



KfK 4800f
Februar 1992

Le conditionnement par cimentation des déchets liquides radioactifs

**P. Vejmelka, G. Rudolph, W. Kluger, R. Köster
traduit par C. Hector
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M K A R L S R U H E

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

KfK 4800f

Le conditionnement par cimentation
des déchets liquides radioactifs

P. Vejmelka, G. Rudolph, W. Kluger, R. Köster

traduit par Catherine Hector

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Résumé

La définition d'un procédé de conditionnement par cimentation des concentrats d'évaporateur de faible et moyenne activité issus du retraitement de combustibles nucléaires usés a requis de nombreux travaux de recherche destinés à optimiser la composition des produits et à caractériser les produits finals.

Les recherches entreprises en vue de déterminer un procédé de cimentation ont été axées sur les propriétés des mélanges de ciment et de déchets. Ces études ont notamment porté sur l'influence de la composition des mélanges sur la viscosité, le comportement à la sédimentation, la vitesse de prise et la chaleur d'hydratation. Les analyses effectuées sur différents types de ciments ont permis de constater qu'en raison des exigences liées à la mise en oeuvre du procédé de cimentation, les ciments Portland présentent la meilleure aptitude à la solidification des concentrats de déchets. Pour des compositions similaires, les mélanges à base de ciment Portland ont des degrés de viscosité moindres et une tendance à l'exsudation sensiblement plus faible par rapport aux mélanges à base de ciment de haut fourneau ou de ciment pouzzolanique. Le dégagement de chaleur accompagnant l'hydratation est par contre plus élevé, sans toutefois exercer d'influence négative sur le processus de cimentation.

Les études de caractérisation des produits finals ont porté sur la résistance mécanique, thermique et chimique. Pour certains cas particuliers, on a défini la quantité de radionucléides rejetés par les colis de déchets soumis à des charges mécaniques et thermiques définies. Les études relatives à l'interaction des produits à base de CDMA et des solutions aqueuses ont permis de déterminer le rejet de Cs/Sr, la résistance à la corrosion et la dispersion d'actinides. Le rejet de Cs/Sr a dans ce cas été défini en fonction du type de ciment, des adjuvants, de la teneur en sels, du temps de prise et de la taille de l'échantillon. La résistance à la corrosion par rapport à la solution Q a été mesurée sur des produits à base de ciments de compositions différentes. Le mécanisme de la corrosion a été étudié à partir d'échantillons de composition bien définie. Afin de déterminer la dispersion à long terme de radionucléides, et plus particulièrement d'actinides à vie longue, on a mesuré les concentrations à l'équilibre pour U, Np, Pu, et Am sur la base d'un modèle d'équilibre thermodynamique.

Kurzfassung

Die Konditionierung radioaktiver Abfallösungen durch Zementierung

Für die Zementierung der bei der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Kernbrennstoffen anfallenden wässrigen schwach- und mittelaktiven Verdampferkonzentrate wurden umfangreiche Arbeiten zur Optimierung der Produkte und zur Charakterisierung der Endprodukte durchgeführt.

Im Hinblick auf die Prozeßführung wurden die Eigenschaften der Abfall-Zementsuspensionen untersucht. Diese Untersuchungen beinhalten die Abhängigkeit von Viskosität, Absetzverhalten, Abbindegeschwindigkeit und Hydratationswärme von der Zusammensetzung der Mischungen. Es zeigte sich, daß von den untersuchten Zementarten aus prozeßtechnischen Anforderungen Portlandzemente am besten zur Verfestigung der Abfallkonzentrate geeignet sind. Mischungen mit Portlandzement zeigen bei vergleichbarer Zusammensetzung deutlich geringere Neigung zur Wasserabscheidung (Bluten) und geringere Viskositäten als Mischungen mit Hochofen- oder Traßzement. Dem gegenüber steht eine erhöhte Wärmeentwicklung bei der Hydratation, was den Zementierungsprozeß jedoch nicht negativ beeinflusst.

Zur Charakterisierung der Endprodukte wurden die mechanische, die thermische und die chemische Beständigkeit untersucht. Im Einzelnen wurde für definierte mechanische und thermische Lastfälle die Radionuklidfreisetzung aus den Abfallgebinden bestimmt. Bei den Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen MAWC-Produkten und wässrigen Lösungen wurde die Cs/Sr-Freisetzung, die Korrosionsbeständigkeit und die Aktinidenfreisetzung ermittelt. Die Cs/Sr-Freisetzung wurde dabei in Abhängigkeit von der Zementsorte, Zusätzen, Salzgehalt, Abbindezeit und Probengröße bestimmt. Die Korrosionsbeständigkeit gegenüber Q-Lösung wurde an unterschiedlich zusammengesetzten Zementprodukten untersucht. Mit Proben ausgewählter Zusammensetzung wurde der Korrosionsmechanismus bestimmt. Zur Ermittlung der langfristigen Radionuklidfreisetzung, insbesondere der langlebigen Aktinidenelemente, wurden auf der Basis eines thermodynamischen Gleichgewichtskonzepts die Gleichgewichtskonzentrationen für U, Np, Pu und Am bestimmt.

Summary

Conditioning of radioactive waste solutions by cementation

For the cementation of the low and intermediate level evaporator concentrates resulting from the reprocessing of spent fuel numerous experiments were performed to optimize the waste form composition and to characterize the final waste form.

Concerning the cementation process, properties of the waste/cement suspension were investigated. These investigations include the dependence of viscosity, bleeding, setting time and hydration heat from the waste cement slurry composition. The results indicate that from process requirements portland cements give the best mixtures for the cementation of the concentrates. For comparable compositions mixtures with portland cement have a lower tendency to bleed and a lower viscosity than mixtures with blast furnace slag cement or pozzolanic cement. In contrast to the better workability the output of hydration heat is higher but this has no negative effect on the cementation process.

For the characterization of the waste forms, the mechanical, thermal and chemical stability were determined. For special cases detailed investigations were performed to determine the activity release from waste packages under defined mechanical and thermal stresses.

The investigations of the interaction of the waste forms with aqueous solutions include the determination of the Cs/Sr release, the corrosion resistance and the release of actinides. The Cs/Sr release was determined in dependence of the cement type, additives, setting time and sample size. The corrosion resistance in Q brine was determined as a function of the sample composition. For the determination of the corrosion mechanism, samples with selected composition were used. In order to assess the long term activity release of the long lived actinides, the equilibrium concentrations of U, Np, Pu and Am were determined on the basis of a thermodynamical equilibrium concept.

Liste des abréviations

AIEA	Agence Internationale de l'Energie Atomique
ASTM	American Standard Testing Material
CDMA	Concentrat de déchets de moyenne activité
DWK	Deutsche Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoff (Société allemande chargée du retraitement du combustible nucléaire)
FA	Faible activité
GWd	Gigawatt jour
HOZ 35L-NW/HS	Ciment de haut fourneau, durcissement lent, faible dégagement de chaleur, haute teneur en sulfate (Hochofenzement, langsam erhärtend, hoch sulfatbeständig)
INE	Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (Institut des techniques de gestion nucléaire)
ISO	International Standardization Organization
KfK	Kernforschungszentrum Karlsruhe (Centre d'Etudes Nucléaires de Karlsruhe)
MA	Moyenne activité
MEB	Microscope électronique à balayage
PZ 35F	Ciment Portland artificiel, durcissement rapide (Portlandzement 35, frühfest)
PZ 45HS	Ciment Portland artificiel, haute teneur en sulfate (Portlandzement 45, hochsulfatbeständig)
t_{ML}	Tonne de métal lourd
TrZ 35	Ciment pouzzolanique (Traßzement 35)
WAK	Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (Centre de retraitement de Karlsruhe)
WAW	Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf (Centre de retraitement de Wackersdorf)

Table des matières	Page
1. Introduction	1
2. Conditionnement des déchets et caractérisation du produit dans le cadre du concept général de la gestion nucléaire	2
3. Description de la matrice à base de liant hydraulique	4
4. Origine et composition des concentrats d'évaporateur de déchets MA analysés	7
5. Propriétés des mélanges ciment-déchets	11
5.1 Viscosité	11
5.2 Comportement à la sédimentation	13
5.3 Variation volumique accompagnant la prise	15
5.4 Comportement à la prise	17
5.5 Chaleur d'hydratation	20
5.6 Influence de la compacité mécanique des mélanges ciment-déchets sur la qualité du produit final	23
5.7 Conclusions	24
6. Propriétés des produits à base de ciment-CDMA	25
6.1 Structure des produits à base de ciment-CDMA	25
6.1.1 Porosité	25
6.1.2 Constituants des phases	30
6.1.3 Conclusions	30
6.2 Propriétés mécaniques des produits à base de CDMA	33
6.2.1 Relation entre la résistance à la compression et le rapport E/C	33
6.2.2 Formation d'aérosols sous l'action d'une contrainte mécanique sous forme de choc	35
6.2.2.1 Relation entre la formation d'aérosols et la résistance à la compression des échantillons	35
6.2.2.2 Rejet d'aérosols issus des colis de déchets	39
6.3 Résistance thermique des produits à base de ciment-CDMA	42
6.3.1 Généralités	42
6.3.2 Etudes en laboratoire	42

6.3.3	Radionucléides libérés par des colis de déchets de 200l soumis à une charge thermique	43
6.4	Propriétés chimiques des produits à base de ciment-CDMA	46
6.4.1	Tenue au rayonnement	46
6.4.1.1	Formation de gaz de radiolyse lors d'une irradiation bêta/gamma	47
6.4.1.2	Formation de gaz de radiolyse lors d'une irradiation alpha	50
7.	Radionucléides libérés par les colis au contact de solutions aqueuses	51
7.1	Lixiviation du Césium et du Strontium	52
7.1.1	Influence des adjuvants minéraux	53
7.1.2	Influence du type de ciment	56
7.1.3	Influence de la teneur en sels du produit	58
7.1.4	Influence du temps de prise	59
7.1.5	Lixiviation de Cs/Sr en fonction de la température	59
7.1.6	Influence de la taille de l'échantillon	60
7.1.6.1	Etudes réalisées sur des échantillons inactifs	60
7.1.6.2	Etudes réalisées sur des échantillons réels	63
8.	Résistance à la corrosion des produits à base de ciment	67
8.1	Généralités	67
8.2	Méthodes d'analyses	69
8.3	Relation entre la résistance à la corrosion et la composition des produits à base de ciment	70
8.4	Définition des mécanismes de la corrosion	72
8.5	Modèles de calcul	77
9.	Description du rejet de radionucléides en fonction de l'interaction des produits à base de ciment et des solutions aqueuses	79
9.1	Etudes de la concentration à l'équilibre de Cs et de Sr	81
9.2	Etudes de la concentration à l'équilibre d'éléments d'actinides	83
10.	Résumé	88
11.	Références bibliographiques	92

1. Introduction

Les déchets radioactifs de faible et moyenne activité proviennent de toutes les étapes du cycle du combustible nucléaire et font l'objet d'un conditionnement en vue d'en assurer une gestion sûre. Les principaux producteurs de ces déchets sont les centrales nucléaires et les usines de retraitement de combustibles nucléaires irradiés. Ce sont les concentrats d'évaporateur de déchets FA/MA aqueux (FA = Faible Activité, MA = Moyenne Activité) issus du retraitement qui, par leur quantité et leur degré d'activité, constituent la fraction la plus importante des effluents.

Le conditionnement de ce type d'effluents consistant à mélanger ces derniers à du ciment pour former, par durcissement, un produit final solide, est un procédé éprouvé et largement utilisé dans le monde. La simplicité de mise en oeuvre, l'aptitude à être utilisé pour différents types d'effluents ainsi que le faible coût de la matrice d'enrobage constituent certains des avantages majeurs du procédé de cimentation. Toutefois, comparée au procédé d'enrobage dans le bitume, la cimentation ne permet de solidifier que de petites charges de déchets lorsqu'on procède à la solidification de concentrats d'évaporateur. En outre, des interactions chimiques peuvent éventuellement se produire entre le ciment et les différents déchets. Ainsi, les déchets liquides boriqués (principaux constituants des concentrats d'évaporateur provenant des réacteurs à eau sous pression) ou les résines échangeuses d'ions usées, par exemple, peuvent réagir avec la matrice de ciment de manière à empêcher la prise du ciment. Il est par conséquent plus difficile d'utiliser le procédé de cimentation pour solidifier ces types de déchets.

En République fédérale d'Allemagne, le conditionnement des déchets du centre de retraitement pilote de Karlsruhe (Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe WAK) s'effectue par solidification de ces déchets par du ciment (concentrats d'évaporateur de déchets FA/MA) ou par leur enrobage dans un mortier de ciment

(déchets solides) de façon à obtenir un produit final monolithique. Le projet de mise en service du centre de retraitement de Wackersdorf (Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf WAW) prévoyait également l'utilisation du procédé de cimentation pour solidifier des déchets liquides aqueux de faible et moyenne activité. Ce même procédé a par ailleurs été appliqué à une quantité relativement importante de déchets provenant de l'exploitation de centrales nucléaires.

Des études ont notamment été réalisées à l'Institut des techniques de gestion nucléaire INE (Institut für Nukleare Entsorgungstechnik) du Centre d'Etudes Nucléaires de Karlsruhe en vue de définir des formulations de ciment adaptées à la solidification des différents types d'effluents et de caractériser les produits finals. Les travaux de recherche ont porté essentiellement sur les déchets issus du retraitement, et, dans une moindre mesure, sur les déchets provenant de l'exploitation des centrales nucléaires /1/.

Le présent rapport est un résumé des travaux de l'INE concernant la cimentation des concentrats d'évaporateur de déchets FA/MA issus du retraitement. Certaines parties de cet exposé seront complétées par des références aux ouvrages cités dans la bibliographie.

2. Conditionnement des déchets et caractérisation du produit dans le cadre du concept général de la gestion nucléaire

La solidification des déchets est un procédé destiné à transformer les déchets bruts en produits solides, qui, confinés dans un conteneur (produit et conteneur formant le colis), présentent les caractéristiques de sûreté requises lors de la manipulation, du transport, de l'entreposage et du stockage définitif /2/.

Les propriétés du mélange à base de ciment telles que le comportement à la prise, la miscibilité et l'exsudation sont déterminantes pour la confection des produits à base de ciment.

Les colis de déchets destinés à être transportés sont soumis aux réglementations sur le transport des matières radioactives de l'AIEA (IAEA-Transport regulations) /3/, et, en République fédérale d'Allemagne, à la réglementation sur le transport routier de marchandises dangereuses (Gefahrgutverordnung Straße GGVS) /4/ et à la réglementation sur le transport ferroviaire de marchandises dangereuses (Gefahrgutverordnung Eisenbahn GGVE) /5/. Les conditions du stockage définitif des colis sont déterminées selon des critères de sûreté spécifiques à chaque site. La phase d'exploitation du site de stockage définitif dépend de plusieurs paramètres, notamment des charges mécaniques et thermiques provoquant la dispersion dans l'atmosphère de radionucléides libérés par les colis /6/.

La sûreté à long terme d'un site de stockage définitif, devant elle aussi être examinée dans les conditions particulières de chaque site, dépend largement du rejet, par l'intermédiaire des voies d'eau, de radionucléides s'échappant des colis. On s'appuie par conséquent sur des procédures bien définies, simulant un contact entre les déchets stockés et des solutions aqueuses /7/.

Compte tenu de ces données, il convient de procéder à la caractérisation des mélanges à base de ciment et des produits, en considérant les principaux paramètres indiqués ci-dessous :

Propriétés des pâtes pures de ciment

- Fluidité
- Comportement à la sédimentation
- Temps de prise
- Chaleur d'hydratation

Propriétés du produit solide

- Propriétés mécaniques : résistance à la compression, résistance en traction-flexion, module d'élasticité
- Résistance thermique

- Résistance chimique
- Tenue au rayonnement

3. Description de la matrice à base de liant hydraulique

Le ciment est un liant hydraulique, ce qui signifie qu'en mélangeant du ciment et de l'eau, il s'opère un durcissement au contact de l'air aussi bien que sous l'eau. Les ciments les plus couramment employés sont les ciments Portland fabriqués à partir de calcaire et de matières premières argileuses (argile, limon, marne) /8/. Les constituants de base sont tout d'abord finement broyés, puis homogénéisés avant de passer dans des fours rotatifs pour être agglomérés à une température de cuisson de 1400°C à 1500°C. Le clinker, semi-produit ainsi obtenu, est ensuite réduit en fine poudre dans un broyeur après addition d'un faible pourcentage de gypse et éventuellement d'autres constituants secondaires. Le ciment de haut fourneau, par exemple, est obtenu par addition d'un laitier de haut fourneau sélectionné. La pouzzolane, les cendres volantes et les fillers comptent également parmi les constituants secondaires. Les propriétés des ciments obtenus varient selon la nature du constituant secondaire et la quantité ajoutée au clinker. Les principaux constituants des ciments Portland disponibles dans le commerce sont indiqués dans le tableau 1.

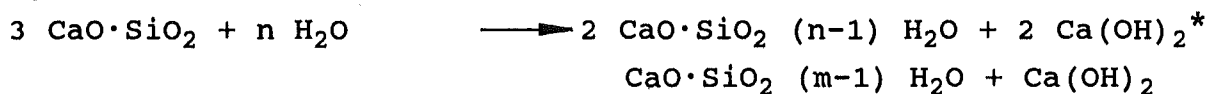
Tableau 1: Constituants minéralogiques du clinker de ciment Portland

Dénomination	Formule abrégée	Composition	% (poids)
Alite	C_3S	3 $CaO \cdot SiO_2$	30-60
Belite	C_2S	2 $CaO \cdot SiO_2$	15-37
Celite I	C_3A	3 $CaO \cdot Al_2O_3$	7-15
Celite II	C_4AF	4 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	8-10

En présence d'eau, les constituants du clinker produisent une réaction chimique accompagnée d'un dégagement de chaleur. Le processus de durcissement se compose de l'hydratation et de l'hydrolyse, l'hydratation intervenant essentiellement au début de la réaction ; les phénomènes ultérieurs peuvent être considérés comme étant des caractéristiques de l'hydrolyse. Ainsi, les principales réactions de chaque constituant minéralogique du clinker peuvent être formulées comme suit :

Constituants du clinker constituants du clinker hydraté

C₃S (Alite)



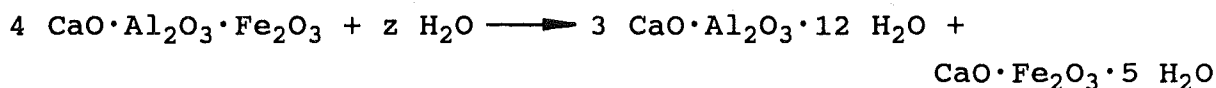
C₂S (Bélite)



C₃A (Celite I)



C₄AF (Celite II)



* Les produits d'hydratation des constituants alite et bélite ont des compositions variables. Ils constituent une phase de type tobermorite, pour laquelle le rapport CaO/SiO₂ varie entre 0,8 et 1,8 avec une moyenne de 1,5. L'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ est appelé portlandite.

La pâte fraîche à base de ciment et d'eau constitue ce que l'on appelle pâte de ciment. Le poids d'eau par rapport au poids de ciment est communément exprimé par le rapport eau/ciment (rapport E/C). Lors de la solidification, la pâte de ciment se rigidifie et se transforme en "pierre de ciment". La figure 1 représente le développement dans le temps de phases et de structures au cours de l'hydratation /9/.

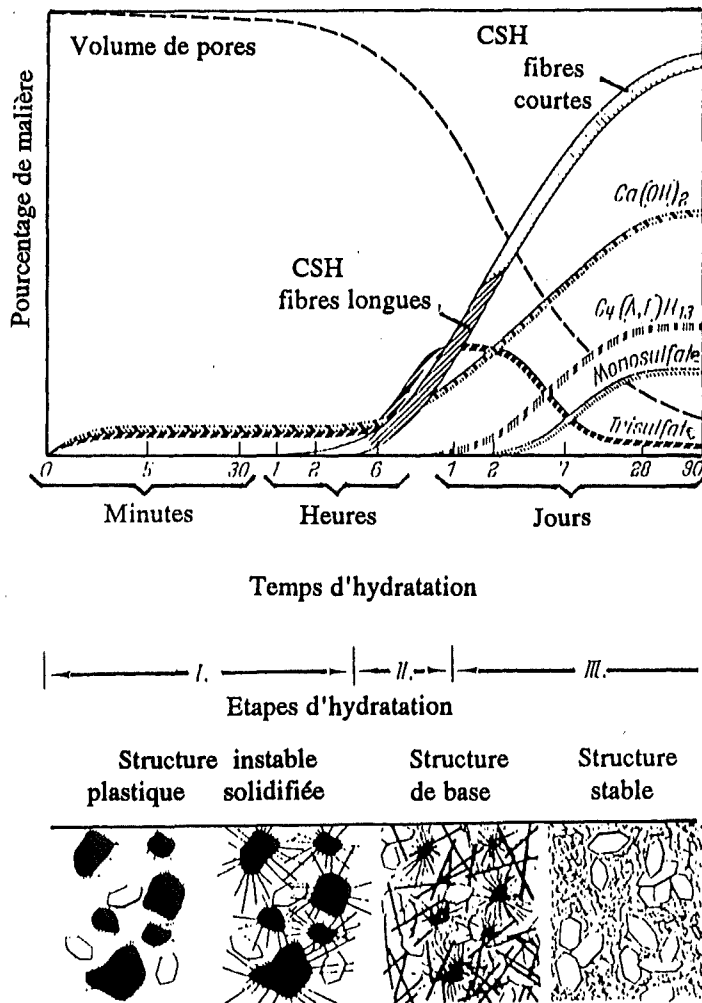


Fig. 1: Représentation schématique de la formation des phases d'hydrates et de l'organisation en structures au cours de l'hydratation du ciment.

