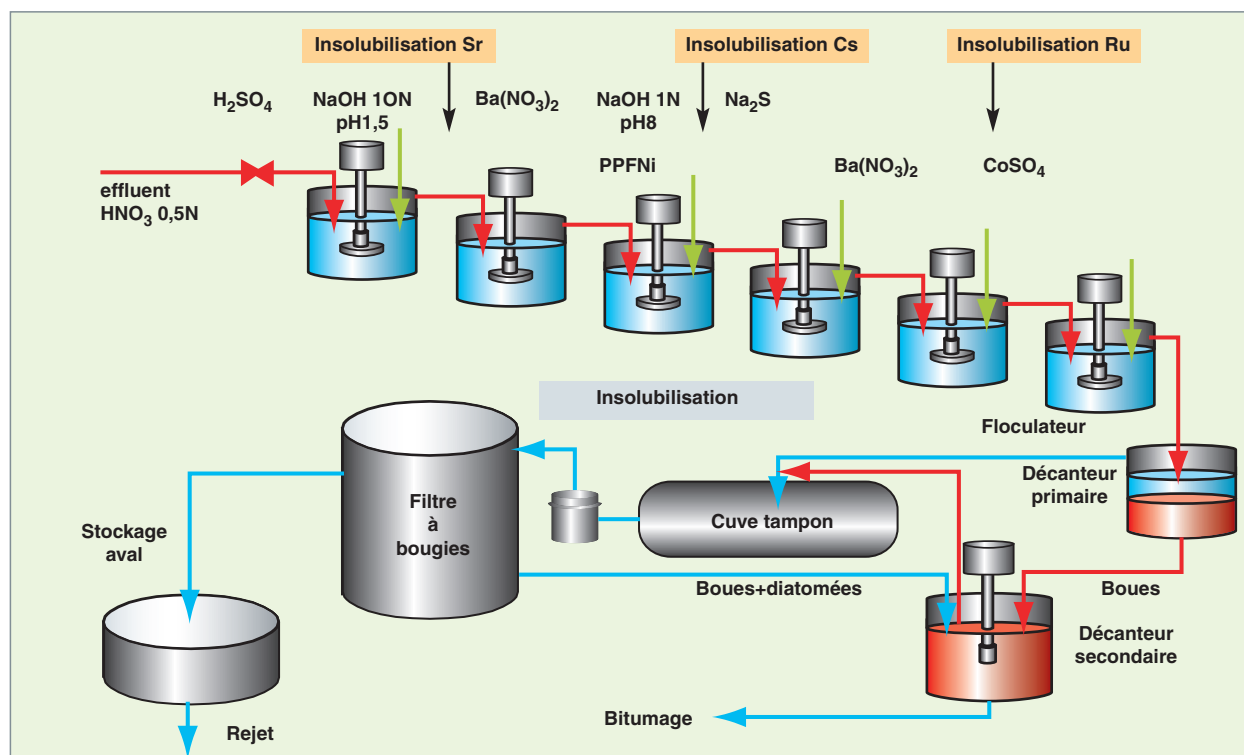


Fig. 84. Schéma de principe de la décontamination des effluents liquides par coprécipitation mise en œuvre dans l'atelier STE3 de La Hague.

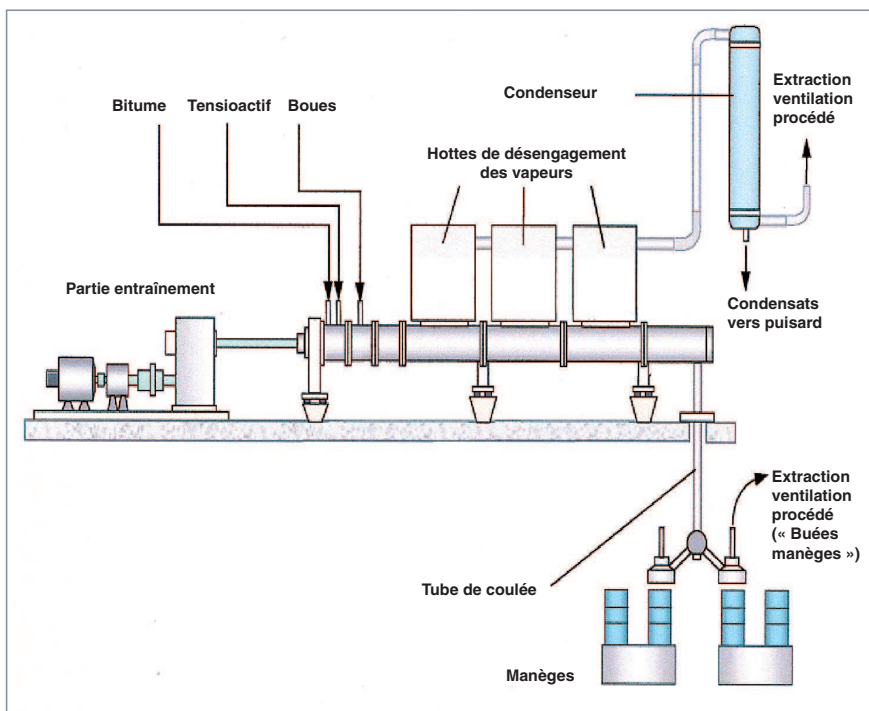


Fig. 85. Schéma du procédé industrialisé d'enrobage par le bitume dans une extrudeuse.

baryum, ferrocyanures, sulfure de cobalt) et de sels solubles (nitrate de sodium, sulfate de sodium). Le bitume utilisé dans le procédé français provient de la distillation directe de pétroles bruts. C'est un bitume relativement mou (70/100 en pénétrabilité normalisée) qui permet une mise en œuvre du procédé d'enrobage à des températures modérées comprises entre 130 et 180 °C dans l'extrudeuse, ce qui réduit les risques d'incendie.

Les colis ainsi produits sont de faible ou moyenne activité et à vie longue.

Une fois refroidis, les colis sont entreposés sur les sites de production et suivis périodiquement dans l'attente de leur transfert vers leur site de stockage définitif. La majeure partie des 70 000 colis de bitume produit depuis les années 60 en France l'a été sur le site de Marcoule. Quelques milliers de colis anciens ont dû y être reconditionnés suite à la corrosion des fûts ou au débordement des enrobés par gonflement radiolytique.

Les études de R&D dans lesquelles est impliqué le CEA concernent d'abord la maîtrise du comportement thermique à court terme, c'est-à-dire dans les heures suivant la coulée en raison du risque d'incendie (incidents de 1991 à Saclay et de 1997 à Tokai Mura).