CSH = Silicate de calcium hydraté

$C_4(A,F)H_{13}$ = Ferro-aluminate tétracalcique hydraté

Selon le modèle de Powers, la pâte pure est une substance à structure poreuse /10/. La partie granulaire d'un gel de silicate de calcium hydraté colloïdal, très finement divisé, que T.C. Powers a désigné par gel de ciment, comprend une partie cristalline composée elle-même de grains nettement plus gros. Les pores sont remplis en partie par de l'air, en partie par de l'eau. Immédiatement après la prise, le volume des pores est occupé en totalité par de l'eau. Celle-ci peut s'éliminer par-

tiellement par dessiccation. La porosité du gel de ciment varie selon le rapport eau/ciment et le degré d'hydratation.

Selon T.C. Powers, le système des pores se compose de pores occlus dans le gel et de pores sous forme de capillaires. Les premiers, situés entre les particules du gel de ciment, ont des dimensions pratiquement équivalentes à celles des granules de gel, à savoir 2 à 3 nm. Les pores sous forme de gel occupent ainsi environ 20 à 30% du volume de la pâte pure de ciment. La perméabilité de la pâte pure dépend cependant des pores capillaires sensiblement plus gros. Ils atteignent des dimensions comprises entre 1 et 10 μm et occupent 0 à 40% du volume de la pâte pure. Les dimensions des pores capillaires diminuent à mesure que le rapport eau/ciment décroît. Les liaisons entre les pores constituent, tout comme les dimensions, un paramètre essentiel dont dépend la perméabilité. Outre les pores sous forme de gel et les pores capillaires, il existe des bulles d'air dont les dimensions sont comprises entre 0,01 et 2 mm. Elles occupent environ 1 à 5% du volume du ciment.

La relation entre la perméabilité à l'eau et le rapport eau/ciment (E/C) est mise en évidence sur la figure 2.

L'hydratation complète du clinker de ciment se produit lorsque le rapport E/C est égal à 0,25. Cependant, pour des raisons liées à la mise en oeuvre (p. ex. lorsque l'on cherche à obtenir une viscosité suffisamment faible), on emploie le plus souvent un rapport d'env. 0,4. Par conséquent, même en cas d'hydratation complète, la pâte pure renferme encore une certaine quantité d'eau libre remplissant les pores capillaires.

4. Origine et composition des concentrats d'évaporateur de déchets MA analysés

Les concentrats d'évaporateur de déchets MA proviennent de l'évaporation des déchets de procédé et des déchets de décontamination issus du retraitement. Des analyses chimiques et radiochimiques des eaux de déchets MA provenant du centre WAK ont

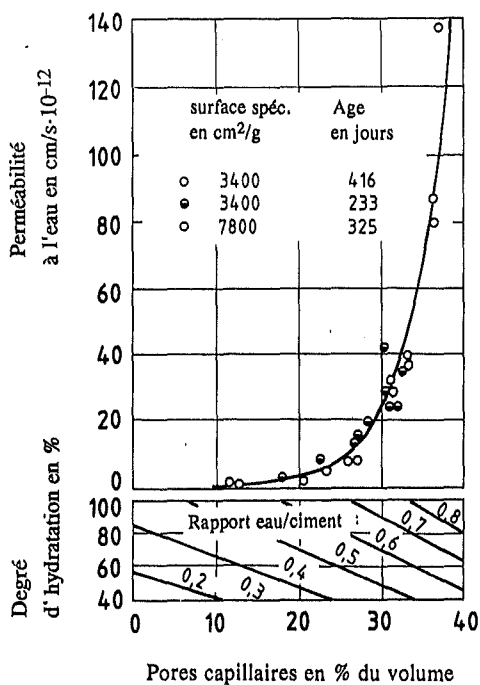


Fig. 2: Perméabilité de la pâte pure de ciment à l'eau en fonction de la porosité capillaire et du rapport eau/ciment /9/

été effectuées afin de formuler la composition d'une solution simulée de concentrats de déchets MA, utilisée pour réaliser la plupart des études en laboratoire. Les résultats d'un certain nombre d'analyses ont permis de déterminer les compositions présentées dans les tableaux 2 et 3.

Les analyses révèlent d'une part que les produits comportant les activités les plus hautes sont essentiellement le ¹³⁷Cs/^{137m}Ba (env. 30%), le ¹⁰⁶Ru/¹⁰⁶Rh (env. 24%) et le ⁹⁰Sr/⁹⁰Y (env. 20%), d'autre part que le sel inactif est principalement constitué de NaNO₃ (>90%). La composition de la solution simulée du concentrat de déchets Ma (appelé CDMA dans le présent rapport), déterminée à partir des résultats des études, est détaillée dans le tableau 4.

Les documents de la DWK relatifs aux projets d'exploitation indiquent que le concentrat de déchets MA présente une activité bêta spécifique de 1,7 E10 Bq/l. Le temps de refroidissement des éléments de combustibles retraités ayant subi un enrichis-

sement initial de 3,5% d' ^{235}U et une combustion établie dans ces documents à environ 35 GwD/t_{ML}, est de 7 ans.

Les propriétés des mélanges ciment-déchets FA/MA ainsi que celles des produits finals dépendent essentiellement de la composition chimique des concentrats de déchets et non de la radioactivité ; il n'est par conséquent pas nécessaire d'effectuer la totalité des analyses avec des déchets réels. En effet, de nombreux essais peuvent être réalisés en laboratoire au moyen de simulations inactives lorsque la composition chi-

Tableau 2: Composition radiochimique du concentrat d'évaporateur de déchets MA issu du retraitement d'éléments de combustible des REL (WAK)
(durée d'entreposage:5 ans ; combustion:36 GwD/t)

Radionucléides	Activité (%)
^{241}Am	0,04
$^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr}$	11,00
^{244}Cm	0,06
^{60}Co	0,06
^{134}Cs	6,40
$^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$	29,00
^{154}Eu	0,20
^{155}Eu	0,90
^{238}Pu	0,10
^{239}Pu	0,02
^{240}Pu	0,02
^{241}Pu	3,90
$^{106}\text{Ru}/^{106}\text{Rh}$	24,00
$^{125}\text{Sb}/^{125}\text{Te}$	5,00
Uranium	<<0,01
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	19,20
^{95}Zr	<0,02
^{95}Nb	<0,02

Tableau 3: Composition chimique du concentrat d'évaporateur de déchets MA (concentrations d'éléments en g/100g de matière solide)

Elément	Concentration (g/100g)
Al	0,075
Ca	0,50
Cr	0,025
Cu	0,05
Fe	0,125
K	0,025
Mg	0,25
Mn	0,025
Mo	0,125
Na	24,50
Ni	0,025
Zn	0,05

Tableau 4: Composition de la simulation de CDMA

Composants	Concentration (g/l)
NaNO ₃	300,00
Al(NO ₃) ₃	1,82
Ca(NO ₃) ₂	6,11
Cr(NO ₃) ₃	0,36
Cu(NO ₃) ₂	0,42
Fe(NO ₃) ₃	1,65
Mg(NO ₃) ₂	4,58
Mn(NO ₃) ₂	0,28
Ni(NO ₃) ₂	0,25
Na ₂ MoO ₄	0,82
ZrO(NO ₃) ₂	0,20
NaF	1,00
Na ₂ HPO ₄	5,00
Oxalate de sodium	5,00
Tartrate de sodium	5,00
EDTA	1,00
Citrate de sodium	5,00

Tableau 4 (suite)

Composants	Concentration (g/l)
TBP	0,2
DBP	0,2
Kérosène	0,02

mique des concentrats de déchets est suffisamment connue, ce qui réduit considérablement le nombre de manipulations. Le comportement des différents radionucléides peut être étudié à partir de simulations comportant des traceurs. Au terme de ces études, des expériences ciblées seront réalisées avec des déchets réels afin de vérifier l'applicabilité des analyses effectuées sur des compositions simulées.

5. Propriétés des mélanges ciment-déchets

5.1. Viscosité

L'homogénéité du produit dépend largement de la viscosité du mélange à base de ciment et de déchets liquides. Dans les mélanges exempts d'adjuvants, la viscosité est uniquement fonction du rapport E/C. L'utilisation d'adjuvants permet d'augmenter ou de diminuer la viscosité lorsque le rapport E/C est constant. Dans l'industrie du bâtiment, on utilise par exemple des fluidifiants qui, ajoutés au béton, lui confèrent, pour un faible rapport E/C, des degrés de viscosité suffisamment faibles pour obtenir une miscibilité satisfaisante. L'effet contraire (épaississement) est obtenu en ajoutant des bentonites ; ce procédé est par exemple utilisé dans l'industrie pétrolière (cimentation de trous de forage).

Les travaux présentés dans ce rapport ont également porté sur l'influence de la composition de la pâte pure sur la viscosité, paramètre essentiel à prendre en compte lors de la cimentation des concentrats d'évaporateur. Les analyses ont permis de mesurer, en fonction du rapport E/C, la viscosité de mélan-

ges à base de ciments de types différents, certains additionnés, d'autres exempts d'adjuvants. Les essais ont été effectués avec deux adjuvants, à savoir un fluidifiant commercial des usines de ciment Portland de Heidelberg (RFA) et de la bentonite naturelle (voir chap. 7.1.1). Il convient de noter à ce titre que les mélanges à base de ciment présentent un comportement thixotrope, c.-à-d. que la viscosité diminue sous l'influence d'une action mécanique. La viscosité a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre de Brookfield de modèle RVT doté d'une aiguille spéciale en té, que l'on déplace verticalement pendant l'opération. Les mesures ont été effectuées à plusieurs reprises au cours des 15 premières minutes suivant la préparation des mélanges de ciment, la pâte étant malaxée de temps à autre afin d'éviter la sédimentation. Les mélanges à base de solution simulée de CDMA ont été composés de manière à ce que la teneur en sels atteigne 10% du produit final, ce qui correspond à la méthode de conditionnement pratiquée au sein du KfK.

Les résultats de ces études se résument comme suit /11/:

- Pour les mélanges à base de ciments Portland, on observe, par rapport E/C constant, un accroissement de la viscosité à mesure que la mouture de la poudre de ciment est plus fine.
- Comme on pouvait le prévoir, l'addition du fluidifiant diminue considérablement le dosage en eau requis dans les mélanges exempts de sels.
- L'addition de la solution simulée de CDMA entraîne une réduction de la quantité d'eau requise pratiquement aussi importante que l'addition du fluidifiant, ce qui est dû à l'effet fluidifiant du NaNO_3 .
- Lorsqu'ils sont combinés, la solution simulée et le fluidifiant ont le même effet que chacun des composants pris isolément. Il n'est donc pas nécessaire, dans ces conditions,

d'ajouter un fluidifiant lors de la cimentation des déchets liquides analysés.

- L'addition de bentonite naturelle provoque, comme on pouvait s'y attendre, un épaissement de la pâte pure.

5.2. Comportement à la sédimentation (exsudation)

Un produit à base de ciment ne doit en aucun cas présenter d'excès d'eau à sa surface, ceci constitue un critère de qualité essentiel. La formation d'un film d'eau libéré par les pâtes pures est appelée exsudation. Un tel phénomène peut se produire dans des conditions bien définies et selon la composition et le type de ciment, lorsqu'on procède à la cimentation de déchets liquides. Des études ont été menées en laboratoire en vue de déterminer les tolérances admissibles dans la composition du produit permettant d'éviter toute perturbation pendant le durcissement /11/.

Le degré d'exsudation de mortiers de ciment est défini dans la norme américaine ASTM C 243-65 (1975). L'appareillage utilisé lors des essais est représenté sur la figure 3. La première étape consiste à remplir l'éprouvette de mortier et à recouvrir celui-ci de tétrachlorure de carbone. On place ensuite sur cette éprouvette un entonnoir surmonté d'une burette et l'on aspire, à l'aide d'une ballon en caoutchouc, le tétrachlorure de carbone jusqu'au point zéro indiqué sur la burette. L'eau rejetée par exsudation se déplace vers le haut; elle sera mesurée toutes les deux minutes durant les 30 premières minutes, puis toutes les 10 minutes jusqu'au terme de la réaction d'exsudation.

Cette expérience permet de mesurer, par rapport à la surface de l'échantillon ($45,6 \text{ cm}^2$), la vitesse d'exsudation intervenant au cours des 30 premières minutes, et de déterminer la quantité totale de matière liquide dégagée par rapport au volume de l'échantillon placé sous l'entonnoir (465 cm^3). Ces valeurs ont été mesurées pour différents types de ciments dont certains

étaient additionnés, d'autres exempts de bentonite calcique, les mélanges étant proches des conditions réelles. L'influence de la bentonite calcique a été étudiée en raison de son aptitude à réduire la quantité de Cs libérée par les produits. Cet effet sera traité plus explicitement au chapitre 7.1.1.

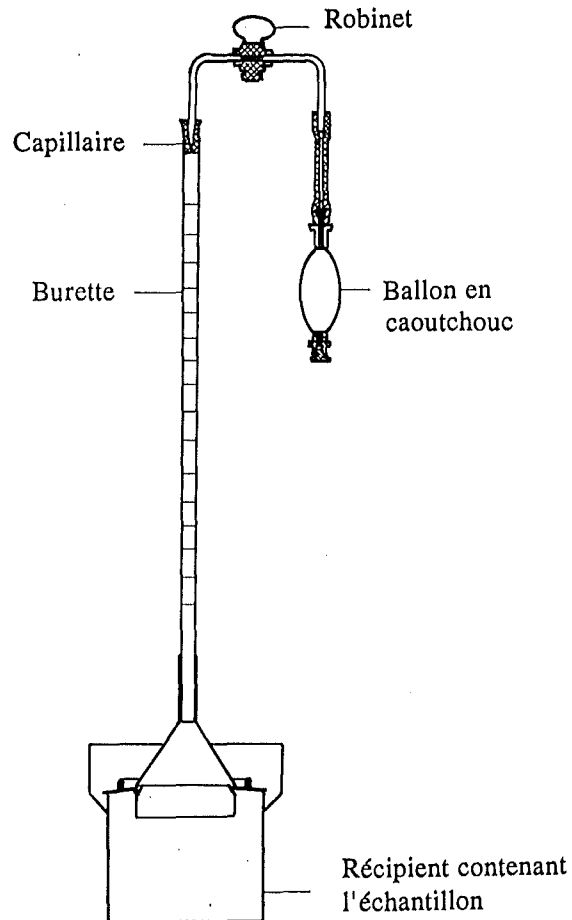


Fig. 3: Appareil de mesure, par déplacement du liquide, du phénomène d'exsudation se produisant sur des mortiers de ciment (ASTM C 243)

Les résultats observés se résument comme suit :

- Les ciments Portland, de quelque nature qu'ils soient, n'ont qu'une faible tendance à exsuder.

- Le ciment de haut fourneau et le ciment pouzzolanique présentent une forte tendance à exsuder
- La bentonite, additionnée au mortier de ciment, réduit la tendance à l'exsudation.

5.3. Variation du volume accompagnant la prise

Le volume des produits d'hydratation du ciment est inférieur à celui des produits de départ, ciment et eau ; il se produit donc un retrait de la pâte de ciment au cours de la prise. Le retrait est fonction d'une part de la teneur en eau, d'autre part des conditions de durcissement (conservation dans un environnement sec ou humide). La valeur de retrait mesurée sur la pâte de ciment atteint en général 0,2 à 0,3% du volume. Dans le cas des produits à base de ciment, le retrait pourrait générer des fissures, ce qui aurait des incidences négatives sur la résistance mécanique (résistance à la compression) et pourrait provoquer la dispersion de radionucléides lors de la lixiviation (augmentation de la surface). C'est la raison pour laquelle des analyses ont été effectuées sur des mortiers de ciment de compositions diverses en vue de déterminer leur comportement au retrait au cours de la solidification /11/.

La figure 4 représente le montage des dilatomètres utilisés pour effectuer les mesures. Il s'agit de récipients en verre de forme cylindrique ($d = 150$ mm, $h = 300$ mm) dont le couvercle peut être enlevé afin de mettre l'échantillon en place. Le couvercle présente des ouvertures dans lesquelles seront introduits un thermomètre, un tube capillaire vertical et deux vannes d'air. Les échantillons (env. 600g) sont coulés dans des ballons en caoutchouc, suspendus à une grille puis mis en place dans le récipient. Les valeurs du retrait mesurées après 7 jours se situent entre 0,9 et 1,7% du volume. Ces analyses aboutissent aux conclusions suivantes, garanties par contrôle statistique :

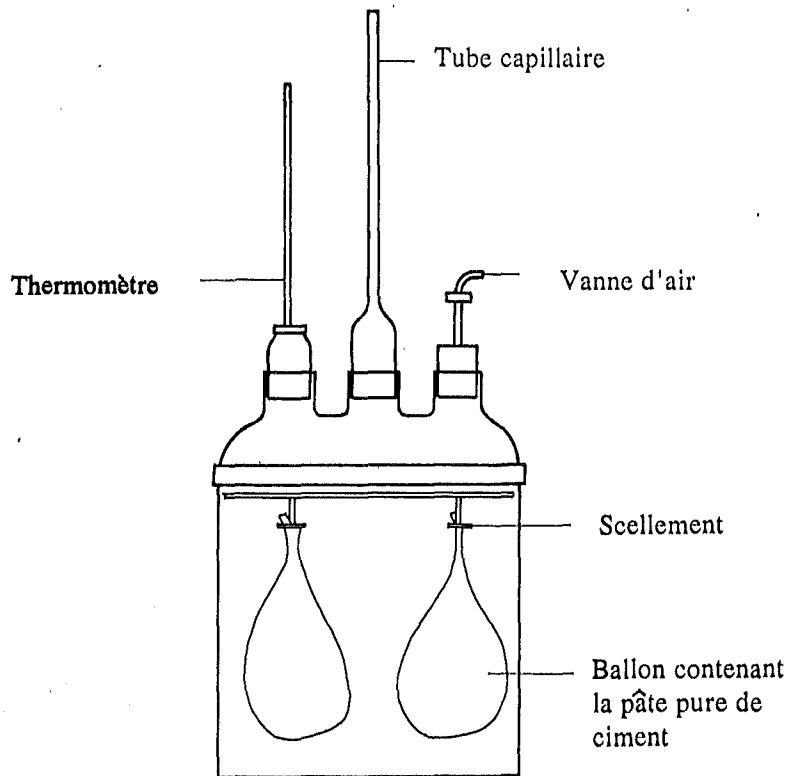


Fig. 4: Appareil de mesure du retrait observé sur des pâtes pures

- On remarque, pour chacun des mélanges donnés, que la tendance au retrait s'accroît à mesure que le rapport E/C augmente.
- Les différences relevées entre les types de ciments utilisés sont minimes. Ce sont les ciments PZ 35 F et TrZ 35 L qui présentent la valeur de retrait la plus élevée, le HOZ 35 NW/HS, la valeur la plus faible, le PZ 45 F-HS se situant entre les deux.
- L'addition de sable normalisé, limitée au maximum à 10% du volume en raison de la diminution de la charge de déchets qu'elle entraîne, n'exerce aucune influence sur la valeur du retrait.

5.4. Comportement à la prise

Les concentrats d'évaporateur de déchets MA peuvent contenir des composants ayant un effet retardateur ou accélérateur sur la prise des mélanges à base de ciment. Dans le cas présent, il s'agit principalement d'acides organiques, de détergents et de phosphates. Afin d'évaluer les éventuelles perturbations engendrées par ces substances, on a effectué un certain nombre de mesures du temps de prise de plusieurs mélanges additionnés respectivement de doses variables de l'une des substances en question. Les essais ont été réalisés à l'aide d'une simulation de CDMA simplifiée, dont la composition est indiquée dans le tableau 5.

Les mélanges retenus présentent un rapport E/C égal à 0,4 et une teneur en sels de 10% du poids du produit final. Les temps de prise allant jusqu'à 24 heures ont été déterminés à l'aide d'une aiguille de Vicat automatique (norme DIN 1164, 5^e partie). Les figures 5 et 6 représentent les temps de prise mesurés sur des mélanges à base de ciment PZ 35 F à teneurs croissantes en citrate de sodium, tartrate de sodium, oxalate de sodium, phosphate disodique, et en détergents Marlox FK 64 et Marlophen 812 (dénomination commerciale).

On constate que l'addition de 10 - 20 g/l de citrate de sodium et de tartrate de sodium entraîne un retardement considérable de la prise. A l'inverse, pour l'ensemble des teneurs comprises entre 10 et 50 g/l, l'oxalate de sodium accélère modérément la prise. Le phosphate disodique a un effet accélérateur pour un dosage de 10 - 20 g/l ; il accélère faiblement la prise lorsque le dosage est plus élevé. Il suffit d'une dose de Marlophen inférieure ou égale à 5 g/l pour que la prise soit considérablement retardée ; des teneurs plus élevées de ce détergent ne retardent pas davantage la prise du produit. La présence de Marlox n'exerce pratiquement aucune influence sur le comportement à la prise.

On a pu constater qu'aucun échantillon de HOZ 35 L-NW/HS n'avait fait prise au terme d'une durée de 24 heures, lorsque ceux-ci présentaient une teneur en sels organiques de 50 g/l;

Tableau 5: Composition de la simulation de CDMA simplifiée, utilisée pour les essais de prise

Composants	Concentration (g/l)
NaNO ₃	300,0
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	8,8
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	7,9
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	12,6
Dihydrate de tartrate de sodium	5,9
Oxalate de sodium	5,0
Dihydrate de citrate de sodium	5,7
Marlox FK 64 ⁺)	1,0
Marlophen 812 ⁺)	1,0

⁺) détergents commerciaux

le même phénomène a été observé pour certains échantillons de PZ. On a par conséquent tenté d'accélérer la prise de ces échantillons en les additionnant de produits appropriés tels que l'hydroxyde de calcium, le silicate de calcium, le silicate de sodium et la bentonite calcique.

Les résultats indiquent qu'en additionnant du silicate, la prise du ciment intervient en l'espace de quelques jours. La bentonite calcique produit par contre moins d'effets, tandis que le calcaire ne provoque aucune modification. Des constatations similaires ont été faites avec des mélanges contenant d'une part de l'oxalate, d'autre part les détergents Marlox et Marlophen.

Les résultats démontrent que le comportement à la prise des mélanges déchets-ciment est influencé par la composition chimique des solutions de déchets. La présence de plusieurs composants

et les effets synergiques qui en résultent rendent plus difficile la compréhension du comportement à la prise de l'ensemble des constituants. Afin d'éviter, pendant la mise en oeuvre, toute perturbation qui serait due à une prise trop rapide ou trop lente, il est recommandé d'effectuer un "essai préliminaire" pour chaque charge de déchets. Avant de cimenter la charge totale, la composition prévue sera donc soumise à un essai de prise réalisé en laboratoire ou à l'échelle 1.

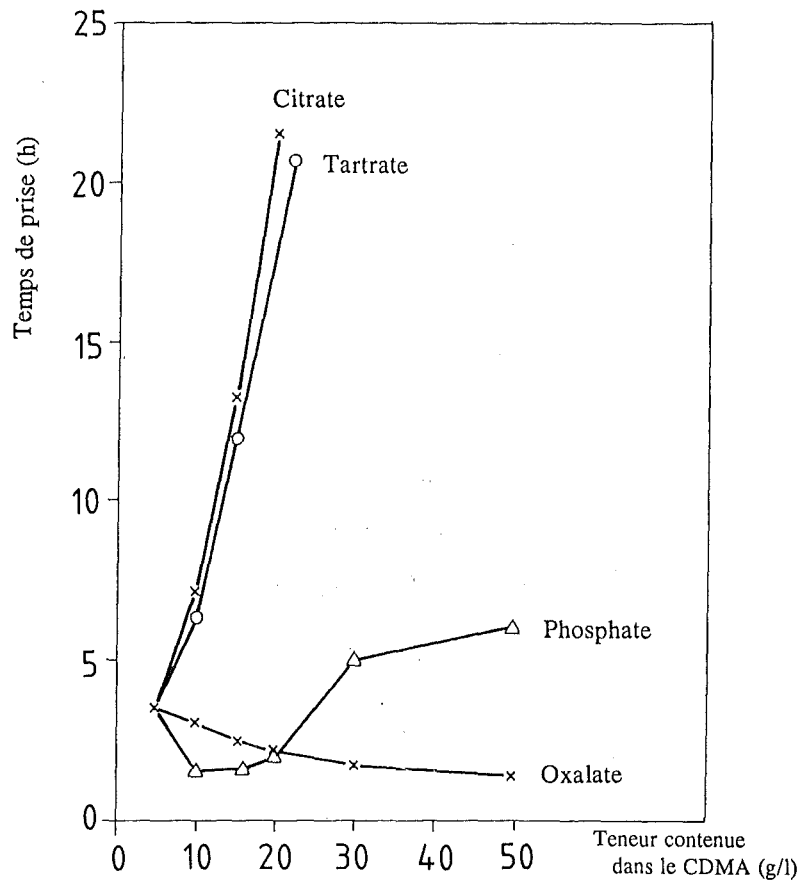


Fig. 5: Influence de substances perturbatrices sur le temps de prise des mortiers de ciment

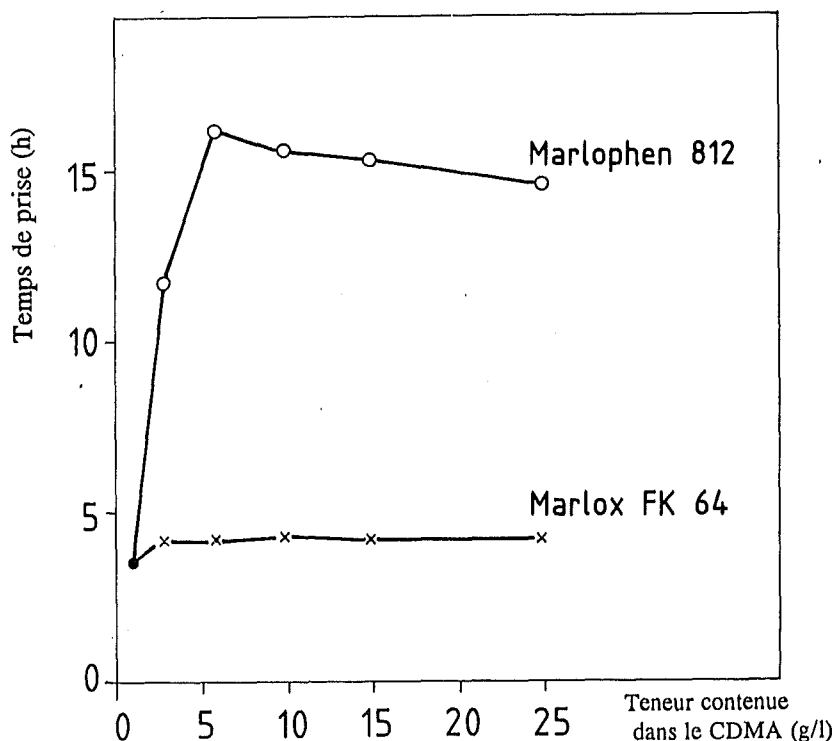


Fig. 6: Influence de détergents sur le temps de prise des mortiers de ciment

5.5. Chaleur d'hydratation

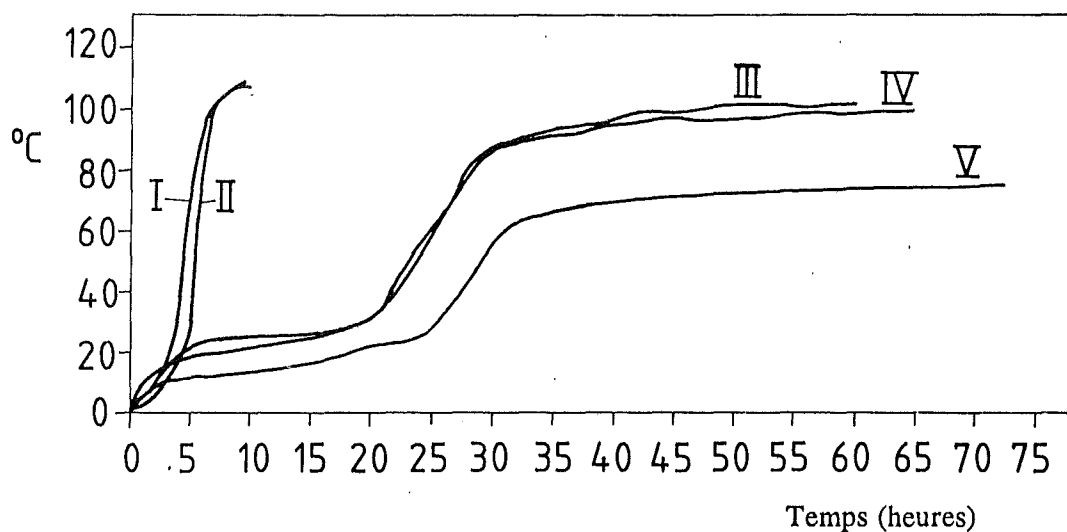
L'augmentation de la température engendrée par la chaleur d'hydratation qui se produit pendant la phase de durcissement des mélanges à base de ciment, se mesure directement à l'aide d'un calorimètre adiabatique.

L'augmentation adiabatique de température a été déterminée pour cinq mélanges différents à base de ciment. Parallèlement, la chaleur spécifique a été mesurée sur les mêmes produits à l'aide du calorimètre, permettant ainsi de calculer la chaleur spécifique. Les résultats, mis en évidence dans le tableau 6, indiquent un lien direct entre l'augmentation de la température et la teneur en ciment du mélange. En outre, la figure 7, représentant l'évolution des températures en fonction du temps, permet de constater que le dégagement de chaleur intervient avec un certain retard dans le cas d'échantillons contenant une simulation de CDMA.

Tableau 6: Augmentation adiabatique de température et chaleur spécifique observées au cours de la prise de mélanges à base de ciment Portland 35 F

Mélange	E/C	Chaleur spécifique (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	+ΔT (K)	Dégagement de Chaleur spécifique (J·kg ⁻¹)
Eau, ciment	0,40	4,6 E3	107	4,9 E5
Eau, ciment Solvant	0,40	3,8 E3	108	4,1 E5
Eau, ciment solvant, déchets	0,38	4,2 E3	102	4,3 E5
Eau, ciment solvant, déchets bentonite	0,52	4,6 E3	100	4,6 E5
Eau, ciment solvant, déchets bentonite, sili- cate de baryum	0,88	4,6 E3	78	3,6 E5

Afin de vérifier l'applicabilité sur des produits réels des résultats d'analyses effectuées en laboratoire avec une simulation de CDMA, on a entrepris de mesurer, au sein de l'unité de cimentation du KfK, l'évolution des températures au cours de la période de prise d'un mélange à base de déchets radioactifs placé dans un fût à rouleaux de 200 l. Ce mélange était formé de 215 kg de ciment (PZ 45 F-HS) et de 100 l (124 kg) de concentrat de déchets MA (eaux de décontamination dont 28,6% du poids était constitué d'extraits secs). L'évolution des températures a été relevée à l'aide d'un enregistreur à six voies. Les six points de mesure et l'évolution des températures s'y rapportant sont visibles sur la figure 8. On constate qu'après une durée d'env. cinq heures, la température commence à augmenter de façon très prononcée, sa valeur maximale se situant



- I PZ 35F, E/C = 0,4, II PZ 35F, solvant, E/C = 0,4
 III PZ 35F, solvant, CDMA, E/C = 0,38
 IV PZ 35F, solvant, CDMA, bentonite, E/C = 0,52
 V PZ 35F, solvant, CDMA, bentonite, silicate de baryum
 hydraté, E/C = 0,88

Fig. 7: Courbes de l'évolution adiabatique des températures en fonction du temps, mesurée sur des mélanges à base de ciment

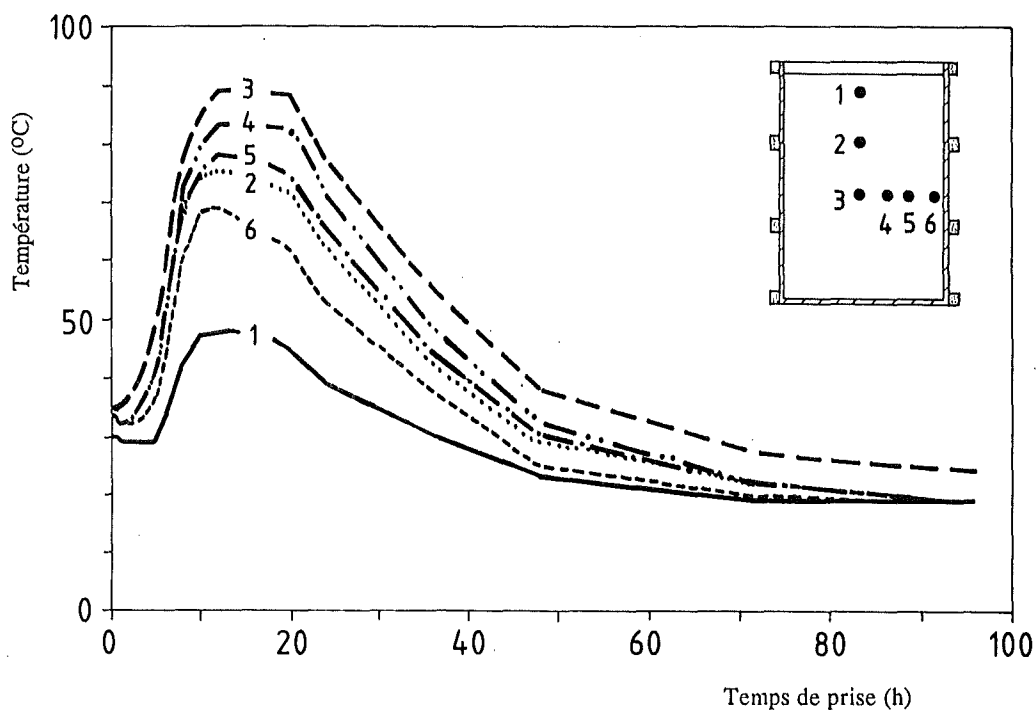


Fig. 8: Evolution des températures en fonction du temps au cours du durcissement d'un produit à base de ciment-CDMA contenu dans un fût de 200 l. ; valeurs relevées à différents points de mesure.

au centre du fût (Pos. 3), puis elle décroît à nouveau lentement. Comme on pouvait le prévoir, la valeur maximale de l'augmentation de la température qui, dans des conditions adiabatiques est d'env. 100 K, ne sera cependant pas atteinte en situation réelle en raison de la dissipation de chaleur.

Les résultats permettent de constater une correspondance favorable entre les analyses effectuées en laboratoire et les études à l'échelle 1 réalisées avec des produits réels.

5.6. Influence de la compacité mécanique des mélanges ciment-déchets sur la qualité du produit

Dans l'industrie du bâtiment, le serrage est un élément essentiel pour la confection d'un béton à haute résistance en compression. Afin d'évaluer l'influence du serrage sur la qualité du produit mis en oeuvre lors de la cimentation de solutions de déchets radioactifs, des analyses ont été effectuées avec un produit à base de concentrat de déchets MA, introduit dans des fûts à rouleaux de 200 l. Les essais ont été réalisés avec du ciment de type PZ 35 F et un agrégat, un sable d'une grosseur de grain de 2 mm, le rapport ciment/sable étant égal à 2. Deux mélanges de rapports E/C équivalents à 0,3 et 0,45 ont été analysés. Une simulation simplifiée de CDMA a fait fonction de solution de gâchage.

La solution saline a été versée en quantités adéquates dans quatre fûts à rouleaux et mélangée avec le sable et le ciment. Afin d'obtenir des produits serrés, les fûts ont été posés pendant 5 minutes sur une table vibrante pour être soumis à une vibration d'une fréquence de 6000 min⁻¹. Au terme d'un temps de durcissement de 28 jours, on a prélevé sur chacun des quatre blocs de ciment, puis scié à la longueur déterminée, trois carottes de 100 mm destinées à effectuer des tests de résistance à la compression et une carotte de 50 mm prévue pour des essais de lixiviation.

Le tableau 7 indique que le serrage réduit considérablement la teneur en air du produit (calculée en fonction de la masse volumique du produit solide), ce qui entraîne une augmentation sensible de la résistance à la compression. Les résultats des tests de lixiviation de Cs et de résistance à la corrosion par rapport à la solution Q (voir composition tableau 21) révèlent toutefois que la diminution de la teneur en air n'engendre pas d'augmentation de la résistance à la corrosion. Ceci s'explique par le fait que la résistance à la corrosion dépend largement de la microporosité qui, elle, n'est pas affectée par la compacité.

Tableau 7: Influence de la compacité sur les propriétés des produits à base de ciment (test de vibration sur fûts de 200l)

	E/C 0,3		E/C 0,45	
	Fût 1 non compact	Fût 2 compact	Fût 3 non compact	Fût 4 compact
Teneur en air (%) (calculée)	4,97	3,56	1,54	0,47
Masse volumique apparente (g/cm ³)	2,17	2,18	2,05	2,09
Resistance à la compression (N/mm ²)	38,50	48,30	28,40	31,30

Les résultats obtenus permettent de conclure que le serrage n'est pas une opération indispensable lors de la cimentation de concentrats de déchets MA.

5.7. Conclusions

Les résultats des essais révèlent que la cimentation des solutions de CDMA peut être effectuée sans difficulté pour les compositions chimiques normalement prévues. On constate que les ciments Portland présentent une meilleure aptitude à la mise an oeuvre que le ciment de haut fourneau et le ciment pouzzola-

nique, notamment en ce qui concerne le comportement à l'exsudation et à la prise lorsque les compositions de déchets varient. On note que les ciments Portland sont moins sensibles que d'autres aux modifications apportées à la composition des déchets. La solidification des solutions de déchets-CDMA peut être effectuée avec du ciment Portland 35 F ou 45 F. Le PZ 45F, présentant une mouture plus fine, permet de lier une quantité d'eau plus importante au sein du produit, la charge de déchets sera donc légèrement supérieure. Le rapport E/C optimal permettant d'obtenir un mélange de miscibilité satisfaisante (c.-à-d. un mélange dont la viscosité est suffisamment faible) et pour lequel l'exsudation n'intervient pas pendant la période de prise mais ultérieurement, est compris entre 0,4 et 0,6, selon la composition chimique de la solution de déchets. Les essais préliminaires appropriés (et l'expérience acquise) permettent, comme indiqué précédemment, de déterminer la composition optimale du mélange.

6. Propriétés des produits à base de ciment-CDMA

6.1. Structure des produits à base de ciment-CDMA

Le processus d'hydratation de mélanges composés de clinker de ciment et d'eau a été brièvement abordé au chapitre 3. Les concentrats de déchets MA comprenant en moyenne 300 g/l de NaNO_3 , on a analysé l'influence du NaNO_3 sur la constitution de phases et sur la structure des produits de CDMA obtenus. Pour ce faire, on a mesuré les degrés de porosité caractérisant des échantillons de compositions variables et étudié la constitution de phases à l'aide de diagrammes de diffraction des rayons X.

6.1.1. Porosité

Les analyses ont été effectuées avec des ciments de type PZ 35 F, HOZ 35 L NW/HS et TrZ 35 L, conservés préalablement pendant 28 et 90 jours dans le cas des ciments Portland, et respectivement pendant 90 et 28 jours pour les deux autres ci-

ments utilisés. La porosité a été mesurée à la fois sur des échantillons de pâte pure de ciment contenant des CDMA et sur des échantillons de mortier comportant, par conséquent, une certaine quantité de sable (sable/ciment = 3). Certains échantillons ont par ailleurs été additionnés de bentonite calcique (cf. chapitre 7.1.1). Les échantillons à charge saline ont été composés à partir de la simulation de CDMA décrite dans le tableau 4. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons de pâte pure et de mortier de ciment de dimensions 20 x 20 x 80 mm.

La porosité des différents échantillons a été mesurée au moyen d'un porosimètre à mercure (injection unique par pression croissante allant jusqu'à 2000 bars).

La porosité sera calculée par l'équation suivante :

$$p = \frac{2 \sigma \cos \theta}{r} \quad (1)$$

p = pression

σ = tension superficielle du mercure

r = rayon du pore

θ = angle (mercure - paroi du pore)

L'angle du mercure est fixé à 117° et on suppose que les pores sont de forme cylindrique /12/.

Ces études ont permis de déterminer, outre la porosité totale, la distribution des rayons des pores. La figure 9 donne un exemple de la distribution des rayons des pores pour des produits à base de PZ. La courbe 1 représente la distribution des rayons des pores pour un mortier de PZ à rapport E/C équivalent à 0,3, après conservation préalable de 90 jours. La courbe 2 se rapporte à une pâte pure correspondante. La valeur maximale des rayons des pores et l'allure de ces deux courbes sont pratiquement identiques. La courbe 3 correspond à un produit à base de

ciment-CDMA, mais à rapport E/C égal à 0,45. Le volume total des pores est nettement supérieur à celui correspondant à un faible rapport E/C, et le pic de la courbe de distribution des pores est légèrement déplacé vers des rayons plus grands.

Le résultat ainsi obtenu permet de constater que l'hydratation de la pâte pure-CDMA suit essentiellement les mêmes principes que l'hydratation de la pâte pure exempte de sels. Tout comme pour ce dernier produit, la solidification s'opère par incorporation des produits d'hydratation dans le volume occupé, avant le début de l'hydratation, par le CDMA simulé, cette réaction-ci étant toutefois plus lente.