Maîtrise du risque d'incendie lors de la fabrication des colis

Les enrobés sortent de l'extrudeuse à une température proche de 130 °C dans le procédé français. Les colis ayant une inertie thermique importante, ils restent plusieurs heures à des températures élevées (>100 °C). À ce niveau de température, le risque est de voir se développer des réactions exothermiques au sein de l'enrobé, suite au déclenchement de réactions d'oxydoréduction thermoactivées, et ainsi d'assister à des augmentations de température, pouvant provoquer jusqu'à une inflammation du bitume si la température dépasse 250 °C.

La maîtrise de ces phénomènes s'effectue principalement en amont, où l'on vérifie par des mesures calorimétriques la réactivité potentielle de l'enrobé avant le bitumage. Cette réactivité peut provenir de réactions chimiques entre les déchets et le bitume ou entre les déchets eux-mêmes.

Des criblages d'espèces potentiellement réactives ont été effectués par calorimétrie. Ces études systématiques contribuent à la sûreté du procédé industriel en identifiant ces espèces potentiellement réactives. Par exemple, le mélange NaNO_3 /sulfure de cobalt a été identifié comme réactif aux températures d'enrobage : un enrobé bitume contenant ce

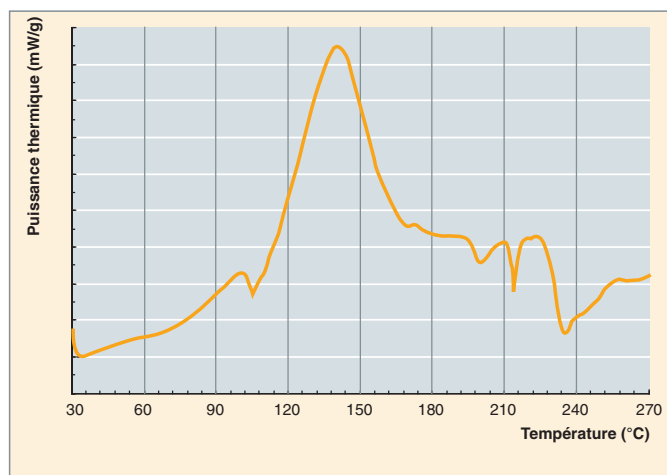


Fig. 86. Thermogramme dynamique 30-270 °C à 0,1 °C/min d'un enrobé bitume modèle contenant 50% en masse du mélange NaNO_3 /sulfure de cobalt.

mélange a été synthétisé au laboratoire et une micro-calorimétrie réalisée (fig. 86), un pic exothermique apparaît entre 100 et 170 °C.

La limite en dessous de laquelle le bitumage est possible peut-être évaluée d'après le retour d'expérience pour les installations anciennes traitant des flux de déchets dont la composition varie peu. Cette limite peut également être déterminée en simulant le refroidissement du colis. Dans ce dernier cas, les données expérimentales issues de la microcalorimétrie servent de données d'entrée principales au modèle de refroidissement par conduction thermique (figure 87), qui intègre également de manière conservative des paramètres représentatifs des conditions industrielles d'extrusion (nombre de coulées, niveaux et délais de remplissage...), tout comme des paramètres physico-thermiques des matériaux utilisés.

Dans le cas d'une cinétique d'évacuation de la chaleur lente devant le temps caractéristique d'activation des réactions exothermiques, la limite prédite en terme de réactivité thermique admissible est de l'ordre de quelques dizaines de joules par gramme d'enrobé. Cette limite est très comparable à celle issue du retour d'expérience.

Une fois le colis de bitume fabriqué, il reste à s'assurer de son bon comportement à long terme. Les deux phénomènes à prendre en compte sont la **radiolyse*** due à l'auto-irradiation du colis, et la **lixiviation*** induite par un éventuel contact du colis avec de l'eau.

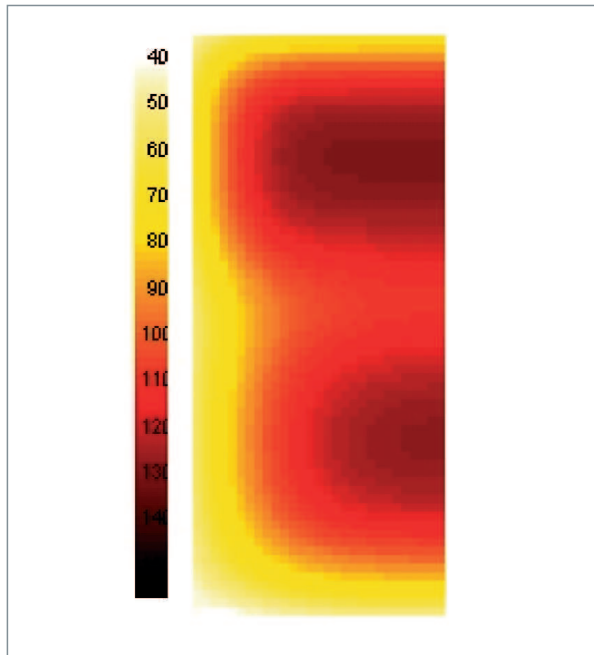


Fig. 87. Cartographie de température au sein d'un colis 15 h après le début de la première demi-coulée (une coulée en deux passes limite l'échauffement sans modifier sensiblement les cadences industrielles).

Évolution des colis de bitume sous auto-irradiation

Le bitume est un continuum de composés organiques, de masses molaires variant entre 400 et 4 000 g/mol, majoritairement insaturés et polycycliques. Cette composition organique confère au bitume la propriété d'émettre des gaz de radiolyse, très majoritairement de l'hydrogène, sous l'effet de l'auto-irradiation. Ces gaz sont issus de la rupture des liaisons C-H disponibles.

Selon l'activité incorporée, un fût fabriqué à la production entre 1 et 10 L de gaz de radiolyse par an. Le terme source gaz devient inférieur au litre après un millier d'années, suite à la décroissance d'activité. Sur un millier d'années, le volume de gaz cumulé est de l'ordre d'un mètre cube par fût.

Les gaz produits dans tout le volume de l'enrobé se solubilisent d'abord dans la matrice jusqu'à saturation (environ 1 % en volume). Au-delà, l'hydrogène forme des bulles de gaz, dont la croissance peut conduire à un gonflement de l'enrobé (fig. 88). Certains colis ont montré une vitesse de gonflement de l'ordre du centimètre par an.

L'évolution du gonflement peut, dans certains cas (exemple de colis fabriqués sans aucun vide apical), provoquer un débordement de l'enrobé hors de son contenant, voire induire une mise en pression si le débordement est entravé (par un couvercle, par exemple). Ce gonflement ne remet pas en cause les propriétés confinantes du bitume par rapport à la radioactivité, mais nécessite une gestion appropriée du colis en phase d'entreposage et durant la période de réversibilité de la phase de stockage géologique.



Fig. 88. Coupe radiographique par rayons X d'un enrobé bitume de synthèse soumis à une irradiation externe gamma d'environ 1MGy à 25 °C. Initialement, l'enrobé occupait la moitié de l'éprouvette expérimentale.

Gestion du gonflement par limitation de l'activité et du taux de remplissage des fûts

En réalité, deux mécanismes d'évacuation des gaz produits limitent l'effet du gonflement. Le premier provient de la migration ascensionnelle des bulles de gaz, suite à la différence de densité avec l'enrobé. À 25 °C, les bulles migrantes sont typiquement centimétriques. Ce mécanisme est d'autant plus efficace que les bulles sont volumineuses (donc que le gonflement est important) et que la viscosité de l'enrobé est faible (donc que la température d'entreposage ou de stockage est

élevée). Le second mécanisme, la diffusion /perméation des gaz dissous, contribue à l'évacuation d'environ 1 L/an de gaz.

Ces mécanismes de production, d'accumulation et d'évacuation des gaz sont intégrés à une modélisation prédictive, implémentée dans le code JACOB2. Il est alors possible de déterminer l'évolution du gonflement (fig. 89), qui suit typiquement une courbe en cloche, avec un maximum atteint en quelques dizaines d'années après la production du fût de bitume. Le niveau maximum de gonflement dépendant principalement de l'activité intégrée et de la température d'entreposage des colis, le code JACOB2 est utilisé pour optimiser les paramètres de fabrication des colis bitume, de manière à éviter tout risque de débordement du fût. Cela conduit actuellement, sur les installations de bitumage, à des limitations en termes de taux de remplissage des fûts (75 %) et d'activité incorporable par fût.

Gestion du gonflement par piégeage de l'hydrogène de radiolyse

Une manière complémentaire de maîtriser le gonflement des enrobés consiste à ajouter un sel piègeur d'hydrogène aux déchets à bitumer, afin d'éliminer ce gaz de radiolyse. Cette stratégie est en cours de test pour le bitumage de déchets anciens. Le sel piègeur retenu est obtenu par précipitation de sulfure de cobalt en milieu aqueux. Ce produit présente l'avantage d'être déjà bien connu, puisque c'est un des réactifs utilisés pour la décontamination des effluents par coprecipitation du ruthénium avant bitumage.

L'effet de piégeage hydrogène du sulfure de cobalt a été mis en évidence, à la suite du suivi de fûts expérimentaux de forte activité produits au début des années 90 et présentant depuis un très faible gonflement. Des expériences d'irradiation

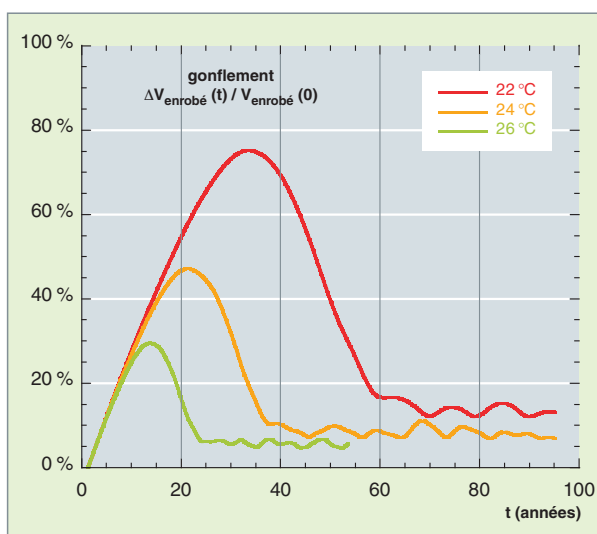


Fig 89. Variation avec la température de la cinétique de gonflement d'un enrobé bitume de référence. La température influence la viscosité de l'enrobé et impacte donc la capacité d'évacuer les gaz de radiolyse par migration ascensionnelle des bulles créées.

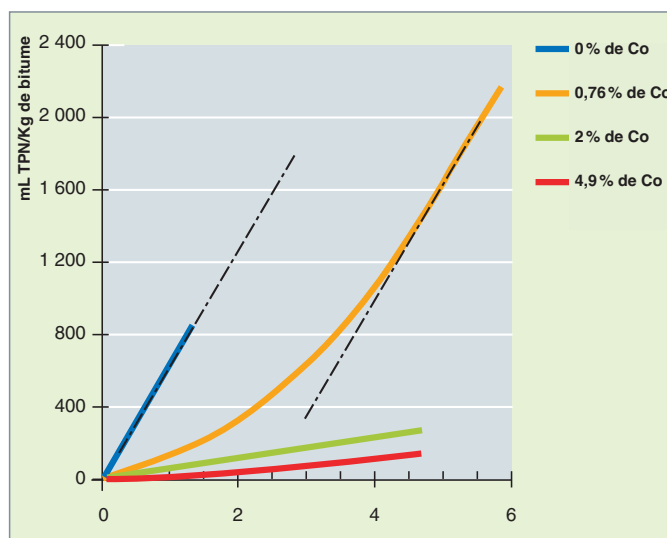
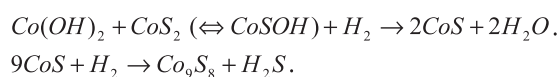


Fig. 90. Dégagement d'hydrogène de radiolyse d'enrobés inactifs irradiés par une source *gamma* (Co 60). Les enrobés contiennent 10 % massiques de sels avec des quantités variables de sulfure de cobalt et de sulfate de baryum. Le débit de dose moyen est de 400 Gy/h. [1].

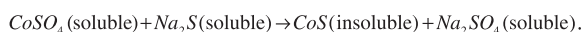
gamma externe d'enrobés bitume inactifs contenant du sulfure de cobalt ont également confirmé une forte réduction de la production d'hydrogène de radiolyse (fig. 90).

Des études ont été menées par le CEA [1,2] puis corroborées de manière indépendante par des laboratoires universitaires [3,4], afin de mieux appréhender et quantifier l'action du sulfure de cobalt vis-à-vis de l'hydrogène. Le sulfure de cobalt réagit chimiquement avec l'hydrogène et le transforme en eau de façon irréversible suivant une stoechiométrie voisine de 1/2 mole d'hydrogène par mole de cobalt. Les équations bilan de piégeage sont les suivantes :

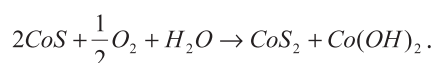


La production d'une phase partiellement cristallisée en Co_9S_8 ainsi qu'une phase amorphe de stoechiométrie voisine de CoS a été montrée par caractérisation du solide après piégeage.