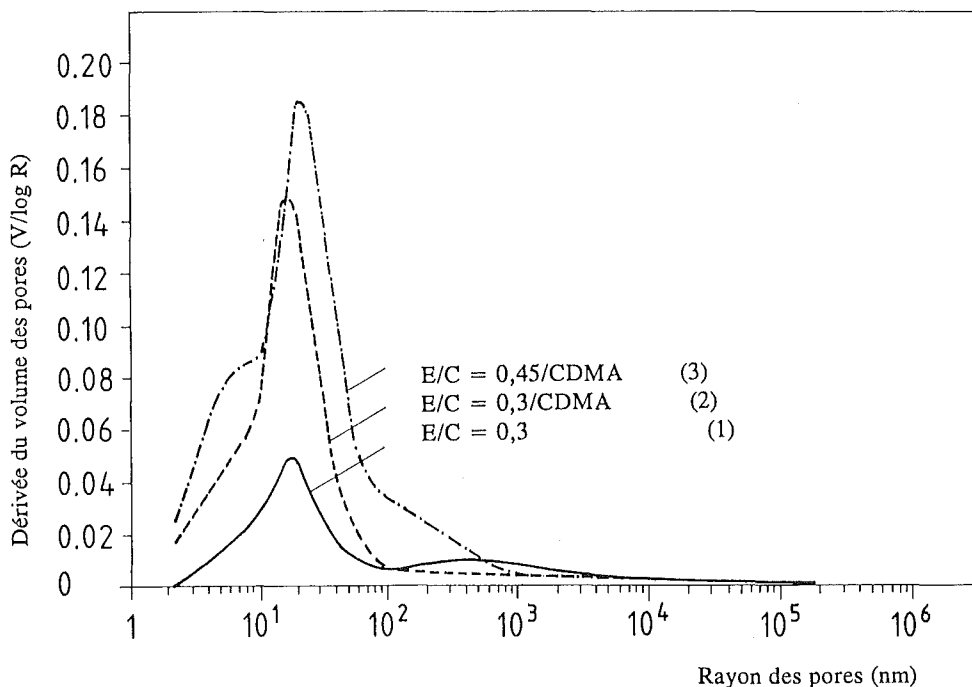


Fig. 9: Distribution des dimensions des pores déterminée pour des échantillons de mortier (1) et de ciment-CDMA (2, 3) à base de ciment Portland, conservés préalablement pendant 90 jours.

La courbe de la fig. 10 représente la distribution des rayons des pores d'une pâte pure-CDMA correspondant à celle de la

courbe 3, fig. 9, mais dont le temps de conservation préalable n'excède pas 28 jours. On constate que le volume des pores est plus élevé encore que celui du produit préalablement conservé pendant 90 jours.

La fig. 11 représente la distribution des rayons des pores d'une pâte pure-CDMA contenant 5% de bentonite ; le temps de conservation préalable est fixé à 28 jours, les rapports E/C sont équivalents à 0,45 (courbe 1) et 0,3 (courbe 2). Les échantillons contenant de la bentonite comportent par ailleurs

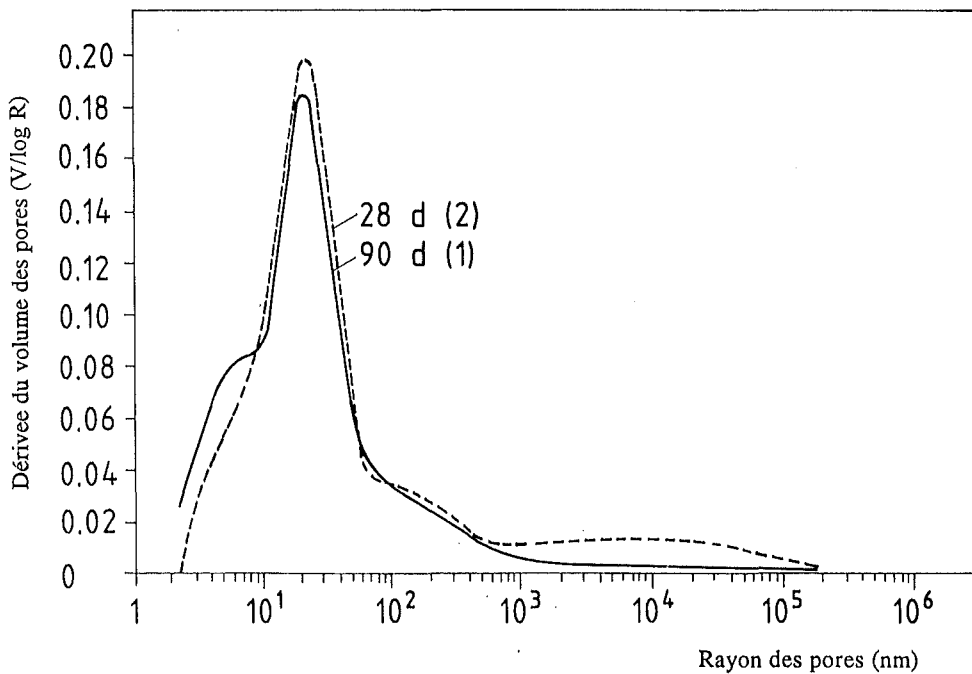


Fig. 10: Courbe de distribution des dimensions des pores mesurée sur des échantillons de ciment Portland-CDMA, E/C = 0,45, temps de conservation préalable : 90 (1) et 28 (2) jours

des pores dans un domaine de rayons compris entre 100 et 1000 nm. L'influence que la bentonite exerce sur l'hydratation de la pâte pure-CDMA se traduit par un déplacement de la courbe de distribution des pores vers des rayons plus grands.

Etant donné que les échantillons additionnés ou exempts de bentonite présentent une porosité totale pratiquement similaire,

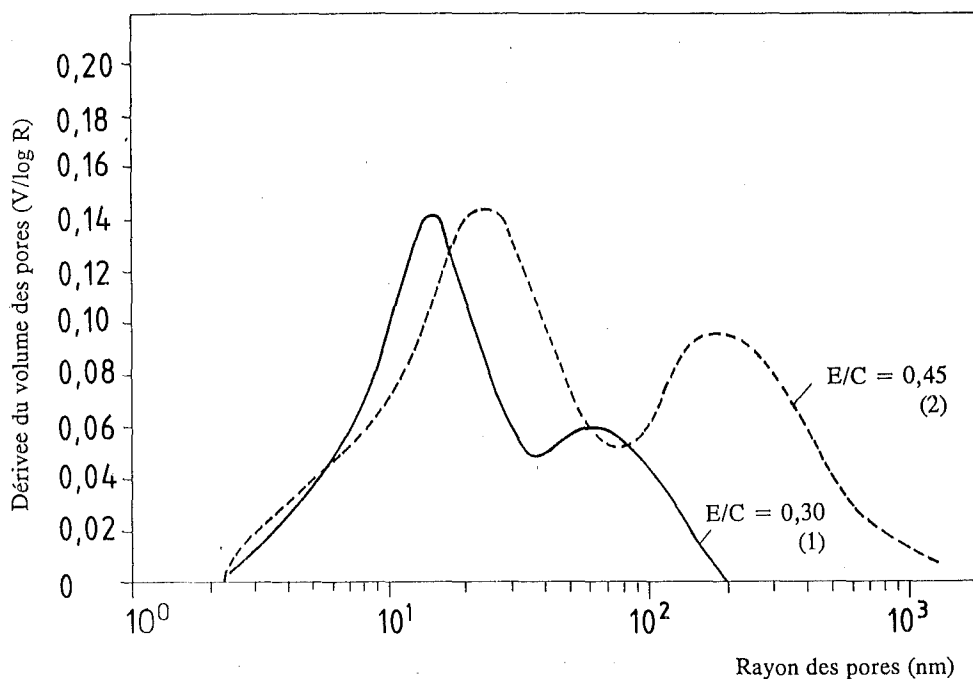


Fig. 11: Courbe de distribution des dimensions des pores mesurée pour des échantillons de ciment Portland-CDMA dont 5% du poids est constitué de bentonite calcique, $E/C = 0,3$ (1) ou $0,45$ (2)

les pores plus grossiers se forment au détriment des pores de faibles rayons. Autrement dit, les mélanges de pâte pure de ciment-CDMA contenant de la bentonite possèdent une structure poreuse plus grossière que les produits exempts de bentonite.

Le ciment de haut fourneau et le ciment pouzzolanique ont un comportement similaire.

6.1.2 Constituants des phases

Les figures 12 a-c représentent les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour une pâte pure-CDMA de rapport E/C égal à 0,45 et dont le temps de conservation préalable est de 28 ou 90 jours, et pour un mortier classique à rapport E/C équivalent, conservé préalablement pendant 28 jours. La comparaison des trois figures permet de constater que l'hydratation des produits à base de CDMA n'a pas atteint un stade aussi avancé que dans le cas de mortiers ; en effet, au terme de 90 jours de conservation préalable, les diagrammes se rapportant aux produits à base de CDMA révèlent encore clairement les réflexes des phases du clinker.

Ainsi, ce résultat confirme une fois de plus l'effet retardateur du NaNO_3 sur le temps d'hydratation du clinker de ciment.

6.1.3 Conclusions

Les analyses par diffraction des rayons X permettent de déterminer les degrés d'hydratation des produits à base de ciment-CDMA et de calculer, à partir de ces données, les porosités capillaires /13,14/. Les valeurs ainsi obtenues sont indiquées dans le tableau 8. On peut constater que les degrés d'hydratation des échantillons à base de CDMA ne dépassent pas 0,55, et ceci même au terme d'une conservation préalable de 90 jours.

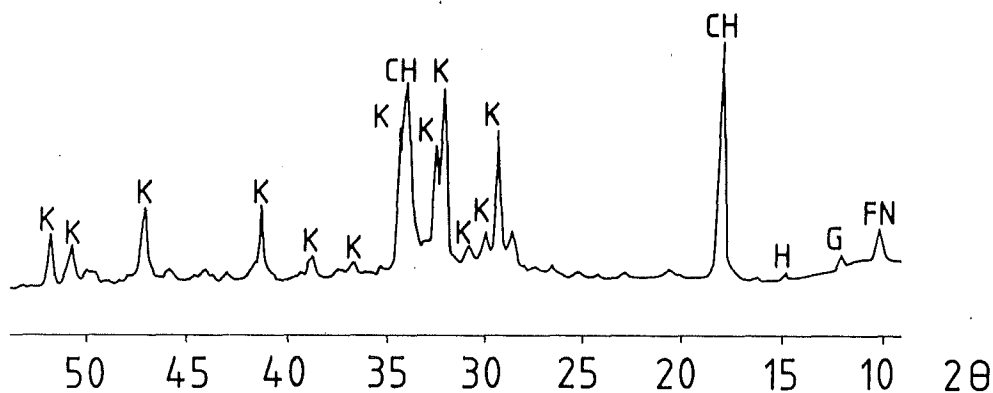


Fig. 12 a:

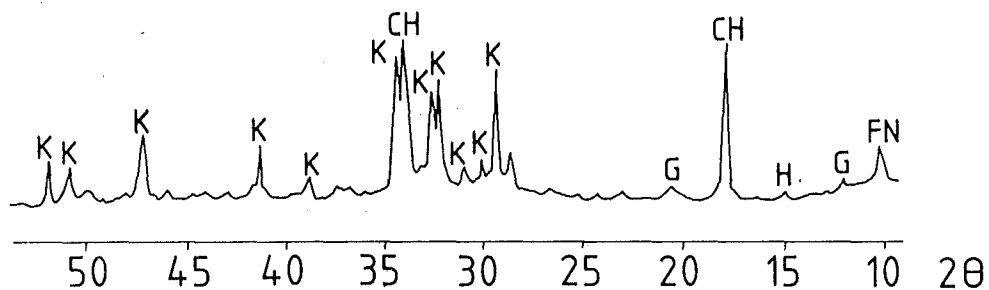


Fig. 12 b:

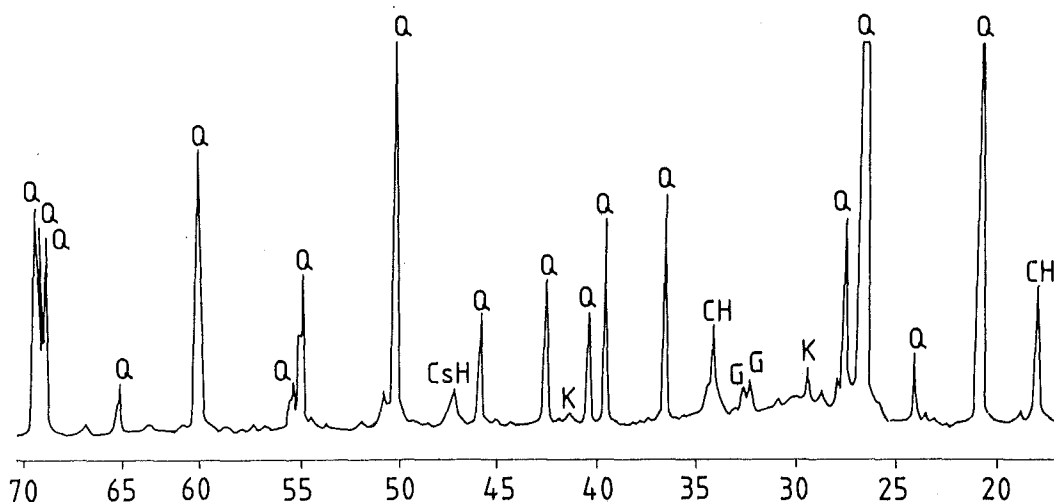


Fig. 12 c:

K = phase du clinker, CH = hydroxyde de calcium,
 CSH = silicate de calcium hydraté, G = gypse, Q = quartz,
 H = $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, FN = sel de Friedel.

Fig. 12: Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur des échantillons de ciment

- Echantillons de CDMA, PZ 35F, E/C = 0,45, durée de conservation préalable : 28 jours
- Echantillons de CDMA, PZ 35F, E/C = 0,45, durée de conservation préalable : 90 jours
- Echantillons de mortier, PZ 35F, E/C = 0,45, durée de conservation préalable : 28 jours, S/C = 3

Tableau 8 : Degrés d'hydratation m (%) et valeurs calculées et expérimentales des porosités capillaires p (en % du volume), déterminés pour des produits à base de ciment Portland-CDMA, méthode de Powers (+ = additionné de bentonite)

	Conservation préalable			
	28 jours		90 jours	
	-	+	-	+
E/C = 0,3				
m	41,4	36,0	44,1	43,3
p théor.	23,2	26,2	21,7	22,2
p exp.	23,2	24,4	22,4	23,5
E/C = 0,45				
m	48,9	44,2	50,9	54,5
p théor.	35,5	37,8	34,6	33,0
p exp.	39,7	41,9	34,6	37,3

A 28 jours, les échantillons additionnés de bentonite ont un degré d'hydratation plus faible encore que ceux exempts de bentonite. Les différences disparaissent toutefois après un temps de durcissement de 90 jours. L'influence de la bentonite peut s'expliquer par une adsorption passagère de la solution de gâchage. Par rapport aux échantillons exempts de bentonite, le ciment dispose donc, par unité de temps, d'une quantité moins importante d'eau nécessaire à l'hydratation. Pour un rapport E/C de 0,45, les échantillons à base de CDMA ont, en raison de leur teneur en eau plus élevée, un degré d'hydratation supérieur à celui des échantillons de rapport E/C égal à 0,30.

Ces résultats permettent de conclure que l'hydratation des produits à base de CDMA s'opère selon le même mécanisme que celle de la pâte pure de ciment exempte de sels. La teneur en NaNO_3 du CDMA entraîne cependant un retardement de la durée d'hydratation, ce que l'on observe en particulier sur des échantillons à rapport E/C élevé.

6.2. Propriétés mécaniques des produits à base de CDMA

6.2.1. Relation entre la résistance à la compression et le rapport E/C

La résistance mécanique des produits à base de ciment-déchets radioactifs a été largement décrite par le biais de la résistance à la compression. La résistance mécanique des produits, fondamentale lors de leur manipulation sur le site ou en cas d'incidents engendrés par une charge mécanique, représente un paramètre essentiel à prendre en compte dans les considérations de sûreté relatives à la phase d'exploitation d'un site de stockage définitif.

Les nombreuses analyses ont été réalisées à l'aide d'échantillons de ciment de compositions différentes pour lesquels les valeurs de la résistance à la compression ont été déterminées. Il convient de noter, à ce titre, que l'on peut uniquement effectuer une comparaison directe entre les valeurs de la résistance à la compression si les mesures ont été réalisées sur des échantillons de même géométrie et dans des conditions d'essai similaires (vitesse d'application de la contrainte). Les analyses visant à déterminer la relation entre la résistance à la compression et la géométrie des échantillons indiquent p. ex. que les résultats relevés dans le cas d'échantillons cubiques (4,25 cm de côté) excèdent d'env. 60 % les valeurs obtenues pour des échantillons cylindriques ($d = 5$ cm, $h = 5$ cm). Par conséquent, il s'avère nécessaire d'indiquer la géométrie des échantillons lorsqu'on détermine la résistance à la compression de produits à base de ciment.

Le tableau 9 regroupe les différentes valeurs de la résistance à la compression mesurées sur des échantillons de pâte pure de ciment et de pâte pure-CDMA à rapports E/C variables. Ces valeurs révèlent une diminution de la résistance à la compression à mesure que le rapport E/C croît. Les échantillons dont 10% du poids est constitué de CDMA montrent, pour un même rapport E/C,

des valeurs de résistance à la compression inférieures à celles des échantillons de "pierre de ciment".

Tableau 9: Résistance à la compression d'échantillons de ciment en fonction du rapport E/C (PZ 45 F, échantillons cubiques, 100x100x100 mm)

Rapport E/C	Résistance à la compression (N/mm ²)	
	Pâte pure	Pâte pure-CDMA
0,25	82,5	53,5
0,30	77,5	51,0
0,40	63,5	34,5
0,50	42,0	17,0
0,60	20,5	13,0

Tableau 10: Résistance à la compression d'échantillons à base de ciment en fonction du rapport E/C et de la teneur en déchets MA.

Rapport E/C	Teneur en déchets MA	Resistance à la compression ⁺ (N/mm ²)
	% (poids)	
0,20	-	35,5
	10,0	18,8
	30,0	21,8
0,30	-	34,5
	10,0	20,6
	30,0	21,7
0,40	-	26,3
	10,0	12,6
	30,0	14,6
0,50	-	15,5
	10,0	7,7
	30,0	8,4

⁺) Prismes, 2x2x8 cm

La relation entre la résistance à la compression et le rapport E/C, examinée pour des échantillons à teneurs variables en CDMA, est mise en évidence dans le tableau 10. Les échantillons à rapport E/C plus élevé présentent des valeurs de résistance à la compression inférieures à ceux ayant un faible rapport E/C, les différences n'étant cependant pas très marquées dans le domaine des faibles rapports E/C (0,2 - 0,3). On constate par ailleurs que les échantillons dont 10% et 30% du poids sont constitués de CDMA ont, pour des rapports E/C équivalents, des valeurs de résistance à la compression similaires, alors que celles des échantillons exempts de CDMA sont nettement plus élevées.

6.2.2. Formation d'aérosols sous l'action d'une contrainte mécanique sous forme de choc

Dans le cadre des considérations de sûreté relatives à la phase d'exploitation d'un site de stockage définitif, on a identifié, en République fédérale d'Allemagne, des cas d'incidents soumettant les colis de déchets à une contrainte mécanique, ce qui peut entraîner le rejet d'aérosols radioactifs. Le rejet d'aérosols d'une grosseur de grain inférieure à 10 μm revêt une importance particulière, car l'inhalation de ces particules peut conduire à une irradiation interne /6/. Afin de déterminer le terme source relatif aux aérosols libérés par les colis de déchets, des analyses comparatives ont été effectuées en laboratoire et à l'échelle 1 (fûts à rouleaux suagés de 200 l).

6.2.2.1 Relation entre la formation d'aérosols et la résistance à la compression des échantillons

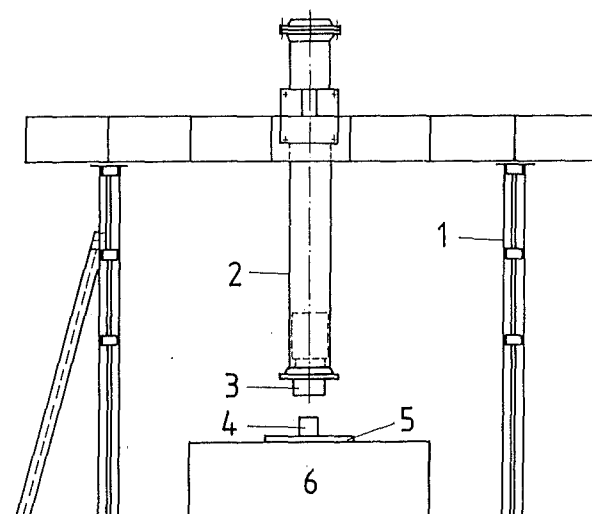
Comme indiqué précédemment, la résistance à la compression des échantillons à base de CDMA peut varier. Cette constatation a conduit à la réalisation d'études en laboratoire visant à définir l'influence de la résistance à la compression sur la formation d'aérosols. Ces résultats, combinés à ceux des essais effectués à l'échelle 1, devraient permettre de fournir des in-

formations relatives aux valeurs pouvant se présenter dans la réalité.