La synthèse du piègeur est réalisée en deux étapes. Une étape de précipitation du produit insoluble CoS à partir de sulfate de cobalt et de sulfure de sodium :

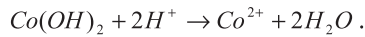


Puis une étape d'oxydation partielle par l'oxygène par simple brassage de la suspension à l'air :

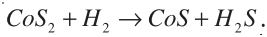


Le mécanisme de piégeage de ce mélange de bisulfure et d'hydroxyde de cobalt fait intervenir le gaz H_2S comme intermédiaire réactionnel. Il a, en effet, été montré expérimentale-

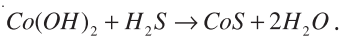
ment que le CoS_2 peut être isolé par dissolution sélective de l'hydroxyde de cobalt en milieu acide selon :



Le CoS_2 insoluble peut ainsi être isolé par lavage. Mis en contact avec de l'hydrogène en réacteur clos, ce produit piège peu l'hydrogène mais forme de façon importante de l'hydrogène sulfuré selon la réaction :



Dans le mélange piègeur, le gaz H_2S est alors piégé par l'hydroxyde de cobalt selon la réaction :



Ce mécanisme a été conforté expérimentalement en plaçant les deux phases CoS_2 et Co(OH)_2 séparément dans un même réacteur fermé (fig. 91). Il a été constaté que la quantité totale d'hydrogène piégé (mesurée par chute de pression dans le réacteur) est voisine de la quantité de soufre transférée à la phase hydroxyde de cobalt. L'excès de piégeage par rapport au soufre fixé par Co(OH)_2 peut s'expliquer par la formation du composé Co_9S_8 à partir du CoS issu du mécanisme précédent.

Afin de simuler la production d'hydrogène de radiolyse d'un enrobé et mesurer sa capacité de piégeage, un dispositif expérimental a été développé. Ce dispositif met en présence dans un réacteur fermé (fig. 92), l'enrobé avec des quantités d'hydrogène représentant plusieurs siècles de production par auto-radiolyse ce qui accélère le phénomène de piégeage et permet une mesure de la capacité de piégeage de l'enrobé en quelques mois. La consommation d'hydrogène est déduite de la chute de pression totale du gaz dans le réacteur.

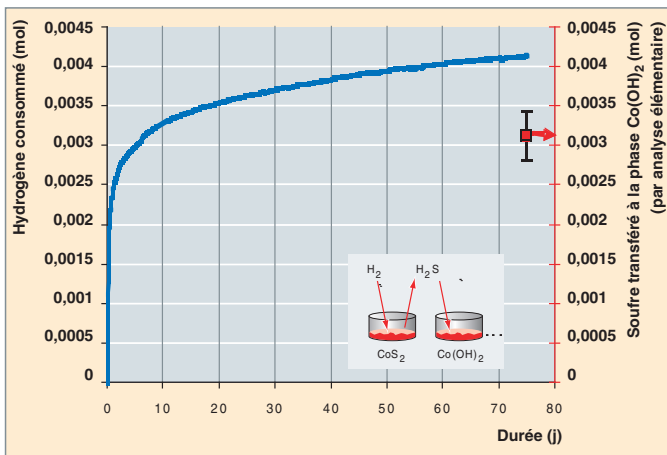


Fig. 91. Expérience de piégeage hydrogène réalisé sur deux phases séparées dans un même réacteur fermé : une phase CoS_2 (4 mmol) extraite du sel piègeur et une phase Co(OH)_2 (16 mmol) d'hydroxyde de cobalt commercial.

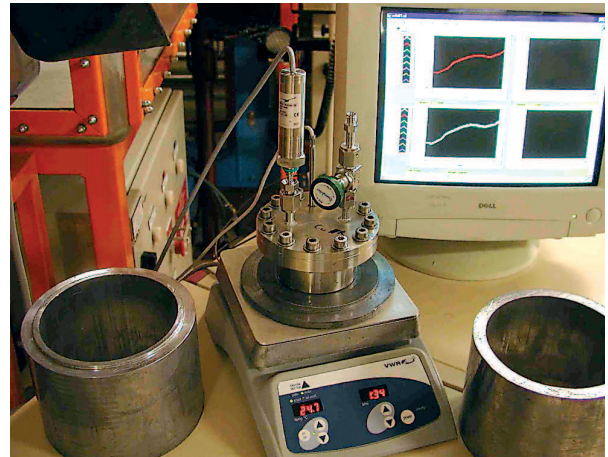


Fig. 92. Photographie du dispositif de mesure de la capacité de piégeage hydrogène d'enrobés bitume : réacteur fermé en acier inoxydable muni d'une vanne de remplissage et d'un capteur de pression gaz.

Cette capacité de piégeage ainsi mesurée peut être reliée à une durée de piégeage, à condition de connaître la production d'hydrogène de radiolyse dans le temps, hors effet de piégeage. Celle-ci, bien que dépendante du spectre des radioéléments présents dans le colis, est surtout proportionnelle aux doses cumulées et aux rendements de radiolyse *alpha*, *bêta*, *gamma*.

L'effet de piégeage d'un enrobé peut aussi être mis en évidence qualitativement en mesurant son dégagement d'hydrogène dans un réacteur fermé où le gaz s'accumule avant d'être analysé. En présence de piègeur d'hydrogène dans l'enrobé, celui-ci dégage des quantités de gaz très faibles par rapport au dégagement théorique calculé d'après son activité radiologique.

En comparaison de la gestion du gonflement par limitation de l'activité et du remplissage du colis, l'utilisation d'un piègeur d'hydrogène pourrait permettre d'augmenter sensiblement l'activité incorporée par colis, tout en garantissant un non-débordement pour une durée déterminée par la quantité de piègeur utilisée.

Altération des bitumes par l'eau [5,6]

Bien que le bitume pur soit très peu perméable à l'eau et aux espèces dissoutes, la présence initiale de sels favorise la reprise d'eau par diffusion et osmose. Au contact de l'eau à l'intérieur de l'enrobé, les sels les plus solubles se dissolvent localement. La formation de poches de solutions salines entraîne le développement de la porosité, qui facilite la rétro-diffusion des espèces dissoutes vers le lixiviat extérieur.

Les cinétiques de reprise d'eau et de relâchement des sels les plus solubles suivent des lois en racine carrée du temps,

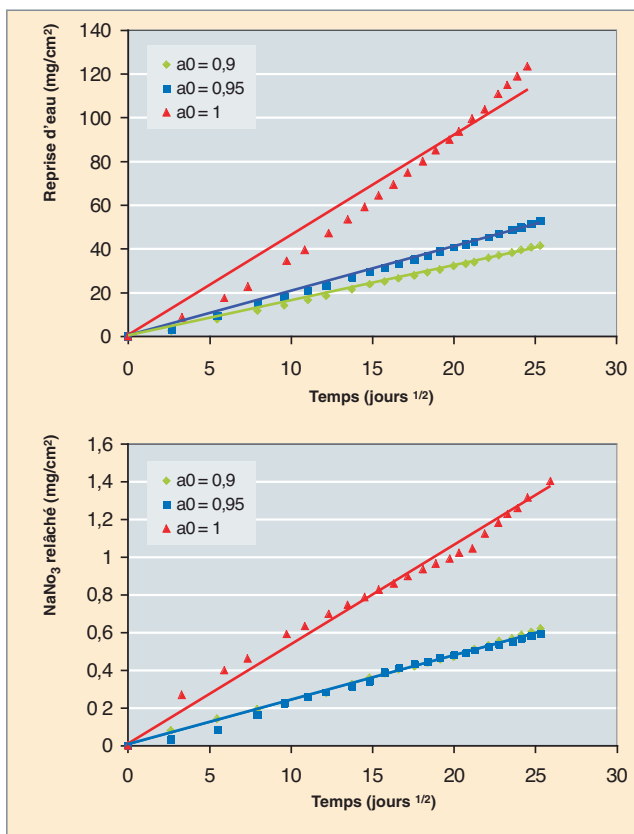


Fig. 93. Cinétiques expérimentales de lixiviation d'un enrobé bitume de synthèse (reprise d'eau et relâchement des sels traceurs) en fonction du temps et pour trois conditions d'activité (a_0) du lixiviat périodiquement renouvelé.

caractéristiques d'un mécanisme de diffusion. Ces cinétiques sont principalement contrôlées par les teneurs et solubilités des différentes espèces salines enrobées d'une part, et, par l'activité de la solution lixiviante, d'autre part (fig. 93).

À noter que, pour un temps d'altération donné, la reprise d'eau est environ 100 fois plus rapide que le relâchement des sels les plus solubles, ce qui est à relier aux valeurs des coefficients de diffusion effectifs déterminés expérimentalement par ailleurs, et qui sont de l'ordre de 10^{-13} m²/s pour l'eau et en moyenne de l'ordre de 10^{-15} m²/s pour des sels solubilisés. Cette différence a pour conséquence le gonflement de l'enrobé, lié à la maturation de la zone poreuse et à l'avancée du front de lixiviation (fig. 94). Ce dernier avance, quant à lui, à une vitesse de l'ordre du mm/an^{1/2}.

L'ensemble des données expérimentales obtenues pour des conditions aux limites très variées (lixiviation sous eau liquide renouvelée ou stagnante, eau pure ou représentative d'un milieu argileux ou cimentaire, altération par l'humidité de l'air) a été intégré dans le code opérationnel COLONBO, qui détermine par un couplage chimie-transport, et de manière majoritaire, les transferts de matière entre un enrobé en cours de lixiviation, son colis de stockage et la barrière ouvragée.

On notera, enfin, que ces études sont effectuées en prenant comme référence le relâchement de sels traceurs, de grande solubilité, comme le nitrate de sodium. Des essais sur enrobés actifs ont confirmé le caractère majorant de cette approche, puisqu'il a été montré que les cinétiques de relâchement des radionucléides sont inférieures de deux à quatre ordres de grandeur à celles des sels traceurs.

Globalement le bitume est une bonne matrice de confinement ; les vitesses de relâchement des radionucléides, contrôlées par la diffusion au sein de la matrice, sont lentes et largement compatibles avec les exigences de sûreté d'un stockage. Le retour d'expérience industriel tend à montrer que le risque incendie existe à la fabrication mais qu'il peut être maîtrisé dès lors que la réactivité chimique des boues est correctement analysée et prise en compte. De même, le gonflement peut être maîtrisé, en limitant l'activité des colis, en imposant un vide apical suffisant ou encore par l'ajout de sels de cobalt. Toutefois il s'agit d'une matrice organique (donc inflammable et sensible à la radiolyse), dont l'avenir de la production paraît limité. Ce conditionnement est progressivement remplacé par des liants hydrauliques, avec cimentation homogène ou blocage par mortier. Dans d'autres cas, la modification du système de gestion des effluents permet de concentrer ces flux pour qu'ils rejoignent les solutions de produits de fission qui seront vitrifiées.

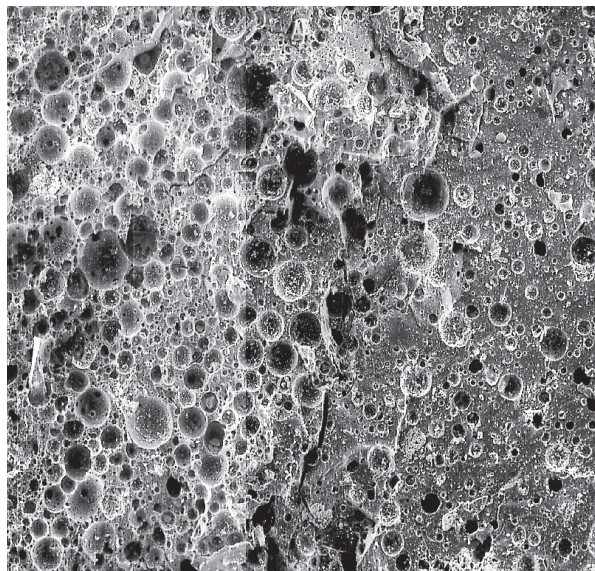


Fig. 94. Observation au microscope électronique à balayage « environnemental » d'une coupe transverse d'un enrobé bitume de synthèse, altéré un an en eau pure périodiquement renouvelée. Les cratères sombres, plus nombreux dans la partie supérieure de l'enrobé, mettent en évidence les poches de solution saline formées lors de la reprise d'eau. Les points blancs présents essentiellement dans la partie inférieure sont des sels secs, non atteints par l'eau à cette échéance.

► Références

- [1] C. RIGLET-MARTIAL, F. ADENOT, S. CAMARO and V. BLANC « *A New Chemical Process to Prevent the Swelling of the Radioactive Waste Packages in Organic Media* », Global (2005), Stukuba, Japan.
- [2] S. CAMARO, Q. RAGETLY, C. RIGLET-MARTIAL « *Composé piègeur de l'hydrogène, procédé de fabrication et utilisation* », Patent 2, 859,202 (2003)
- [3] C. LOUSSOT, « *Étude du phénomène d'inhibition par le sulfure de cobalt de la production de gaz de radiolyse lors de l'irradiation de molécules organiques modèles* ». Thèse de doctorat de l'université Lyon 1 (2006).
- [4] C. PICHON, « *Étude de l'inhibition de la production d' H₂ par radiolyse (problème des boues radioactives bitumées)* ». Thèse de doctorat de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (24 novembre 2006).
- [5] J. SERCOMBE, B. GWINNER, C. TIFFREAU, B. SIMONDI-TEISSEIRE, F. ADENOT, « *Modelling of bituminized radioactive waste leaching. Part I : Constitutive equations* ». Journal of Nuclear Materials 349 (2006) 96–106.
- [6] B. GWINNER, J. SERCOMBE, C. TIFFREAU, B. SIMONDI-TEISSEIRE, I. FELINES, F. ADENOT « *Modelling of bituminized radioactive waste leaching. Part II : Experimental validation* ». Journal of Nuclear Materials 349 (2006) 107–118.