Les études ont été réalisées d'une part avec des échantillons d'enrobé (PZ 45 F), d'autre part avec des échantillons contenant 10% de NaNO_3 en poids. L'importance de la contrainte mécanique (solicitation au choc) a été fixée de manière à détruire totalement les échantillons d'enrobé et à assurer la récupération intégrale des aérosols. La répartition par taille des aérosols qui se sont formés a été déterminée par granulométrie à laser. Les différentes valeurs de la résistance à la compression des échantillons ont été établies pour des rapports E/C compris entre 0,25 et 0,6. La composition des échantillons utilisés et la résistance à la compression s'y rapportant sont indiquées dans le tableau 9. Le montage expérimental ayant servi à effectuer les analyses est représenté de façon schématique sur la figure 13.

La transmission de l'énergie cinétique s'opère, dans le cas présent, par le choc occasionné par la masse du marteau en tombant sur l'échantillon, masse qui a été fixée à 1,224 kg. L'énergie cinétique du marteau a été déterminée par la hauteur de chute.

Le diamètre du marteau a été établi à 200 mm en raison des tolérances relatives à la précision du choc occasionné par le marteau. La surface de choc du marteau était par conséquent supérieure à la surface de l'échantillon répondant au choc, ce qui a permis de réaliser un transfert optimal d'énergie cinétique du marteau sur l'échantillon. La figure 14 illustre le montage utilisé pour recueillir l'intégralité des aérosols formés lors de la destruction des échantillons. Chaque échantillon a été introduit dans un sachet en polyéthylène fermé hermétiquement après avoir fait le vide. L'échantillon a été placé entre deux plaques d'acier ($d = 200$ mm) pour éviter toute détérioration du sachet sous l'effet du choc. Une couche de feutre a par ailleurs été insérée entre le socle et le sachet en polyéthylène d'une part, entre le sachet et le marteau d'autre



1 Structure	2 Guide du marteau	3 Marteau
4 Echantillon d'enrobé	5 Plaque d'acier	6 Socle

Fig. 13: Représentation schématique du montage en laboratoire destiné à déterminer la formation d'aérosols sous l'effet d'une charge mécanique appliquée sur des échantillons d'enrobé.

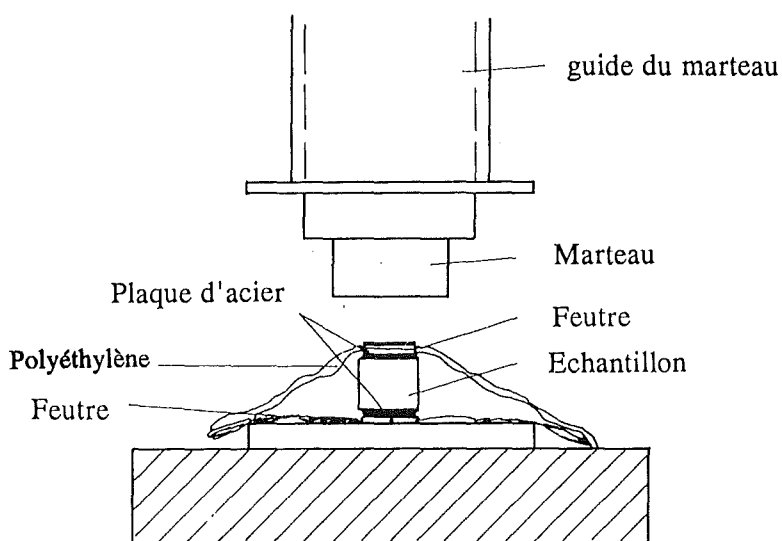


Fig. 14: Représentation schématique du dispositif de récupération utilisé lors des études effectuées en laboratoire, afin d'analyser la formation d'aérosols engendrée par une charge mécanique appliquée sur des échantillons d'enrobé.

part. Le sachet n'ayant pas été endommagé par le choc, la totalité des aérosols formés lors de la destruction a par conséquent pu être recueillie.

L'énergie cinétique nécessaire à la destruction complète de l'échantillon étant fonction de la solidité de ce dernier, le quotient de l'énergie cinétique E_c et de la résistance à la compression D a été retenu comme grandeur de référence. Ce quotient a été établi, en fonction des résultats des essais préliminaires, à 5 E4 mm^3 et maintenu constant pour tous les échantillons. Les données correspondant aux produits de composition diverses sont rassemblées dans le tableau 11.

Tableau 11: Energie cinétique transmise par la contrainte au choc exercée sur des échantillons à base de ciment, quotient E_c /résistance à la compression constant

Rapport E/C	E_c (Nm)		Ec/Résist. à la compression ($\text{mm}^3 \times 1\text{E3}$)
	Enrobé	Enrobé-déchets MA	
0,25	4127	2675	50
0,30	3875	2555	50
0,40	3167	1691	50
0,50	2099	851	50
0,60	1019	647	50

Les résultats des analyses effectuées en laboratoire permettent d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Les études relatives à la définition de la résistance ont confirmé l'influence du rapport E/C telle qu'elle est présentée dans les ouvrages sur le ciment. La résistance des échantillons diminue à mesure que le rapport E/C croît. L'addition de NaNO_3 provoque une diminution des résistances allant jusqu'à 60% des valeurs relevées sur des échantillons exempts de NaNO_3 .

- Seuls les échantillons exempts de NaNO_3 indiquent une relation entre la granulométrie des aérosols formés lors des essais, et la résistance à la compression. Le pourcentage de particules plus grosses augmente par rapport E/C croissant, c.-à-d. par résistance à la compression plus faible. Cette tendance ne s'observe pratiquement pas dans le cas d'échantillons contenant du NaNO_3 . Cela signifie que les différences relevées dans le domaine de la résistance à la compression étudié n'ont aucun effet sur la formation d'aérosols.

6.2.2.2 Rejet d'aérosols issus des colis de déchets

En déterminant le terme source relatif au rejet de radionucléides dans l'air, il convient de tenir compte de l'état du colis de déchets (produit et conteneur). Ces études seront donc nécessairement réalisées à l'échelle 1, les résultats des essais en laboratoire ne permettant pas de déduire l'effet protecteur du conteneur.

Les études ont été menées dans le but de déterminer la quantité d'aérosols rejetés des colis de déchets (produit et conteneur). Elles ont à la fois permis de définir la quantité totale d'aérosols libérés et de procéder à leur classification par grosseur de grain /15/, la détermination de la fraction d'aérosols d'une grosseur de grain $< 10 \mu\text{m}$ présentant ici un intérêt particulier.

Dans le cadre des études de convenance de la mine "Konrad", on a fixé, lors de la planification des expériences, la valeur de la contrainte sous forme de choc à $8 \text{ E5 Nm} /6/$.

Les analyses ont été réalisées à l'aide de produits à base de ciment (PZ 35F, E/C = 0,4, 10 % (en poids) de NaNO_3) introduits dans des fûts à rouleaux suagés de 200 l. En raison des conditions expérimentales, on a pu réaliser une transmission d'énergie sous forme de choc de 3 E5 Nm en faisant tomber le colis (poids = env. 500 kg) d'une hauteur de 60 m sur un socle

en béton armé non élastique (20 t de béton armé, 2x2x3m, plaque d'acier de 80 mm). Une caisse munie d'un couvercle a été mise en place autour du socle pour récupérer la quantité de produit rejeté. Afin de recueillir la fraction d'aérosols libérés au cours de l'essai, les parois intérieures de cette caisse ont été recouvertes de 30 unités filtrantes comportant des filtres Nucleopore ($0,2 \mu\text{m}$), destinés à absorber l'air contenu dans la caisse une fois que le colis a percuté le socle. Le montage expérimental est représenté de façon schématique sur la figure 15.

Afin d'évaluer l'épaisseur de la couche d'aérosols recueillie sur le filtre, on a effectué des examens au microscope électronique à balayage sur des fractions de filtres sélectionnées, puis déterminé le nombre ainsi que la dimension des particules. Les concentrations d'aérosols dans le volume d'air de la caisse ont été définies à partir des paramètres relatifs à l'aspiration et de la couche d'aérosols accumulée sur le filtre. Deux autres procédés de mesure indépendants ont été utilisés, à savoir un tyndallomètre et, pour deux essais, un générateur d'impulsion mécanique.

On observe une concordance entre les différentes mesures dont les valeurs révèlent que le rejet d'aérosols d'une grosseur de particules $< 10 \mu\text{m}$ atteint, dans les conditions d'essai, au maximum 1,5 g. Pour un produit homogène de 400 kg, ce rejet représente au maximum env. $10^{-4} \%$ de l'inventaire. Ce résultat correspond également, lorsque la distribution de l'activité est homogène, ce que l'on peut supposer pour les produits à base de ciment-CDMA, à un rejet d'activité d'env. $10^{-4} \%$ de l'inventaire de l'activité relatif au domaine des contraintes étudié. Les résultats ont été pris en compte dans les considérations de sûreté relatives à l'exploitation du site de stockage final Konrad.

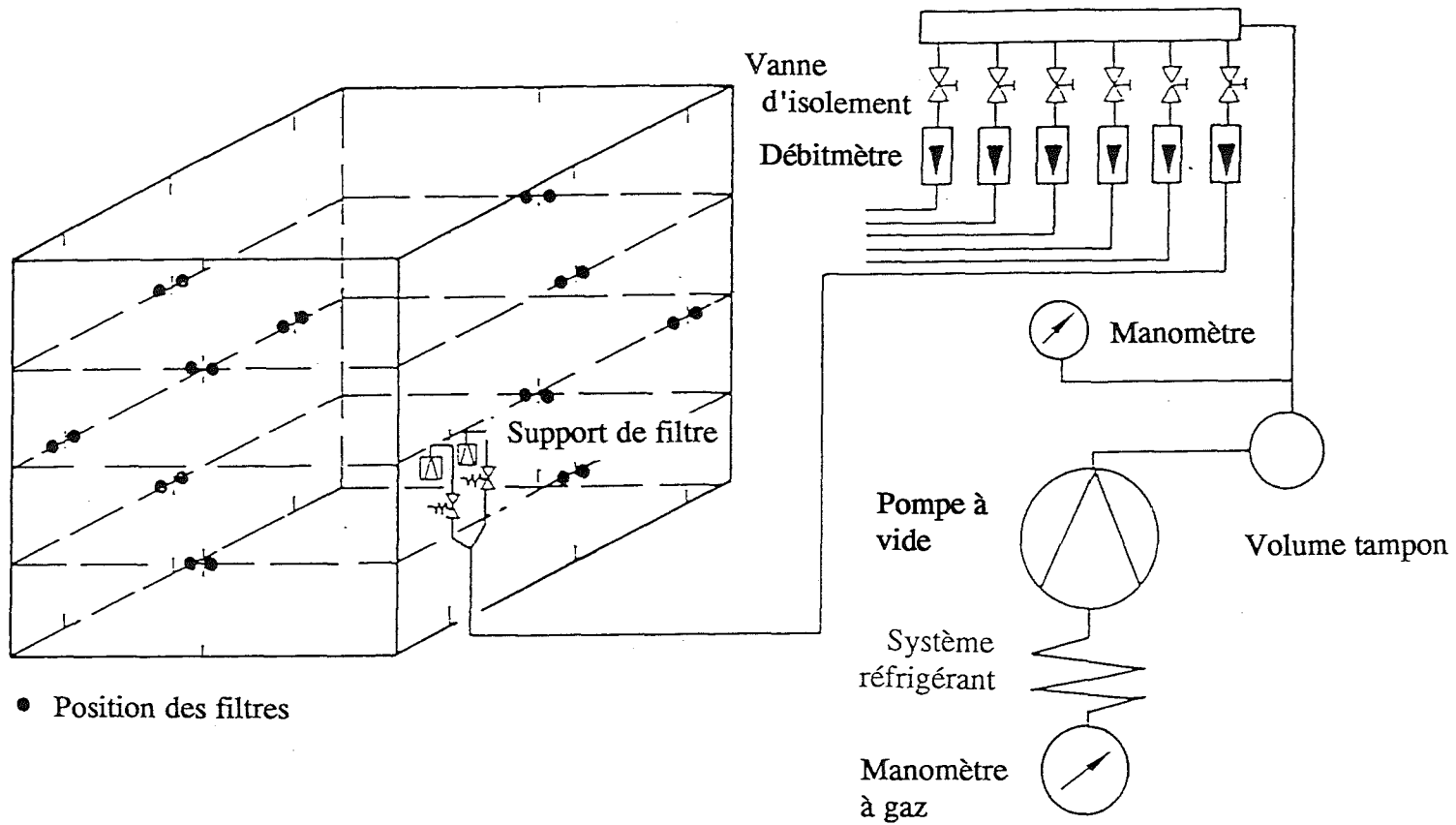


Fig. 15: Représentation schématique du montage expérimental servant à déterminer le rejet d'aérosols issus de colis de ciment-déchets de 200l soumis à une charge mécanique

6.3 Résistance thermique des produits à base de ciment-CDMA

6.3.1 Généralités

L'enrobé à base de liant hydraulique comme matrice n'est pas combustible, mais les produits à base de CDMA contiennent une quantité d'eau bien déterminée, susceptible d'être libérée par échauffement, ainsi que du NaNO_3 et de faibles quantités de constituants organiques pouvant être désintégrés sous une action thermique. Le rejet d'eau et de produits de décomposition peut entraîner une libération d'activité, p. ex. par l'intermédiaire d'une formation d'aérosols radioactifs.

En simplifiant, on peut dire que l'eau contenue dans l'enrobé à base de liant hydraulique se présente sous deux formes : l'eau libre présente dans les pores capillaires et les pores occlus dans le gel, et l'eau liée des différentes phases d'hydrates. L'eau libre des pores est rejetée dès que la température d'échauffement atteint 105°C . La libération de l'eau liée des phases d'hydrates est fonction du point de décomposition des différents composés et donc de la température. La décomposition du NaNO_3 contenu dans les produits à base de CDMA se produit entre 500°C et 600°C .

6.3.2 Etudes en laboratoire

L'influence de la température sur le rejet d'une certaine quantité d'eau a en premier lieu été déterminée par des études en laboratoire. La figure 16 représente la relation entre la température et la perte en poids relevée par mesure thermogravimétrique sur des échantillons d'enrobé à base de liant hydraulique et des échantillons à base de CDMA. Les essais indiquent que les 2/3 env. de l'eau contenue dans les échantillons sont libérés à des températures inférieures ou égales à 200°C . Pour les échantillons de CDMA, la perte en poids se poursuit dans l'écart de température situé entre 500°C et 700°C , ce qui s'explique par la décomposition du NaNO_3 . C'est la raison pour laquelle la perte en poids des échantillons contenant du CDMA

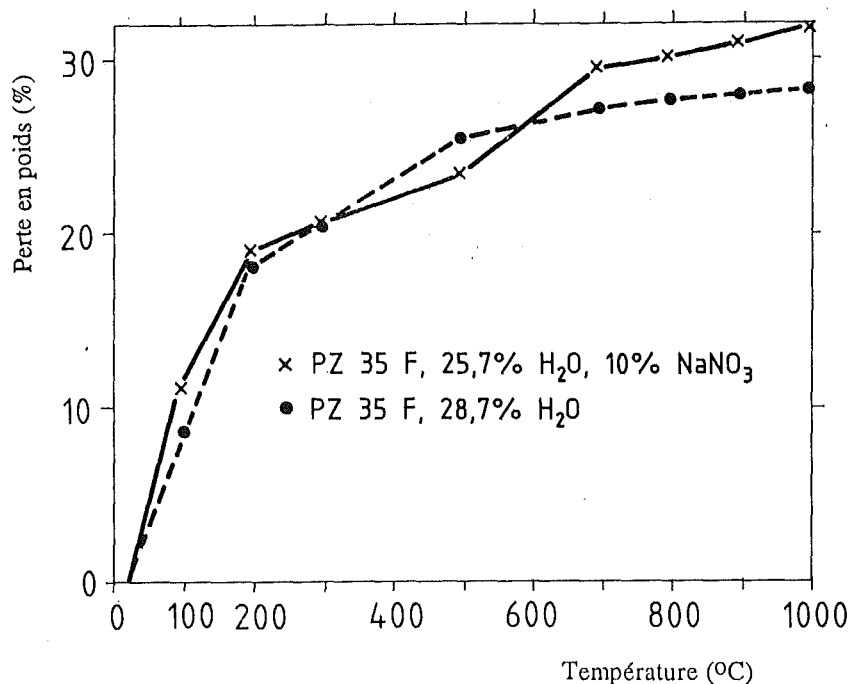


Fig. 16: Perte en poids des échantillons de ciment en fonction de la température

est, malgré une teneur en eau plus faible, généralement supérieure à celle des échantillons d'enrobé à base de liant hydraulique.

6.3.3 Radionucléides libérés par des colis de déchets de 2001 soumis à une charge thermique

Les essais en laboratoire permettent uniquement de déterminer la relation entre la température et la quantité d'eau libérée par les produits à base de ciment. La quantité d'eau et par conséquent d'aérosols radioactifs libérée par les colis de déchets contenant des produits à base de ciment est toutefois, comme on peut aisément l'admettre, fonction de l'énergie transmise dans le colis. Pour déterminer le terme source, on a, par conséquent, réalisé des expériences dans des conditions définies à l'aide de colis de 2001. Les analyses ont été effectuées avec des produits à base de ciment et de CDMA inactifs introduits dans des fûts à rouleaux suagés de 2001. Le traceur con-

tenu dans les produits était du CsNO_3 . La durée de combustion de l'incendie accidentel (fuel léger) a été fixée à 60 minutes. L'énergie transmise au produit à base de ciment représente, dans les conditions d'essai, env. 10% de l'inventaire énergétique du combustible, celui-ci étant équivalent à env. $4,3 \text{ E6 KJ}$. Les analyses ont permis de définir la perte en poids des produits, la quantité d'eau libérée et le rejet de Na et de Cs.

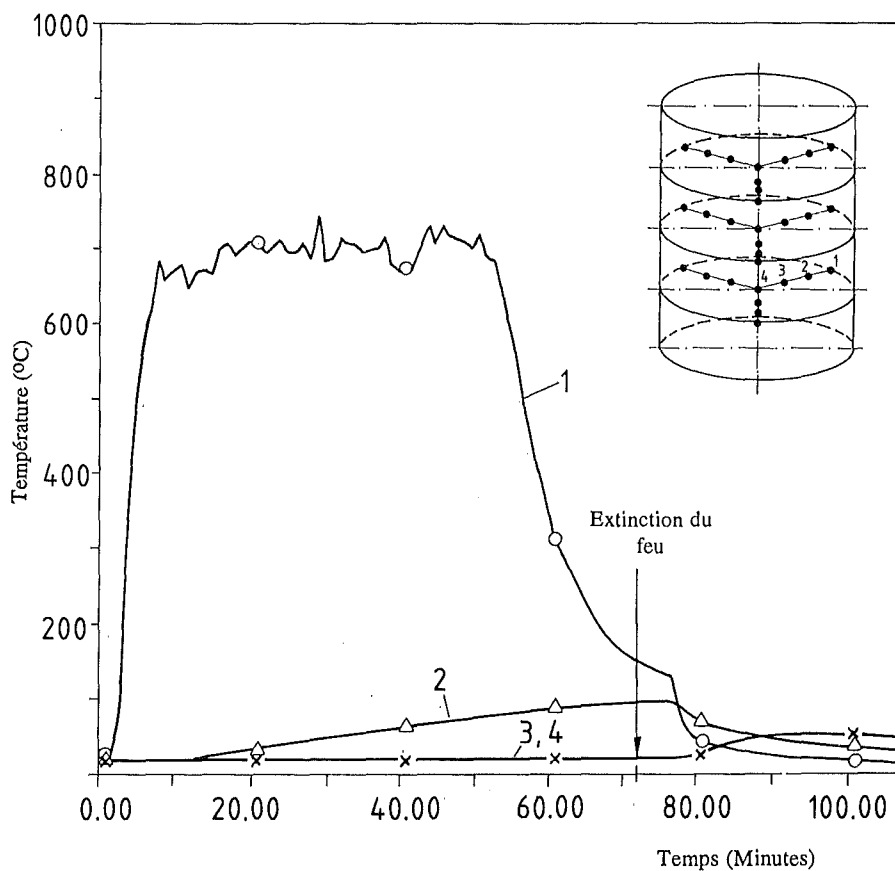


Fig. 17: Evolution de la température dans le thermocouple le plus bas observée lors d'un essai à l'échelle 1 visant à déterminer la quantité de radionucléides libérés par les colis de déchets enrobés de ciment au cours d'une combustion de 70 minutes (combustible : 60 l de fuel léger)

La distribution de température au sein du produit à base de ciment a par ailleurs été déterminée, ce qui permet d'établir une comparaison avec des valeurs obtenues par calcul et d'apprécier la précision des modèles de calculs appliqués.

La figure 17 représente la disposition des thermocouples dans le produit et la distribution de température dans le thermocouple le plus bas. La description détaillée de l'exécution de l'essai est donnée dans la partie /15/ de la bibliographie.

La quantité totale d'eau libérée dans les conditions d'essai a atteint 10 l, ce qui correspond à env. 10% de la teneur en eau. Les rejets de Na et de Cs représentaient chacun 10^{-3} % de l'inventaire. Le rapport Na/Cs du produit, égal à 3,6, correspondait relativement bien au rapport de Na/Cs contenus dans l'eau libérée, qui, lui, était égal à 3,2. Ceci permet de conclure que le rejet n'est pas spécifique aux éléments mais s'opère par l'intermédiaire d'aérosols. Il existe par ailleurs une proportionnalité entre l'évolution en fonction du temps du rejet d'eau et l'évolution du rejet de Na/Cs, ce qui peut également constituer un critère permettant d'affirmer que le rejet de Na/Cs s'opère par le biais d'aérosols.