**David CHARTIER, David LAMBERTIN, Aurélien LEDIEU,
et Christophe JOUSSOT-DUBIEN**
*Département d'études du traitement
et du conditionnement des déchets*

Le conditionnement des déchets de structure métalliques

À l'issue de la dissolution du combustible usé dans l'usine de traitement, il subsiste, d'une part la solution de dissolution qui contient les matières valorisables (U, Pu) avec les produits de fission et actinides mineurs, et d'autre part les résidus métalliques provenant du cisailage des **gainés*** constituant l'**assemblage*** combustible. Ces déchets de structure sont composés de tronçons de gaine en zircaloy (fig. 95) et de matériaux de structure (embouts, grilles et tubes guides) en acier inoxydable et alliage de nickel.

Malgré un rinçage poussé effectué en sortie du dissolvant, ces déchets de gaine contiennent des produits d'**activation*** radioactifs et une partie de la contamination reste incrustée dans la périphérie de la gaine. De ce fait, ces déchets contiennent une activité α et β trop importante pour être acceptés en stockage de surface.

Il s'agit donc de déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL), dits déchets « de type B ».

Entre 1990 et 1995 ces déchets ont été conditionnés dans du béton (fig. 96).

Le colis cimenté, d'une hauteur de 1,69 m et d'un diamètre de 1,06 m, a un volume d'environ 1,5 m³ et une masse de l'ordre de quatre tonnes (fig. 97).

Son activité moyenne est de 50 TBq $\beta\gamma$ et de 0,1 TBq α ce qui conduit à un débit de dose de l'ordre de 10 grays / heure au contact. À ce jour 1 517 colis de déchets de gaine et embouts cimentés sont entreposés à La Hague.



Fig. 95. Tronçons de gaine en zircaloy.

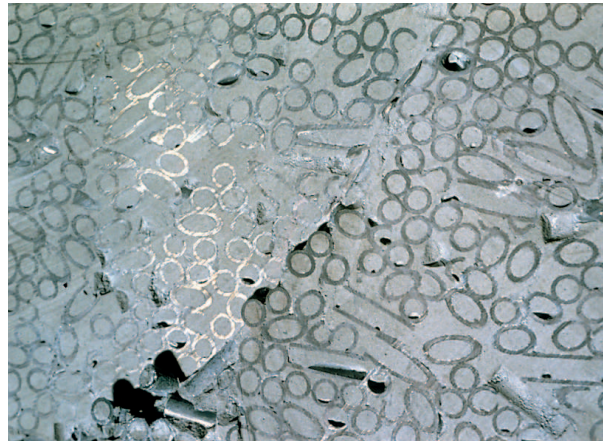


Fig. 96. Exemple de blocage mécanique de déchets de gaine par injection d'un liant hydraulique (Vue en coupe d'un colis).



Fig. 97. Fût de tronçons de gaine et embouts cimentés.

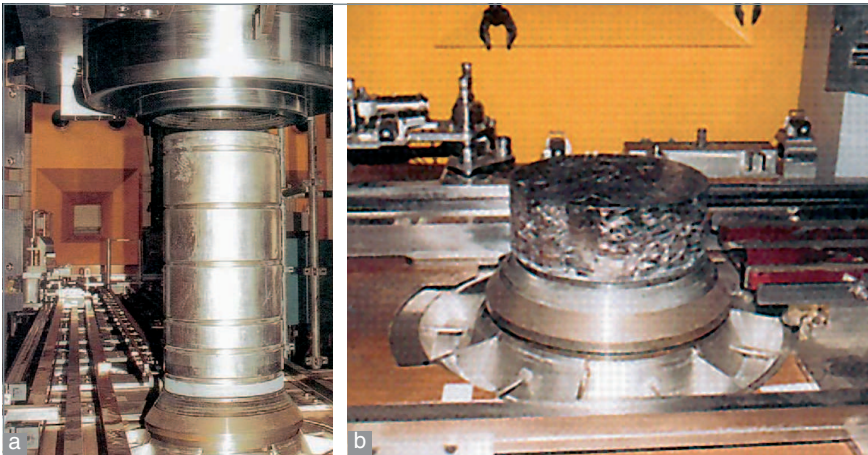


Fig. 98. a : Presse et étui avant compactage. b : Galette compactée.

Le procédé de compactage des gaines de combustible

À partir de l'an 2000 le procédé de cimentation a été remplacé par un procédé de compactage des tronçons de gaine permettant une réduction de volume d'environ un facteur 5 par rapport à la cimentation de ces déchets B susceptibles d'aller en stockage profond.

Les déchets de gaine sont introduits dans des étuis métalliques (fig. 98 a) puis compactés avec une presse permettant de densifier le déchet jusqu'à 65 % de la densité du métal ; les galettes ainsi constituées (fig. 98 b) sont empilées dans un conteneur en acier inoxydable.

L'Atelier de compactage de La Hague est équipé d'une presse de 2500 T (fig. 98). Il est dimensionné pour produire 2 400 colis par an.

Le colis standard de déchets compactés

Le colis ainsi constitué, dit « CSD-C³ », ne comporte aucun matériau de blocage. Chaque conteneur contient cinq à dix galettes (en moyenne sept) selon qu'il y a ou non des embouts dans le colis. Dans un souci de standardisation, ces conteneurs sont de même géométrie externe (D= 0,43 m, h = 1,3 m, Volume = 180 L) que le conteneur standard de déchets vitrifiés (CSD-V). La seule différence visible est que la fermeture par soudure se fait au niveau du haut du fût cylindrique et non de la virole supérieure (fig.99).

Ce colis, dont l'activité initiale est de l'ordre de quelques centaines de TBq $\beta\gamma$, contient également des émetteurs alpha.

3. Pour « Colis Standard de Déchets Compactés », la standardisation des colis destinés au stockage profond facilitant la manutention ultérieure.

Comme le colis cimenté c'est donc un déchet de moyenne activité à vie longue, (MA-VL, dit déchet B).