Les mesures de température ont indiqué que les températures maximales relevées sur l'enveloppe extérieure du fût se situent autour de 700°C. On a pu constater la formation, au sein du produit, d'un gradient de température très prononcé, conditionné par la faible conductibilité thermique du produit à base de ciment. La température maximale mesurée au coeur du produit était d'env. 80°C et n'a été atteinte qu'après extinction de l'incendie accidentel.

Les résultats des essais destinés à déterminer le rejet d'activité provoqué par une charge thermique appliquée sur des produits à base de ciment-CDMA ainsi que les mesures de températures ont été pris en compte, tout comme les résultats des études portant sur le rejet d'aérosols, dans les considérations de sûreté relatives au projet d'exploitation du site de stockage final Konrad.

6.4 Propriétés chimiques des produits à base de ciment-CDMA

6.4.1 Tenue au rayonnement

L'absorption de particules alpha ou de rayonnement bêta/gamma au sein de la matrice à base de liant hydraulique peut, en principe, provoquer une modification des propriétés du produit (p. ex. la résistance à la compression) et entraîner, en raison de la teneur en H_2O , la formation de gaz de radiolyse. Les conséquences de l'irradiation sur les propriétés des produits à base de déchets de compositions différentes dépendent de l'activité spécifique, de la composition des radionucléides et de la durée d'irradiation.

Les doses d'irradiation intégrales retenues dans le cas de produits à base de ciment-CDMA sont d'env. $5 \text{ E}8$ rad pour la dose alpha et d'env. $3 \text{ E}7$ rad pour la dose bêta/gamma. La variation de la dose en fonction du temps est mise en évidence sur la figure 18 permettant de constater que la dose gamma maximale est atteinte dès 10^2 années env., la dose alpha maximale à partir de 10^3 années seulement.

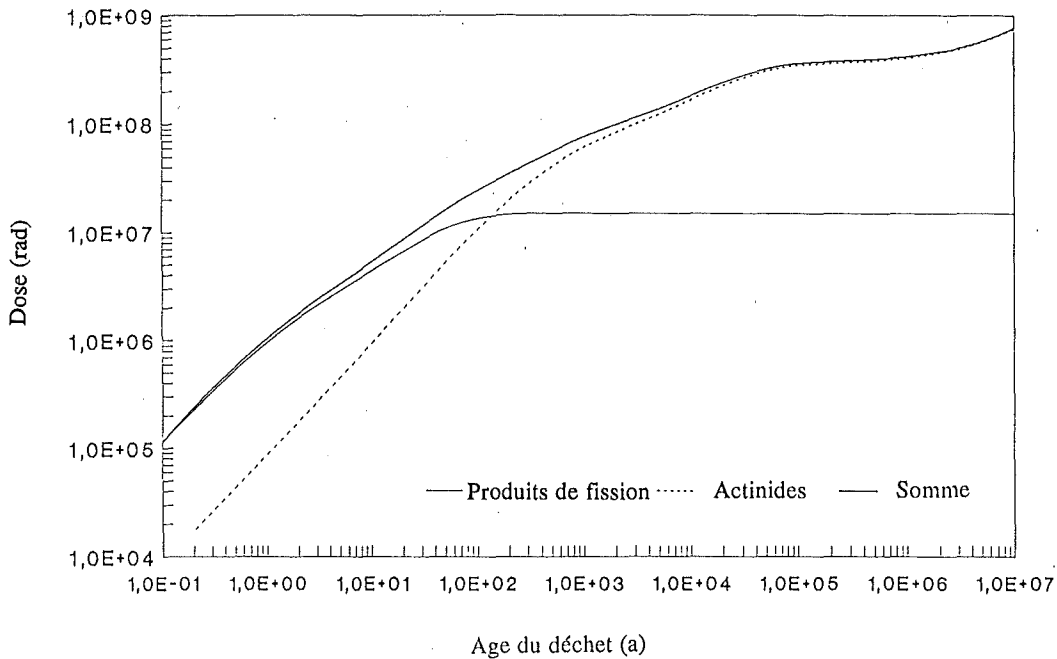


Fig. 18: Dose β/γ - ou α -calculée, en fonction du temps, pour un produit à base de ciment-CDMA

Compte tenu des résultats des analyses effectuées jusqu'à présent, on peut dire que les changements sensibles des propriétés de la matrice à base de liant hydraulique (p. ex. une variation de la résistance à la compression) n'apparaissent que lorsque les doses de rayonnement sont $> 10 \text{ E10 rad /16/}$. Par conséquent, seule la formation de gaz de radiolyse sera prise en considération pour évaluer la tenue au rayonnement de produits à base de ciment-CDMA.

6.4.1.1 Formation de gaz de radiolyse lors d'une irradiation bêta/gamma

Les produits à base de ciment-CDMA contenant 30% (en poids) d'eau, l'action des rayonnements alpha et bêta/gamma peut par conséquent engendrer la formation de gaz de radiolyse dont l'un des principaux est l'hydrogène. Pour des raisons de sécurité, il est essentiel d'analyser la formation d'hydrogène sachant qu'au contact de l'air, celui-ci peut entraîner la constitution de mélanges gazeux explosifs. Des expériences d'irradiation ont par conséquent été réalisées sur des produits à base de ciment-CDMA et des échantillons d'enrobé à base de liant hydraulique. Ces derniers ont fait fonction d'échantillons comparatifs. Les études ont été effectuées à l'aide d'une source d'irradiation au ^{60}Co et d'un accélérateur linéaire d'électrons de 10 MeV. La description détaillée des expériences figure dans le rapport /17/. Les principaux résultats des expériences d'irradiation au ^{60}Co sont indiqués sur les figures 19 à 21. Les quantités de gaz de radiolyse définies au cours de ces analyses sont données sous forme de débit molaire normalisé n , en considérant une énergie de radiation de 10^{27} eV . L'on tiendra compte des différences de doses gamma et de masses d'échantillons. Les résultats de ces expériences se résument comme suit :

- L'hydrogène et l'oxygène sont les seuls gaz de radiolyse formés ; l'azote et les oxydes d'azote n'ont pas pu être mis en évidence.

- Les échantillons d'enrobé à base de liant hydraulique ne contenant ni NaNO_3 , ni simulation de CDMA, ne produisent, par irradiation gamma, que de l'hydrogène. Les quantités sont comprises entre 3 et 8 ml H_2 (conditions TPN) par kg d'enrobé et par mégarad. Cette quantité correspond approximativement à la quantité d'hydrogène dont on peut prévoir la formation, compte tenu de la teneur en eau et de la valeur G relative à l'eau.

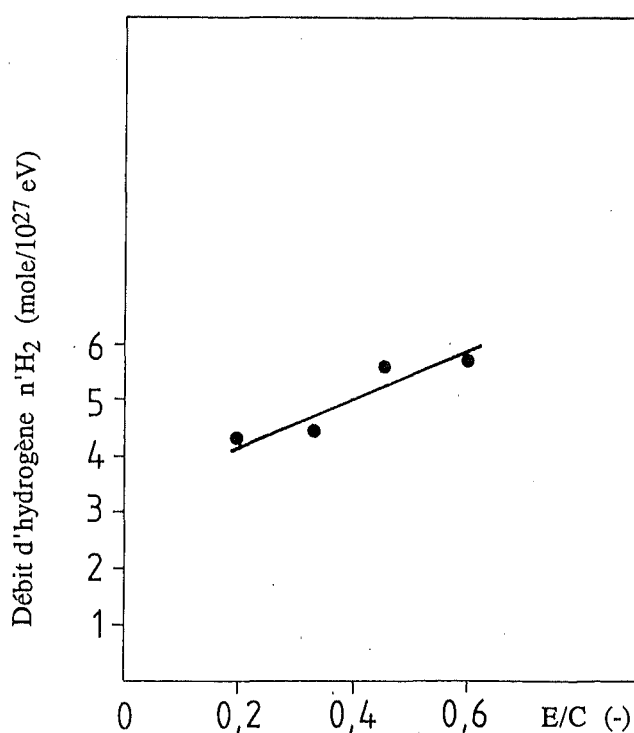


Fig. 19: Débit d'hydrogène produit par radiolyse en fonction du rapport E/C

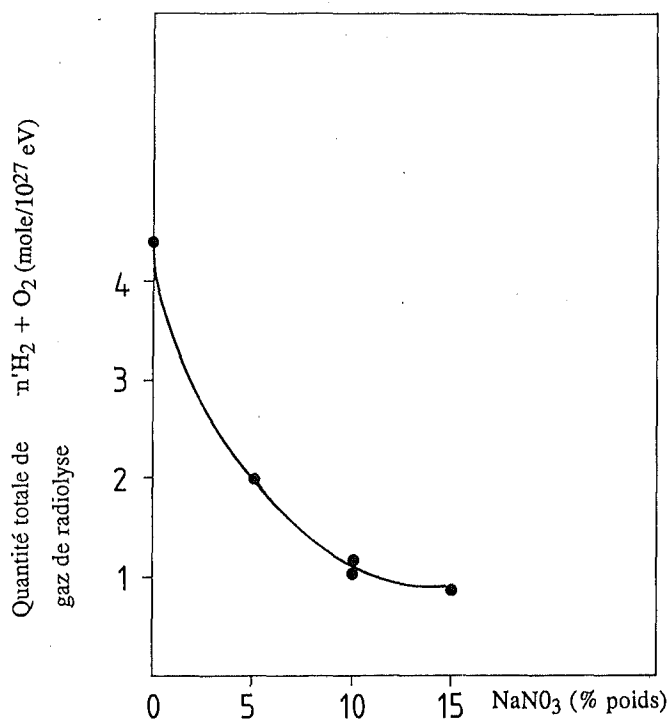


Fig. 20: Quantité totale de gaz de radiolyse (normalisé) en fonction de la teneur en nitrate du produit à base de ciment

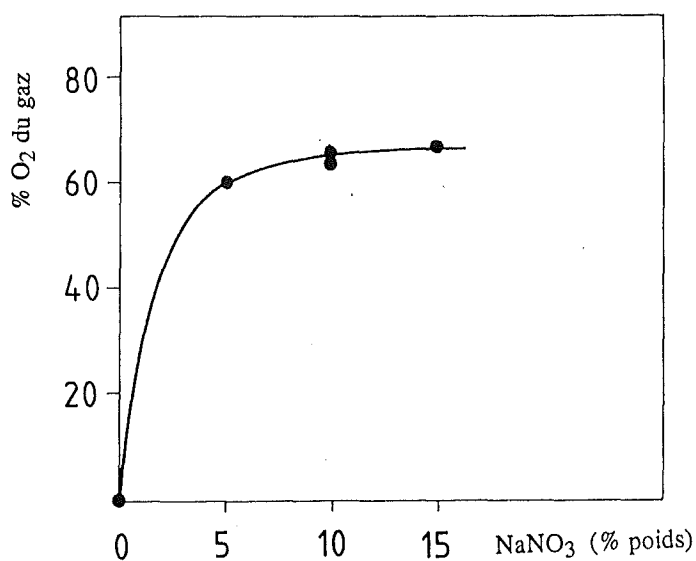


Fig. 21: Teneur en O_2 du gaz de radiolyse en fonction de la teneur en nitrate du produit à base de ciment

- On observe deux réactions essentielles dans le cas d'échantillons contenant du NaNO_3 : le débit d'hydrogène est réduit à env. 1/10 de la valeur relevée sur les échantillons exempts de nitrate et il se forme, outre l'hydrogène, de l'oxygène. Ces deux réactions s'expliquent par la présence de NO_3^- , qui, d'une part, constitue un intercepteur efficace d'électrons et de radicaux d'hydrogène, précurseurs des H_2 , et d'autre part, forme du O_2 lors de la radiolyse /18/.
- Lorsque le rapport E/C est croissant et la teneur en eau par conséquent plus élevée, la quantité d'hydrogène qui s'est formée s'accroît faiblement, l'augmentation n'étant pas proportionnelle à la teneur en eau.
- Une augmentation des temps de durcissement de l'enrobé à base de liant hydraulique avant l'irradiation entraîne une réduction maximale de 25% de la quantité d'hydrogène. Cette réaction est liée à la transformation, en raison du degré d'hydratation croissant, de l'eau libre des pores en phases d'hydrates de l'enrobé.
- Les expériences d'irradiation réalisées à l'aide de l'accélérateur d'électrons linéaire de 10 MeV, qui met en évidence un débit de dose nettement plus élevé que celui lié à la source au ^{60}Co , révèlent une correspondance favorable avec les résultats de l'irradiation au ^{60}Co . Par conséquent, aucun effet relatif au débit de dose n'a été observé lors des expériences.

6.4.1.2 Formation de gaz de radiolyse lors de l'irradiation alpha

Comme indiqué précédemment, les doses maximales d'irradiation alpha pouvant se présenter pour des produits à base de ciment-CDMA sont d'environ 10^8 rad. Afin d'évaluer la formation de gaz de radiolyse créé par rayonnement alpha, on a réalisé des expériences sur des échantillons à base de ciment-CDMA additionnés

de Pu. Le débit de dose appliqué était compris entre $2 \text{ E}4$ et $8 \text{ E}4$ rad/h pour une dose totale de $4 \text{ E}7 - 1 \text{ E}8$ rad /19/.

Les résultats indiquent, comme précédemment, que l'hydrogène et l'oxygène sont les seuls gaz de radiolyse formés dans le cas de produits à base de ciment-CDMA. Le débit d'hydrogène est situé entre 0,8 et 1,7 ml par kg de produit à base de ciment-CDMA et par mégarad. Cette valeur est au maximum quatre fois supérieure au débit d'hydrogène créé par rayonnement bêta/gamma, ce qui s'explique par les différents effets radiochimiques des divers types de rayonnements. Dans le cas de l'irradiation alpha, les produits primaires sont constitués, en raison de l'énergie importante des particules alpha, dans un volume restreint à concentration comparativement élevée, déterminant le degré de probabilité d'une réaction entraînant la formation d'hydrogène ($\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$)/18/. Le débit d'hydrogène relevé sur des échantillons à base de CDMA est 5 à 10 fois inférieur à la valeur mesurée sur des échantillons exempts de NaNO_3 , ce qui est une nouvelle fois dû à l'effet intercepteur du NO_3^- .

7. Radionucléides libérés par les colis au contact de solutions aqueuses

Le phénomène du rejet, par l'intermédiaire des voies d'eau, de radionucléides provenant des produits à base de déchets constitue une voie privilégiée de recherche. Le stockage définitif dans des formations géologiques profondes, tel qu'il est prévu en République fédérale d'Allemagne, peut, à long terme, entraîner la dispersion de radionucléides dans la biosphère par le seul contact des produits de déchets avec de l'eau ou des solutions salines, et le transport de ces radionucléides à travers les couches géologiques.

En ce qui concerne les radionucléides libérés par les produits à base de ciment-CDMA, il est nécessaire d'établir une distinction entre le rejet à court terme qui n'engendre aucune modification sensible de la matrice en raison de l'action de solutions aqueuses, et le rejet à long terme dont l'étude tiendra

également compte de l'action chimique du lixiviant exercée sur la matrice à base de liant hydraulique. La période de rejet à court terme ou à long terme sera donc déterminée en fonction de la composition chimique de la solution aqueuse. Il convient de tenir compte, dans le cadre du stockage final dans des solutions salines tel qu'il est prévu en République fédérale d'Allemagne, de la présence de solutions saturées de compositions différentes. Les interactions chimiques entre les produits à base de ciment et les solutions salines, facteurs essentiels influençant le rejet à plus long terme de radionucléides, seront explicitées plus longuement au chapitre 8.

Lorsque les recherches relatives à la cimentation des concentrats de déchets MA ont été entamées (1977), il était impossible de déterminer les conditions spécifiques aux sites de stockage selon lesquelles ces études auraient pu être menées. Les expériences ont par conséquent été réalisées au moyen du procédé de lixiviation alors appliqué à l'échelle internationale (procédé AIEA ou ISO) /20,21/. Elles étaient tout d'abord axées sur des analyses effectuées avec du Cs et du Sr, étant donné que ces nucléides présentent le degré d'activité le plus élevé au sein du concentrat d'évaporateur de déchets MA. Au fur et à mesure que le choix d'un site de stockage final en République fédérale d'Allemagne se concrétisait (Konrad ou Gorleben), les conditions expérimentales furent adaptées aux données réelles. Indépendamment de ces changements, les résultats obtenus à l'aide des procédés AIEA ou ISO permettent toutefois d'établir des comparaisons relatives entre les produits à base de ciment de compositions différentes.

7.1 Lixiviation de Césium et de Strontium

La lixiviation de Cs/Sr a non seulement été déterminée par les procédés internationaux, mais aussi à l'aide d'un essai rapide de conception propre effectué à température élevée (80°C). On a ainsi pu obtenir, dès le premier jour de l'analyse, des informations concernant le rejet éventuel observé sur des produits de compositions différentes /22/.

La lixiviation de Cs/Sr a été analysée en fonction de nombreux paramètres tels que les adjuvants, le type de ciment, la température et le temps de prise. Les résultats ayant d'ores et déjà été exposés, on se contentera d'en présenter un résumé /22,23/.

Le rejet a été mesuré par le coefficient de diffusion D, calculé à partir de la pente m de la droite de régression, lorsque la quantité libérée est exprimée en fonction de la racine du temps.

$$D = \frac{\pi \cdot m^2 \cdot V^2}{4 \cdot F^2} \quad \text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$$

(m = pente, V = volume de l'échantillon en cm³, F = surface de l'échantillon en cm²)

Ce coefficient de diffusion est indépendant de la durée de l'analyse. Le taux de lixiviation, dépendant quant à lui de la durée de l'analyse, est également fréquemment utilisé et se calcule à partir de D, selon la formule suivante :

$$R_t = \rho \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \quad \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$$

(ρ = densité de l'échantillon, t = durée de l'essai en jours)

7.1.1 Influence des adjuvants minéraux

Le rejet de radionucléides bien déterminés peut être réduit par l'addition de matières minérales. A partir d'une bibliographie, on a analysé les matériaux suivants, disponibles dans le commerce et sélectionnés selon leur capacité d'échange d'ions et la sélectivité d'ions :

- Vermiculite, naturelle et expansée
- Bentonite naturelle (bentonite calcique)
- Bentonite activée (bentonite Na)
- Bentonite activée aux acides
- Illite

- Attapulgite
- Kaolinite
- Zéolithes synthétiques.

Les analyses permettent de constater que seule la bentonite naturelle réduit considérablement le rejet de Cs, bien que celle-ci ne contienne qu'une faible teneur en montmorillonite. Le rejet de Sr ne subit aucune influence, ceci quel que soit le cas étudié. Les coefficients de diffusion relatifs au rejet de Cs dans l'eau courante, coefficients déterminés lors de ces expériences, sont rassemblés dans le tableau 12. Compte tenu de ces résultats, seule la bentonite calcique naturelle sera retenue pour réaliser les analyses ultérieures. Il convient de noter, à ce titre, que l'addition de bentonite calcique entraîne une réduction de la résistance à la corrosion des échantillons à base de ciment. Cette réaction sera décrite plus explicitement au chapitre 8.

Tableau 12: Influence de divers matériaux argileux sur D, coefficient effectif de diffusion de Cs dans les produits à base de ciment (test AIEA, eau courante, E/C = 0,38, produits additionnés de 5% de minéraux argileux)

	D (cm ² .d ⁻¹)
Sans adjuvant	2,3 E-4
Bentonite naturelle (Ca) (Kärlich)	5,4 E-7
Bentonite naturelle (Na) (USA)	1,6 E-5
Bentonite activée (Geisenheim)	2,9 E-5
Bentonite (H) (Niederbayern)	3,4 E-5
Bentonite naturelle (Ca) (Niederbayern)	7,9 E-5
Bentonite activée (Kärlich)	1,2 E-4
Vermiculite (USA)	1,5 E-4
Kaolinite	2,4 E-4
Illite	2,4 E-4
Zéolithe	1,3 E-3
Attapulgite	3,3 E-3

La figure 22 représente la relation entre le rejet de Cs et la teneur en bentonite du produit à base de ciment. Alors que le rejet de Cs se trouve sensiblement réduit à mesure que la teneur en bentonite s'accroît, on n'observe aucune action sur le rejet de Sr.

Afin d'améliorer la rétention de Sr, un certain nombre d'adjuvants disponibles dans le commerce sous forme d'adjuvants hydrofuges ont par conséquent été analysés. Comme on peut le constater sur la figure 23, le silicate de baryum hydraté constitue un adjuvant particulièrement efficace, tandis que l'hexafluorosilicate de baryum s'avère moins approprié. Cette constatation ne s'applique toutefois que pour des températures élevées (80°C p. ex.), l'addition de silicate de baryum hydra-

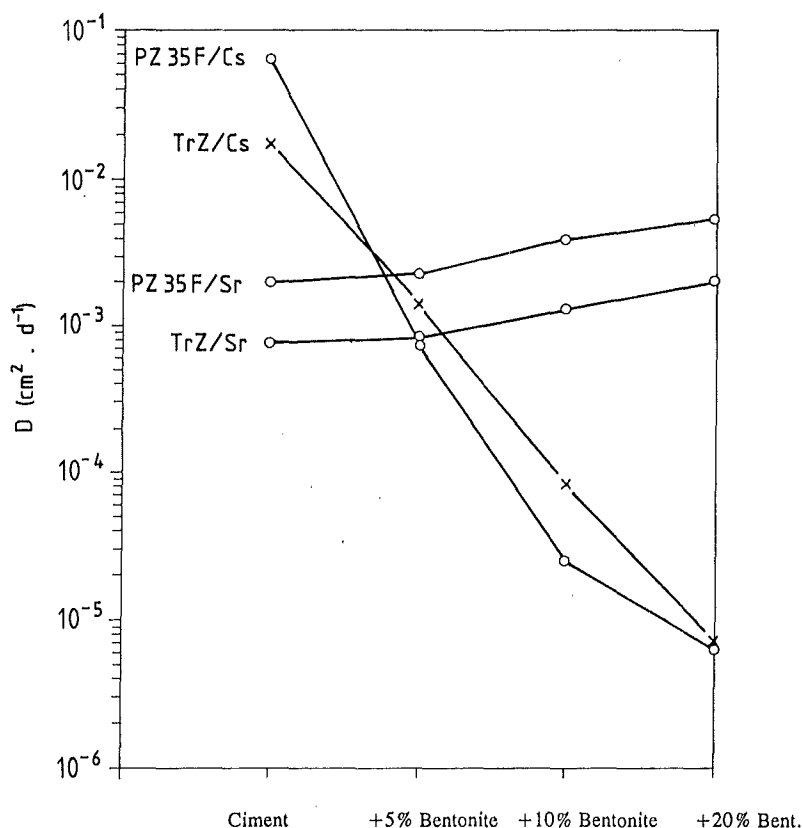


Fig. 22: Lixiviation (D) de Cs et de Sr mesurée, en fonction de la teneur en bentonite, pour des produits à base de ciment Portland et de ciment pouzzolanique (essai rapide)

té n'ayant aucun effet à température ambiante. Ces adjuvants n'exercent aucune influence sur le rejet de Cs.

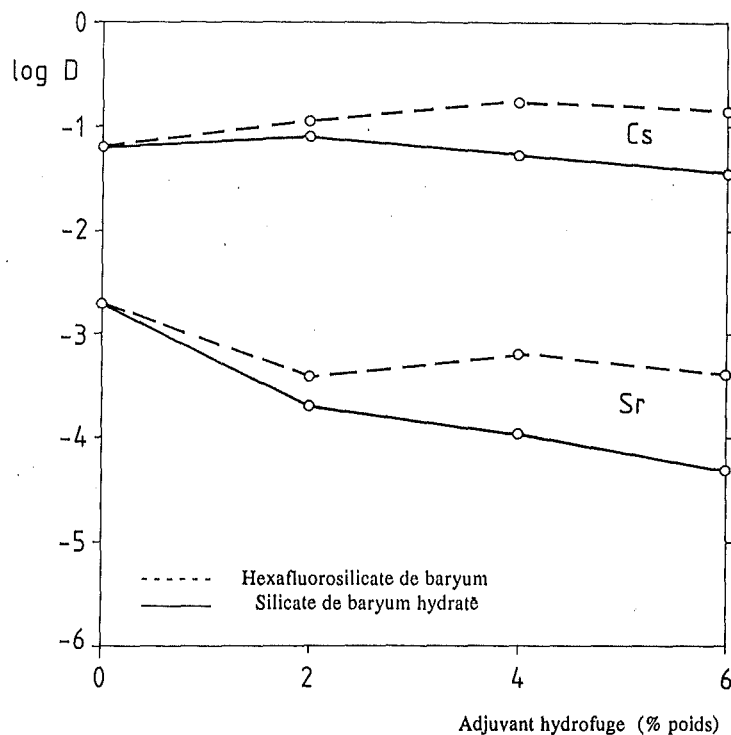


Fig. 23: Lixiviation de Cs et Sr (log D) déterminée pour un produit à base de ciment (PZ 35F, 10% (en poids) de NaNO_3 , E/C = 0,38 - 0,48) contenant des adjuvants hydrofuges

7.1.2 Influence du type de ciment

Le tableau 13 présente les coefficients de diffusion calculés par le procédé d'essai rapide pour des produits à base de ciment dont certains étaient exempts d'adjuvants, d'autres additionnés de 10% de bentonite, une troisième catégorie contenait par ailleurs 6% de silicate de baryum hydraté. Les valeurs confirment que la bentonite exerce un effet de rétention sur le Cs, le silicate de baryum hydraté exerçant cet effet sur le Sr. On observe en outre que la rétention de Cs est légèrement plus importante dans le cas de ciments pouzzolaniques HOZ 35L/NW-HS

et TrZ. Les autres types de ciments ne font apparaître aucune différence.

Tableau 13: Influence du type de ciment et des adjuvants sur le coefficient de diffusion D (cm²/d), (essai rapide, eau distillée, 80°C)

Rapport E/C	Sans adjuvants		10% Bentonite		10% Bentonite 6% BSH	
	0,38		0,52		0,88	
	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr
PZ 35F	6,4 E-2	1,1 E-3	8,1 E-4	2,8 E-3	9,3 E-4	8,3 E-4
PZ 45F	1,0 E-1	2,6 E-3	1,3 E-5	4,4 E-3	1,3 E-5	1,6 E-3
PZ 45F/HS	8,3 E-2	2,1 E-3	1,4 E-4	3,4 E-3	1,6 E-5	8,0 E-4
EPZ 35F	5,7 E-2	1,9 E-3	1,3 E-4	5,0 E-3	2,5 E-6	6,4 E-4
HOZ 35L	4,5 E-2	1,4 E-3	2,0 E-6	1,7 E-3	2,9 E-7	3,9 E-4
NW/HS						
TrZ 35L	1,7 E-2	7,7 E-4	8,2 E-5	1,3 E-3	4,1 E-6	2,8 E-4

Tableau 14: Influence du type de ciment et des adjuvants sur les coefficients de diffusion D (cm²/d) lors du test de lixiviation de l'AIEA

Rapport E/C	Sans adjuvants		10% Bentonite		10% Bentonite 6% BSH	
	0,38		0,52		0,88	
	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr
PZ 35F	1,8 E-3	1,5 E-5	2,1 E-8	3,7 E-5	1,6 E-8	6,0 E-5
PZ 45F/HS	2,8 E-3	5,8 E-5	5,2 E-8	6,2 E-5	7,7 E-8	3,2 E-5
PZ 35L	1,1 E-3	1,8 E-5	6,3 E-8	5,5 E-5	5,1 E-8	3,3 E-5
NW/HS						
TrZ 35L	1,3 E-4	1,5 E-5	8,7 E-9	2,7 E-5	2,3 E-8	1,2 E-5

Le tableau 14 présente les résultats correspondants, établis selon le test de lixiviation de l'AIEA. Comme précédemment, le rejet de Cs se trouve réduit dans le cas du ciment TrZ. Ces résultats ne permettent cependant pas de conclure que l'on re-

tiendra en priorité le HOZ et le TrZ pour la cimentation de CDMA. Il est en effet nécessaire de tenir compte également de la résistance à long terme des produits et des conditions d'exploitations.

7.1.3 Influence de la teneur en sels du produit

Pour effectuer les analyses, on a mis au point des échantillons contenant soit 0% à 16,3% de sels (échantillons en PZ), soit 19,5% de sels (échantillons additionnés de bentonite et de silicate de baryum hydraté).

Tableau 15: Relation entre le coefficient effectif de diffusion D (cm²/d) et la teneur en sels du produit final (essai rapide, 80°C, H₂O distillé)

Teneur en sels (% poids)	PZ 35F (E/C = 0,39)		PZ 35F + 10% Bentonite + 6% BSH (E/C = 0,88)	
	Cs	Sr	Cs	Sr
0	8,4 E-2	5,6 E-5	1,1 E-5	9,2 E-5
5	9,6 E-2	1,3 E-4	1,2 E-5	2,9 E-5
10	9,5 E-2	6,5 E-4	3,9 E-4	1,5 E-4
15	5,4 E-2	3,4 E-4	1,3 E-3	1,7 E-5
16,3	7,8 E-2	9,7 E-4	1,8 E-3	9,2 E-6
19,5	-	-	2,4 E-3	4,0 E-6

Les résultats indiqués dans le tableau 15 révèlent que le rejet de Cs augmente en même temps que la teneur en sels, et ceci uniquement lorsque les échantillons contiennent des adjuvants. Cette réaction est due à la concentration élevée de Na des échantillons, impliquant par ailleurs une réduction du taux d'adsorption de Cs de la bentonite. On ne note aucune relation entre le rejet de radionucléides et la teneur en sels, ni dans

le cas d'échantillons exempts d'adjuvants, ni en présence de Strontium.

7.1.4 Influence du temps de prise

Afin d'évaluer l'influence du temps de prise, on a mis au point plusieurs échantillons parallèles en PZ dont certains étaient exempts d'adjuvants, d'autres additionnés de bentonite, une troisième catégorie contenait de la bentonite et du silicate de baryum. Selon la méthode de l'essai rapide, ces échantillons ont été immergés dans de l'eau distillée et dans une solution saline quinaire, et analysés au terme de temps de prise compris entre une semaine et 6 mois. Les essais indiquent, pour l'ensemble du domaine de mesure, que le temps de prise n'exerce aucune influence sur le rejet de Cs/Sr, ce qui s'explique par le fait que les principales réactions déterminant la structure des produits à base de ciment se produisent d'ores et déjà au cours de la première semaine.

7.1.5 Lixiviation de Cs/Sr en fonction de la température

La relation entre les coefficients de diffusion et la température est généralement déterminée par une équation d'Arrhénius du type :

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$$

Q représente l'énergie d'activation. Si l'on exprime les logarithmes des constantes de diffusion en fonction des inverses des températures absolues, on doit obtenir une droite dont la pente permet de calculer l'énergie d'activation Q.

Les coefficients de diffusion ont été déterminés à différentes températures par la méthode d'essai rapide. Les résultats ainsi que les valeurs des énergies d'activation calculées à partir de ceux-ci sont indiqués dans le tableau 16. On constate que la valeur peu élevée du Sr en présence de silicate de baryum hydraté indique que, pour ce produit, le rejet de Sr ne dépend

que faiblement de la température. Les autres valeurs ont le même ordre de grandeur que les valeurs des énergies d'activation /24/.

Tableau 16: Influence de la température sur le coefficient effectif de diffusion D (cm²/d), (essai rapide, eau distillée)

Température (°C)		25	40	60	80	Energie d'activation (kcal /mole)
PZ (E/C=0,38)	Cs	1,8 E-3	8,3 E-3	2,2 E-2	7,8 E-2	13,7
	Sr	1,2 E-5	8,3 E-5	3,6 E-4	1,6 E-3	18,3
PZ + 10% BN (E/C=0,52)	Cs	7,1 E-8	1,3 E-6	7,5 E-6	5,9 E-5	24,7
	Sr	4,4 E-5	1,6 E-6	5,7 E-4	2,4 E-3	15,0
PZ + 10% BN + 6% BSH (E/C=0,88)	Cs	6,6 E-8	1,2 E-6	2,5 E-6	2,8 E-5	21,2
	Sr	7,4 E-5	1,7 E-4	3,9 E-4	8,5 E-4	9,2

7.1.6 Influence de la taille de l'échantillon

Les essais ont été réalisés dans le but de vérifier l'applicabilité des résultats des études effectuées en laboratoire sur des échantillons réels. Pour ce faire, on a utilisé des échantillons de 200 l destinés à évaluer les influences des appareils utilisés sur les propriétés des produits. Ces essais de longue durée s'étaleront sur une période de plusieurs années.

7.1.6.1 Etudes réalisées sur des échantillons inactifs

Ces études ont été effectuées avec deux échantillons mis au point à l'aide d'un malaxeur à train valseur et mouvement épicycloïdal, tel qu'il est utilisé au sein du KfK pour cimenter les concentrats d'évaporateur. La composition de la simulation de CDMA utilisée est représentée dans le tableau 17. Les échan-

tillons (volume : 160l) sont conservés dans 160 l de solution Q à 40°C.

Les résultats obtenus à ce jour s'appliquent à des périodes d'essai allant jusqu'à 6 ans. Le dégagement de Cs en fonction du temps est représenté sur la figure 24. Des résultats d'analyses effectuées en laboratoire ont été indiqués à titre de comparaison.

Tableau 17: Composition de la simulation de CDMA utilisée lors des essais de lixiviation effectués sur les produits (2001)

Composants	kg/100 kg
Eau courante KfK	75,04
NaNO ₃	21,78
CsNO ₃	2,53
Ca(NO ₃) ₂	0,01
Mg(NO ₃) ₂	0,01
Fe(NO ₃) ₃	0,005
NaF	0,109
Na ₂ HPO ₄	0,111
TBP	0,01
DBP/MBP (1:1)	0,005
NaOH	0,005
Marlophen 812	0,060
Marlox FK 64	0,060
Kérosène	0,001

On observe que le rejet de Cs mesuré sur des échantillons laboratoire est comparable au rejet relevé sur des échantillons réels, ceci pendant un temps d'essai allant jusqu'à 200 jours. Au-delà de cette période, les échantillons laboratoire libèrent la totalité de l'inventaire de Cs. Un rejet important de Cs, qui serait alors lié aux propriétés du produit et à ses condi-

tions de mise au point (p. ex. une porosité élevée), ne peut pas être mis en évidence à l'aide de ces résultats.

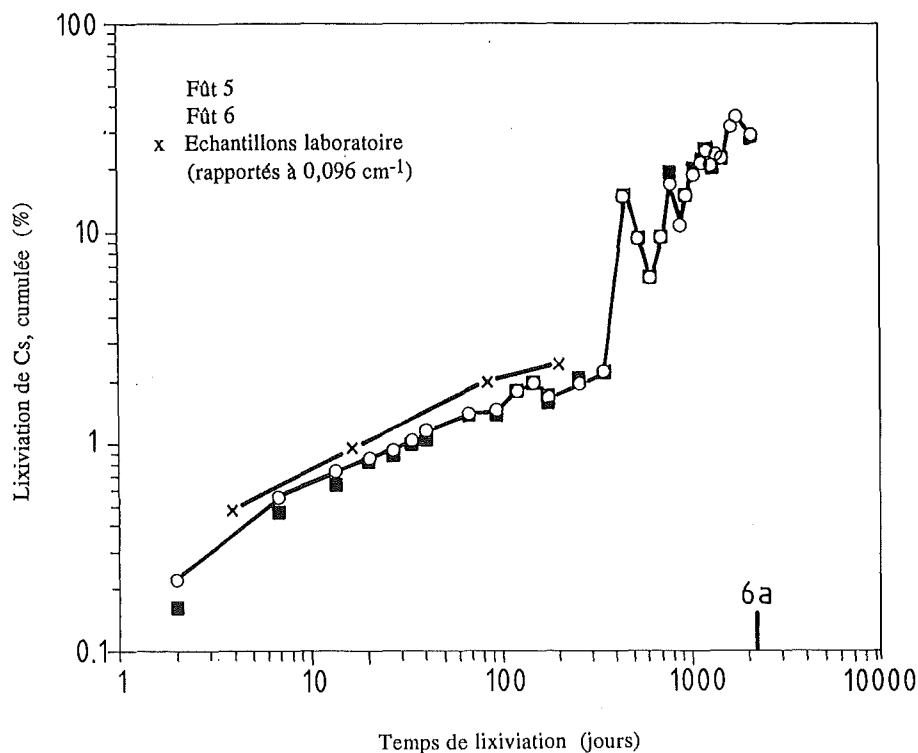


Fig. 24: Evolution dans le temps de la lixiviation de Cs mesurée sur des échantillons de ciment-CDMA inactifs, $S/V = 0,096 \text{ cm}^{-1}$ (comparaison avec des échantillons laboratoire) placés dans une solution Q, 40°C

En observant les échantillons réels, on constate une augmentation sensible du rejet de Cs au terme d'env. 600 jours, réaction qui peut être due au degré de corrosion élevé des échantillons et, par conséquent, à l'augmentation de la surface par fissuration. La figure 25 représente un échantillon après un temps d'essai de 6 ans faisant apparaître l'action très nette de la corrosion à la surface.

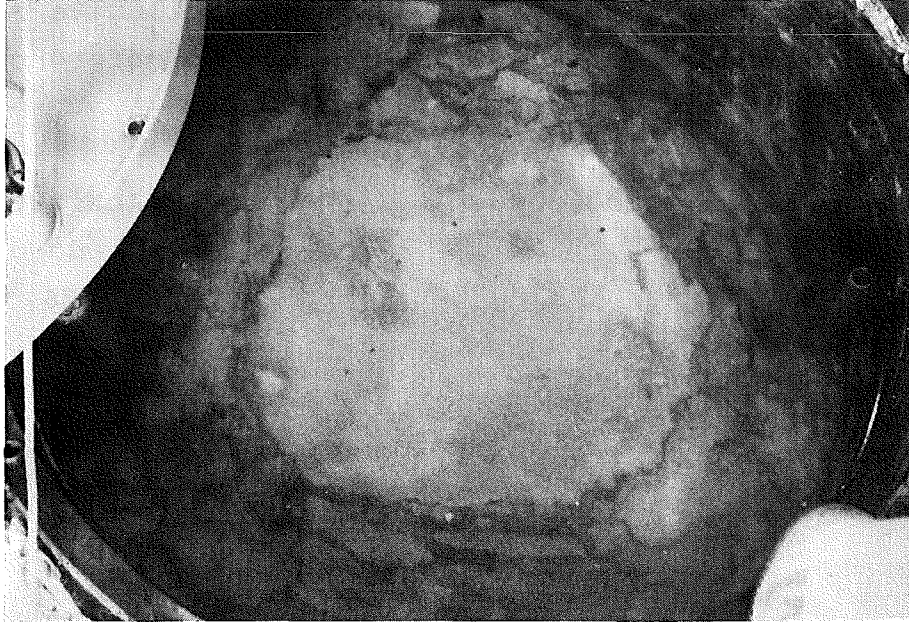


Fig. 25: Produit inactif à base de ciment (200 l) corrodé dans la solution Q (durée de l'essai : 6 ans, $T = 40^{\circ}\text{C}$)

7.1.6.2 Etudes réalisées sur des échantillons réels

Parallèlement aux essais précédents, on a réalisé des études sur deux échantillons mis au point au sein de l'unité de cimentation du KfK. En raison des radiations, seuls les échantillons à base de ciment-déchets FA présentant un débit de dose gamma faible ont été utilisés. Les données relatives à l'activité totale et à la distribution d'activité sont indiquées dans le tableau 19 ; le tableau 20 donne la composition chimique du concentrat de déchets FA utilisé.

Tableau 18: Composition des produits réels à base de ciment (200 l)

PZ 45F	156,3 kg
Eau	98,5 kg
Sels	26,2 kg
Poids total	281,0 kg
Densité	1,7 kg/l

Tableau 19: Composition radiochimique des produits réels à base de ciment (200 l) (date de référence : 15.11.1984)

Radionucléides	Activité (Bq/200l de produit)
^3H	2,9 E6
^{22}Na	6,2 E6
^{54}Mn	1,4 E7
^{60}Co	6,9 E6
^{95}Zr	4,9 E7
^{95}Nb	1,4 E8
$^{106}\text{Ru}/^{106}\text{Rh}$	2,9 E9
^{125}Sb	5,3 E8
^{134}Cs	7,9 E7
$^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$	7,2 E8
$^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr}$	8,5 E8
^{241}Am	5,8 E8
Activité alpha totale	1,14 E9
Activité bêta totale	8,50 E9
	(g/200l de produit)
Pu	0,38 E-1
Uranium	1,57 E2

Composition isotopique de Pu et U lors de la cimentation.
(% at.)

^{238}Pu	1,0	^{235}U	0,31
^{239}Pu	62,58	^{238}U	99,69
^{240}Pu	26,08		
^{241}Pu	6,24		
^{242}Pu	4,10		

Lors de la mise au point des échantillons de 2001, on a prélevé sur chacun d'eux six fractions de 100 ml destinées, après leur durcissement, à la réalisation d'essais en laboratoire. On a ainsi déterminé la valeur suivante de résistance à la compression : $14 \pm 1 \text{ N/mm}^2$.

Tableau 20: Composition chimique du concentrat d'évaporateur de déchets FA

Na ⁺	101,30	g/l
Ca ²⁺	0,07	
Fe ³⁺	0,17	
Cr ³⁺	0,05	
Ni ²⁺	0,41	
Cl ⁻	22,45	
F ⁻	2,85	
SO ₄ ²⁻	18,81	
NO ₃ ⁻	55,44	
Densité	1,202	kg/l
Valeur pH	11,90	
Extrait sec	250,00	g/l

La figure 26 représente l'appareillage utilisé pour réaliser les essais. Les essais actifs seront effectués, tout comme les essais inactifs, dans une solution Q (400l dans le cas présent), à une température de 40°C.