Il contient trois types de radionucléides :

- Des produits d'**activation*** liés aux impuretés de l'ensemble des matériaux de structures ;
- des produits de fission : environ 0,2 % des produits de fission contenus dans le combustible utilisé se retrouvent dans les gaines ;
- des actinides : environ 0,03 % des actinides contenus dans le combustible utilisé se retrouvent dans les gaines.

La totalité des produits d'activation des structures est répartie dans l'épaisseur du métal.

Les produits de fission et les actinides sont, soit inclus dans le métal des gaines (zircaloy), soit dans sa couche d'oxyde en surface (zircone) d'environ 100 μm d'épaisseur.

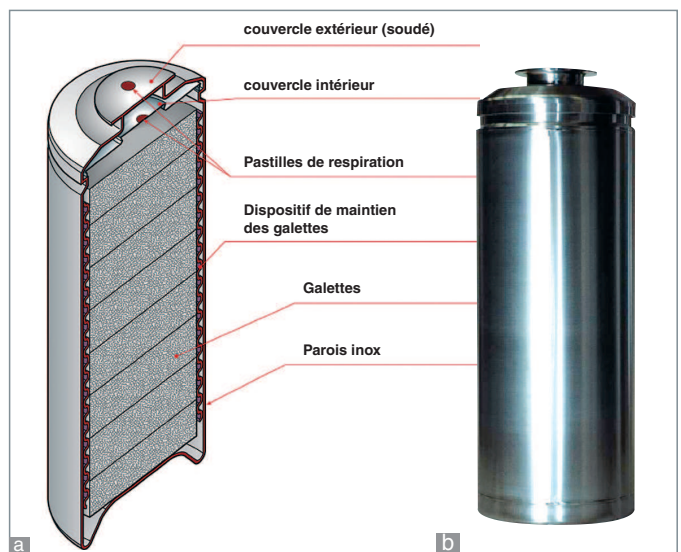


Fig. 99. a. Empilement des galettes dans leur conteneur ; b. Le Colis Standard de Déchets Compactés (CSD-C)

Le comportement à long terme des colis de déchets métalliques compactés

Les colis standard de déchets compactés sont des colis hétérogènes. Leurs performances potentielles de confinement des radionucléides sont liées à la durabilité des matériaux porteurs des radionucléides au sein du colis (métal, oxyde, hydrures...).

Pendant les premières décennies (jusqu'à 300 ans environ), le colis reste intègre.

Ultérieurement le relâchement des radionucléides est conditionné par leur localisation au sein du colis.

Dans une approche de sûreté, les radionucléides qui ne sont pas inclus au sein d'un matériau massif ou qui sont inclus dans un matériau dont l'altération n'est pas suffisamment comprise ou suffisamment lente, sont considérés comme **labiles*** c'est-à-dire susceptibles de passer immédiatement en solution lors de l'arrivée de l'eau au contact du colis. Leur relâchement ne dépend ainsi que de leur état physico-chimique et des conditions extérieures (nature et renouvellement de l'eau). Il en sera ainsi pour les radionucléides présents dans les fines et dépôts à la surface des gaines ou pour ceux contenus dans les déchets technologiques qui pourraient être éventuellement conditionnés avec les gaines compactées.

En revanche, le relâchement des radionucléides incorporés dans la masse de matériaux durables est tributaire de la dégradation de ces matériaux, qui jouent le rôle de matrice de confinement ; cette dégradation dépend elle-même de l'environnement extérieur.

Les mécanismes d'altération prépondérants sont la dissolution de la zirconie et la corrosion du Zircaloy (90 % en masse de l'assemblage est constitué aujourd'hui de gaines en Zircaloy 4) et de l'alliage base nickel.

Le modèle de relâchement des radionucléides proposé par le CEA est donc basé sur la localisation de l'inventaire radiologique avec, d'une part, une fraction considérée comme labile et, d'autre part, une fraction confinée dont le relâchement est contrôlé par l'altération du matériau jouant le rôle de matrice.

À ce jour, seuls le Zircaloy, l'acier inoxydable et l'alliage base nickel ont été considérés comme pouvant jouer un rôle de confinement, ce qui confère à ce modèle un caractère très majoritaire.

C'est ce modèle qu'a retenu l'ANDRA pour les analyses de sûreté du stockage géologique profond.

Le relâchement peut alors être calculé, radionucléide par radionucléide, en fonction de la localisation du radionucléide considéré et de la vitesse de corrosion du matériau confinant éventuellement ce radionucléide. Les durées typiques de confinement sont d'environ 10 000 ans pour le Zircaloy, 100 000 ans pour l'Inox et 1 000 ans pour l'alliage base nickel, avec toutefois pour ce dernier matériau la prise en compte d'une vitesse de corrosion vraisemblablement supérieure à la valeur réelle.

Les premières évaluations de performance et les études de sensibilité permettront d'évaluer s'il est nécessaire de compléter ce modèle par la prise en compte du confinement par d'autres matériaux présents dans le colis, notamment la zirconie, afin de le rendre plus réaliste et moins pénalisant.

Une recherche prospective sur la fusion des déchets de gainage

Dans les années 80 la fusion des déchets de gainage a été étudiée en vue d'une application aux déchets métalliques résultant du traitement des combustibles usés des réacteurs RNR [1, 2].

Les objectifs du traitement des gaines par fusion sont les suivants :

- réduire le volume au maximum en élaborant par fusion et tirage en continu un lingot massif ; le tableau 15 ci-après explicite les réductions de volume maximales accessibles ;
- décontaminer le lingot en transférant les émetteurs α , le Cs et le Sr vers un laitier (mélange d'oxydes et/ou de fluorures) facile à séparer du lingot et qui puisse être vitrifié ;
- élaborer un alliage dont la résistance à la corrosion soit la plus élevée possible ;

Tableau 15.

Réduction de volume maximale envisageable par fusion des déchets de gainage			
	Masse volumique apparente des tronçons de gaine	Masse volumique des lingots	Réduction de volume
Gaines RNR (Phénix)	1 500 kg/m ³	8 000 kg/m ³	5,3

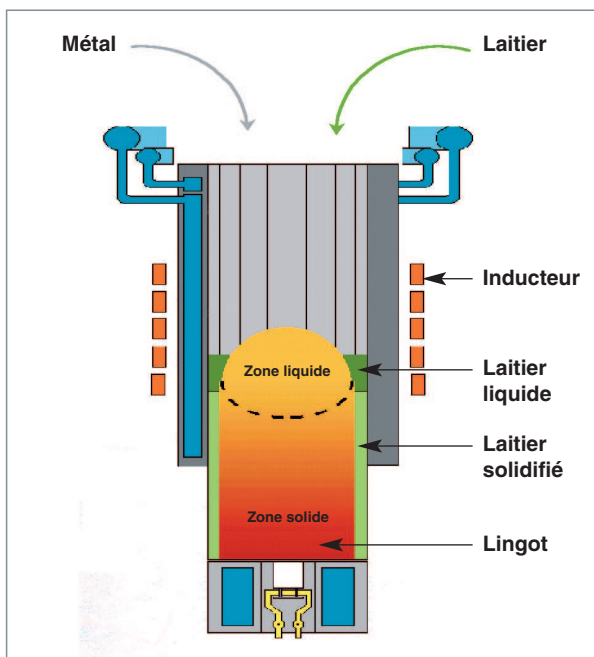


Fig. 100. Principe de la fusion du métal des gaines par induction en creuset froid.

- homogénéiser l'activité résiduelle dans tout le volume du lingot ;
- réduire au maximum la surface de déchet éventuellement exposée à la lixiviation.

Pour atteindre ces objectifs le CEA a développé un procédé de fusion par induction en creuset froid associé à un tirage en continu du lingot par le bas du creuset (figures 100 et 101). Le procédé est comparable à celui classiquement mis en œuvre dans l'industrie métallurgique pour purifier les métaux par fusion de zone.

La fusion du métal des gaines par induction en creuset froid permet de fondre sous atmosphère contrôlée sans limitation de température, sans corrosion du creuset, et, de plus, avec un fort brassage électro-magnétique du métal qui favorise le transfert des oxydes vers le laitier.

Le tirage en continu du lingot évite les problèmes générés par la coulée en lingotière : remélange métal-laitier, présence d'une retassure, difficultés de maintien de l'atmosphère contrôlée. Le laitier enrobe le lingot, il peut donc être séparé mécaniquement ou chimiquement. Le tirage en continu permet aussi de minimiser la masse de métal fondu dans le creuset (par exemple il n'y a que 20 kg de métal liquide pour un lingot de 250 kg).

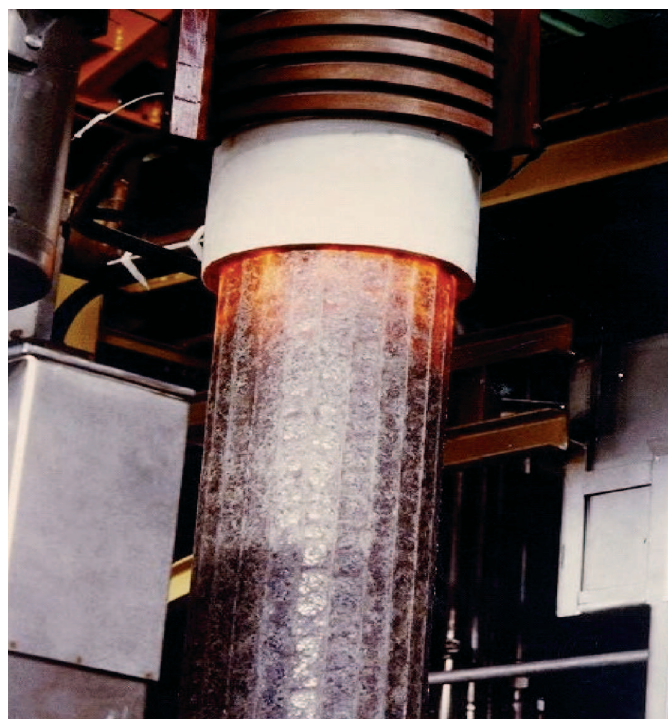


Fig. 101. Principe de la fusion du métal des gaines par induction en creuset froid.

La R&D sur la fusion des déchets de gainage a été menée selon quatre axes.

- Modélisation électromagnétique, hydraulique et thermique du four. Ce modèle a été utilisé pour définir les fours à l'échelle du laboratoire et à l'échelle technologique, ainsi que les générateurs haute fréquence associés.
- Développement du procédé et de la technologie à l'échelle 1 en inactif.

Un prototype inactif permettant de tirer des lingots de 200 mm de diamètre et de 1 m de longueur, équipé d'un traitement des gaz, a été réalisé et exploité.

Il a permis de vérifier la faisabilité technologique puisque 100 lingots ont été élaborés à partir de gaines en acier inoxydable simulant les déchets de gainage des RNR. La capacité de fusion est de l'ordre de 60 kg/h. Le laitier est un mélange de fluorures (CaF_2 (75 %) – MgF_2 (25 %)) ou d'oxydes (BaO (75 %) – B_2O_3 (25 %)), sa teneur varie de 0,3 à 3 % de la masse de métal.

Des essais préliminaires encourageants de vitrification spécifique de ces laitiers ont été effectués, la caractérisation complète n'a pas été effectuée en raison de l'arrêt du programme.

- Vérification de la sûreté du procédé

Pour évaluer le risque d'interaction entre l'eau et le métal fondu, des tests de mise en contact eau-métal fondu ont montré qu'à l'échelle de 4 kg de métal fondu aucune explosion ni ébullition violente n'est mise en évidence.

- Étude de la répartition des radioéléments dans les gaines de combustible RNR usé.

Pour évaluer la répartition des radioéléments dans le procédé, un appareillage de fusion a été construit autour d'un creuset froid de 60 mm de diamètre, placé dans une cellule blindée. Cet appareillage a permis de fondre 20 kg de gaines réelles et de tirer huit lingots d'environ 3,4 kg de gaines RNR.

Ces essais ont montré que :

- l'activité initiale des gaines se répartit entre les poussières récupérées dans le traitement des gaz, le flux de fusion et le lingot ;
- le facteur de décontamination du lingot atteint 2 000 pour les émetteurs α , et au moins 100 pour le Sr et Cs ;
- les produits d'activation restent bloqués dans le lingot ;
- le tritium reste en majorité bloqué dans le lingot ;
- la matrice métallique résultant de la fusion est compacte et homogène.

L'application de ce procédé aux déchets de gainage provenant des réacteurs à neutrons rapides du futur est prometteuse en raison de ses avantages : la réduction de volume par fusion est maximale, et les facteurs de décontamination en émetteurs α obtenus laissent penser qu'un éventuel déclassé du déchet n'est pas inatteignable.

► Références

- [1] P. BERTHIER, J.P. RUTY, C. LADIRAT, R. PICCINATO,
« Compactage par fusion haute température de déchets de gaines actives en creuset froid. Rapport final. Contrat CCE FI 2W-CT 90052 », (1993).
- [2] R. PICCINATO, J.P. RUTY, R. CARABALLO, N. JACQUET-FRANCILLON,
« Compactage par fusion haute température des déchets de gaines actives des creusets froids – Rapport final CCE – Contrat n° FI 1W 00 14 F », (1991).

Roger BoËN et Étienne VERNAZ,

*Département d'études du traitement
et du conditionnement des déchets*

Guy BRUNEL,

Communication et action pédagogique