Les résultats obtenus à ce jour couvrent une période d'essai de 3 ans. Les expériences visant à déterminer le rejet de radionucléides dans les solutions ont uniquement mis en évidence le rejet de ¹³⁴Cs/¹³⁷Cs. Les résultats sont représentés sur la figure 27. Par rapport aux échantillons inactifs, le rejet de Cs est légèrement plus important au début de la période d'essai, ce qui peut s'expliquer par le rapport E/C plus élevé et, par conséquent, la porosité accrue des échantillons. On constate qu'au terme de 600 jours de conservation, les échantillons actifs et inactifs libèrent des quantités comparables de Cs.

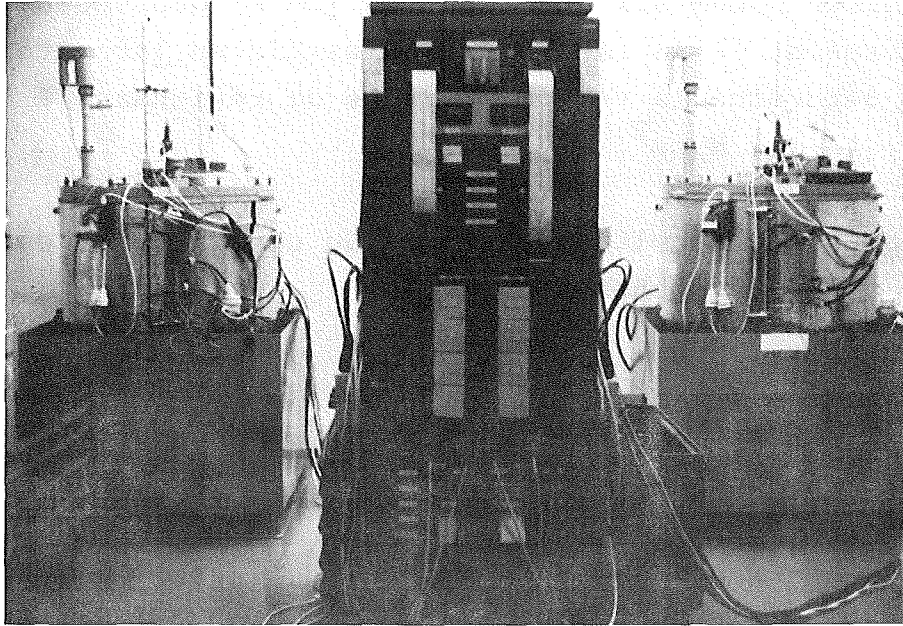


Fig. 26: Boucles de lixiviation utilisées pour des produits réels à base de ciment-CDFA (2001) (solution Q, 40°C)

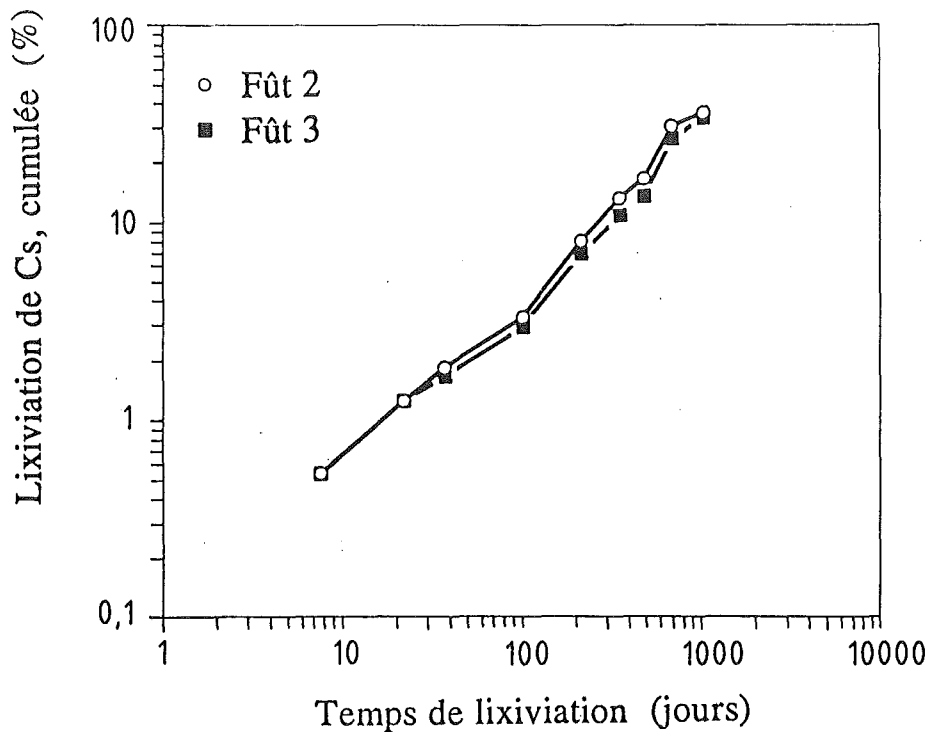


Fig. 27: Evolution dans le temps de la lixiviation de ^{137}Cs déterminée pour des produits réels à base de ciment (2001)

Comme indiqué précédemment, ces essais sont conçus comme des essais de longue durée. Les résultats définitifs seront relatés plus explicitement dans un exposé ultérieur.

8. Résistance à la corrosion des produits à base de ciment

8.1. Généralités

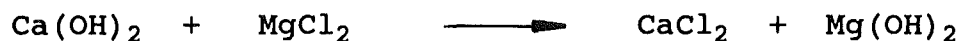
La corrosion s'exerçant sur des produits à base de ciment introduits dans les solutions aqueuses est un paramètre important dont peut dépendre le rejet à long terme de radionucléides contenus dans les produits à base de ciment, étant donné que la corrosion peut, par exemple, être à l'origine d'une augmentation de la surface. L'importance de la corrosion chimique de la solution dépend entre autres de la composition de la solution exerçant une action corrosive.

Un certain nombre d'études très complètes ont donc été menées afin d'évaluer la résistance à la corrosion de produits à base de ciment de compositions différentes et d'expliquer les mécanismes de la corrosion.

Les réactions chimiques caractérisant les processus de corrosion permettent de distinguer trois types d'actions :

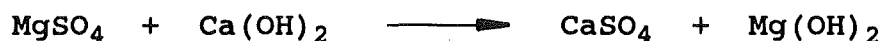
- I. La corrosion par lixiviation
- II. La corrosion par suite de réactions d'échange et de la lixiviation de constituants facilement solubles
- III. La corrosion provoquée par des effets de pression engendrés par la formation, accompagnée d'un accroissement de volume, de nouvelles phases au sein de l'enrobé à base de liant hydraulique.

La corrosion exercée par l'eau, sous l'effet de laquelle le Ca(OH)_2 est extrait de l'enrobé à base de liant hydraulique, constitue un exemple de corrosion de type I. La corrosion de type II se produit par exemple par l'attaque d'une solution de MgCl_2 . La réaction d'échange



provoque la formation de CaCl_2 facilement soluble, également extrait du produit.

La corrosion de type III intervient par exemple sous l'action d'une solution de MgSO_4 .



Il se produit une augmentation des dimensions des cristaux de CaSO_4 formés dans les pores, augmentation accompagnée d'un effet de pression.

Les solutions salines devant être analysées en raison des conditions de sécurité sont, outre la solution de NaCl , essentiellement des solutions à teneurs variables en MgCl_2 , MgSO_4 , KCl et NaCl . Le tableau 21 donne la composition de solutions à l'équilibre susceptibles de se former en fonction de la composition en minéraux du site de stockage. On note que les solutions de cette composition subissent soit une corrosion par le magnésium uniquement (lorsqu'elle est exempte de MgSO_4), soit une corrosion par le MgSO_4 .

Tableau 21: Composition des solutions salines pouvant se présenter dans les gisements de sel gemme (données en % poids)

	NaCl	KCl	MgCl ₂	MgSO ₄	CaSO ₄	CaCl ₂	H ₂ O
Sol. quinaire Q	1,4	4,7	26,8	1,4			65,7
Sol. quinaire Z	0,2	0,7	36,4	0,8			61,9
Sol. NaCl	26,9						73,1
Sol. KCl	30,7						69,3
Sol. NaCl/CaSO ₄	26,9				0,5		72,6
Sol. CaCl ₂						57,4	42,6

8.2 Méthodes d'analyses

Les études comparatives portant sur la corrosion sont réalisées par les méthodes d'analyses généralement utilisées qui figurent ci-dessous:

- Aperçu extérieur des dégâts (formation de fissures, gonflement, cristallisation)
- Définition des modifications chimiques s'opérant au sein des échantillons (diffraction des rayons X, mesures à l'aide de microsondes)
- Détermination du changement de la composition chimique des agents corrosifs
- Mesure du changement de volume et de longueur des échantillons
- Mesure de l'évolution de la résistance des échantillons (résistance à la corrosion, résistance en traction-flexion)
- Mesure de l'évolution du module d'élasticité dynamique

La méthode consistant à déterminer l'évolution dans le temps de la résistance mécanique des échantillons permet de suivre, de façon satisfaisante, l'évolution de la corrosion. Cependant, s'agissant d'un essai destructif, cette méthode requiert l'utilisation de nombreux échantillons. C'est la raison pour laquelle les études de corrosion ont également été réalisées à l'aide d'essais non destructifs. L'une de ces méthodes consiste à déterminer l'évolution, en fonction du temps, du module d'élasticité dynamique. Celui-ci peut être défini en mesurant la fréquence de résonance des échantillons excités par onde sonore, ou en mesurant l'atténuation de la fréquence de résonance lors d'une excitation mécanique /25/. Il faut cependant préciser que les deux méthodes de mesure ne sont applicables que

dans la mesure où les échantillons ne présentent ni fissures, ni éclatements importants.

8.3 Relation entre la résistance à la corrosion et la composition des produits à base de ciment

Un important programme de recherches à été mis en oeuvre afin d'évaluer la résistance à la corrosion de produits à base de ciment de compositions différentes par rapport à des solutions salines saturées. Dans un programme d'essais préliminaire, on a tout d'abord restreint le nombre de paramètres étudiés dans le programme principal présenté ci-après. Pour ce faire, on a conservé, pendant une durée de 180 jours, des échantillons appropriés dans une solution quinaire, une solution de NaCl ou dans de l'eau pour ensuite procéder à leur analyse. Les résultats de ce programme préliminaire ont d'ores et déjà été exposés dans un précédent rapport /23/.

Le programme principal a été consacré à l'étude des paramètres suivants : type de ciment, adjuvants (sable ou bentonite), rapport E/C, temps de prise, température et pression.

Les valeurs des températures et des pressions retenues ont été fixées respectivement à 40°C et 90°C et à 1 bar et 130 bars, ceci en fonction des conditions spécifiques au site de stockage définitif. La pression de 130 bars correspond à la pression hydrostatique de la solution saline à 1000 m de profondeur.

Les analyses ont été effectuées sur des échantillons de mortier (sable/ciment = 3) et des échantillons de mortier-CDMA en PZ 35F (temps de conservation préalable : 28 et 90 jours), HOZ 35L-NW/HS (temps de conservation préalable : 90 jours) et TrZ 35L (conservé préalablement pendant 28 jours). Les échantillons de mortier exempts de CDMA ont été inclus au programme étant donné que les mortiers font également fonction d'agent fixateur de déchets solides. Les résultats des études de caractérisation des échantillons à partir de la définition de la porosité et des constituants des phases ont été présentés au chapitre 6.1.

Pour déterminer la résistance à la corrosion, on a conservé 15 échantillons de chaque combinaison de paramètres dans une solution quinaire. Les valeurs des résistances en traction-flexion et en compression, l'évolution du poids et le module d'élasticité dynamique des échantillons ainsi que la composition chimique de la solution corrosive ont été déterminés à des moments bien définis. La solution a été remplacée conformément au procédé de lixiviation de l'AIEA de sorte que la solution saline agressive soit toujours présente en quantité suffisante pour permettre une réaction corrosive /20/.

Les résultats des études de corrosion se résument comme suit :

- On constate qu'au terme d'un temps de conservation de 90 jours, les échantillons de HOZ sont sensiblement plus résistants à la corrosion que les échantillons en PZ, ce qui s'explique par la teneur plus faible en Ca(OH)_2 et par la porosité moins importante des échantillons de HOZ.
- Les échantillons ayant un rapport E/C égal à 0,3 révèlent une résistance à la corrosion nettement plus élevée que les échantillons à rapport E/C de 0,45.
- En prolongeant le temps de conservation préalable (90 jours au lieu de 28 jours), la résistance à la corrosion augmente uniquement pour les échantillons de HOZ. Les échantillons de PZ, dont on a pu constater l'hydratation complète dès 28 jours de conservation, ne révèlent aucune différence significative.
- On constate que les échantillons de mortier exempts de CDMA sont, par rapport aux échantillons à base de mortier-déchets MA, plus résistants à la corrosion car ils contiennent une proportion de ciment plus faible en raison de la présence de sable et présentent par conséquent une porosité moins importante.

- L'addition de bentonite augmente la porosité des échantillons ce qui entraîne une diminution de la résistance à la corrosion.
- Une augmentation de la température de 40°C à 90°C provoque une accélération considérable de la corrosion s'exerçant sur les échantillons, il se forme toutefois les mêmes produits corrosifs. L'augmentation de la température permet donc de définir plus rapidement la résistance à la corrosion.
- L'augmentation de la pression ($p = 130$ bars) n'accélère pas la corrosion des échantillons de ciment. En effet, les pores des échantillons étant, dès le début de l'action de la corrosion, entièrement remplis d'eau (conservation préalable en atmosphère saturée en vapeur d'eau), une pression plus élevée n'accélèrera pas la pénétration de la solution quinaire.

8.4 Définition des mécanismes de la corrosion

Outre les études comparatives de corrosion, on a effectué des essais visant à identifier les réactions qui sont à l'origine de l'apparition de la corrosion dans une solution quinaire, et à définir l'évolution de la corrosion en fonction du temps.

Des échantillons cylindriques ont été revêtus d'une couche en plastique de telle sorte que l'action de la corrosion ne puisse s'exercer qu'à partir de la face frontale de l'échantillon. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons en PZ 35F et en HOZ 35L-NW/HS, respectivement exempts et additionnés de 5% (en poids) de bentonite. On a effectué les essais à 40°C, 55°C et 90°C, et à une pression p égale à 1 bar. Les échantillons ainsi que les solutions salines ont fait l'objet d'analyses approfondies, réalisées à intervalles de temps bien définis (1, 3, 6, 12, 48 mois).

Les analyses effectuées sur les échantillons ont porté, en premier lieu, sur le gonflement et un éventuel effet de délitage des produits des réactions obtenus. On a ensuite déterminé la

constitution des phases et la composition chimique en fonction de la distance par rapport à la surface corrodée. Pour ce faire, on a prélevé des couches de matériau sur une partie des échantillons (épaisseur d'une couche : env. 5 mm) qui ont ensuite été analysés au moyen d'un microscope polarisant, d'un MEB ou par diffraction des rayons X.

Une fraction des échantillons a été séparée pour analyser, par adsorption atomique, la teneur en Cs, Sr, Na, Ca, Mg, et Si ; la teneur en ions SO_4^{2-} et NO_3^- a par ailleurs été déterminée par chromatographie ionique. Tous les échantillons ont fait l'objet de mesures à l'aide de microsondes destinées à déterminer la répartition verticale de la concentration d'éléments bien définis (Ca, Mg, Si, Al, Cl).

Les résultats obtenus au terme de ces études sont les suivants:

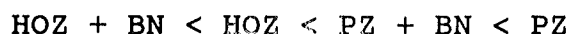
- Sous l'action de la solution quinaire sur les échantillons de PZ et HOZ, il se forme du $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, du sel de Friedel ($3 \text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) et différentes phases de gypse, qui obturent partiellement les pores des échantillons de ciment. Au fur et à mesure que la corrosion progresse, la formation de gypse provoque par effet de pression une destruction des échantillons. La formation d'ettringite ($3 \text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3 \text{CaSO}_4\cdot 31 \text{H}_2\text{O}$) n'a pu être décelée dans aucun des cas.

Les profils définis à l'aide de microsondes permettent de constater que les processus suivants accompagnent l'action de la corrosion :

- Pénétration de chlorure dans le système des pores de l'enrobé à base de liant hydraulique,
- lixiviation de NaNO_3 ,
- échange de Ca-Mg,
- corrosion par sulfatation (formation de phases de CaSO_4),
- lixiviation de Cs et Sr.

Ces processus se produisent de façon plus ou moins importante sur tous les échantillons analysés. On note cependant que la pénétration de chlorure dans le système des pores de l'enrobé à base de liant hydraulique progresse le plus rapidement.

- On a déterminé l'évolution, en fonction du temps, des processus mentionnés ; la plupart des processus peuvent être représentés par des lois temporelles $q = t^n$ avec $n = 0,5 \pm 0,2$, à l'exception de la lixiviation de Sr à 55°C où $n = 0,25$.
- La température et la composition des échantillons exercent un effet plus ou moins important sur le mécanisme de la corrosion. On peut dire, de façon générale, que la température exerce une influence marquée qui peut être décrite par des énergies d'activation d'env. 25 KJ/mole.
- Les valeurs les plus faibles de profondeur de pénétration du chlorure et de destruction du liant provoquée par l'échange de Ca-Mg ont été relevées sur des échantillons de HOZ exempts de bentonite. L'addition de bentonite réduit la résistance des échantillons de HOZ, ce qui s'explique par le rapport E/C plus élevé et donc par la porosité plus importante des échantillons.
- La lixiviation de Cs augmente dans la séquence :



Dans ce cas, l'addition de bentonite entraîne, en particulier à température élevée, une diminution du rejet de Cs.

- Le rejet de NaNO_3 est également le plus faible pour les échantillons de HOZ additionnés de bentonite. L'action de la bentonite est par contre nettement moins importante que dans le cas de la lixiviation de Cs. Cette réaction-ci est due, en majeure partie, au HOZ lui-même. On note que le rejet

de NaNO_3 est sensiblement plus élevé lorsque les échantillons sont constitués de PZ.

- En présence de la solution quinaire, les échantillons de HOZ révèlent, en raison de leur faible teneur en Ca, la résistance à la corrosion la plus élevée.

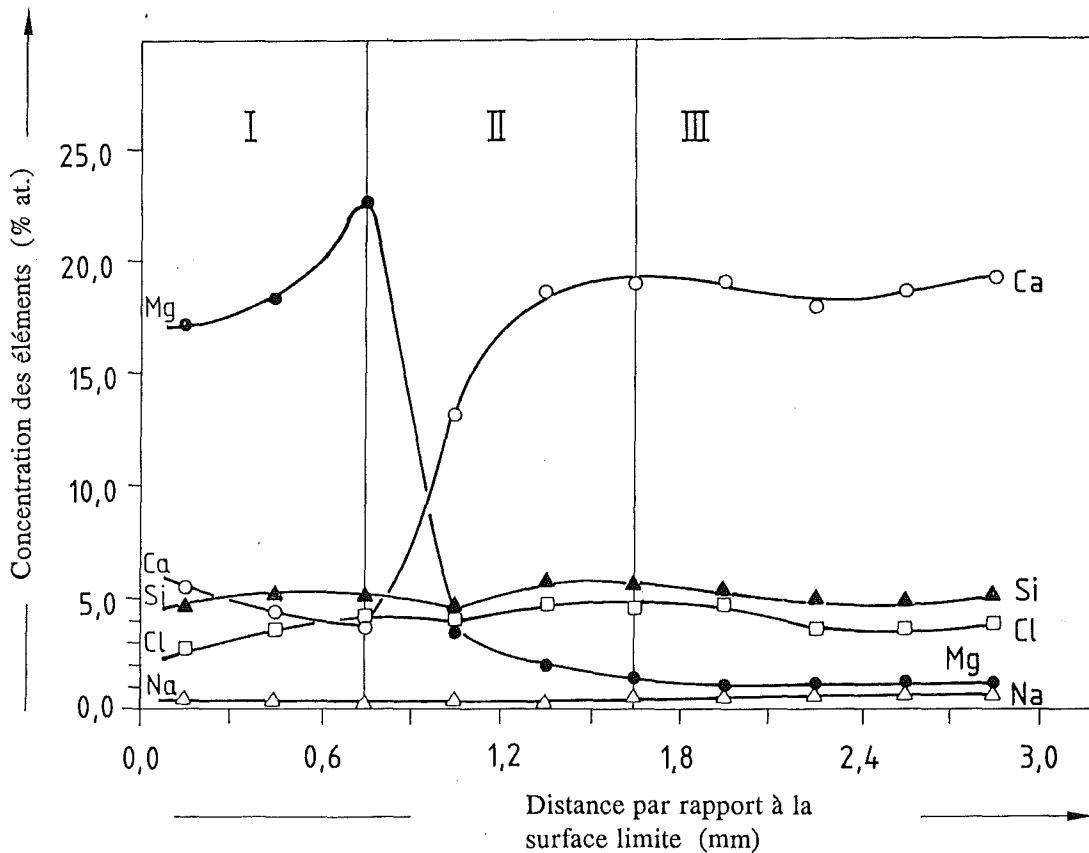


Fig. 28: Profil de concentration des éléments d'un échantillon de ciment Portland corrodé, de forme cylindrique (conservé pendant 6 semaines dans une solution Q à 90°C et à une pression d'1 bar)

I = produit corrodé, II = couche réactionnelle
 III = produit non perturbé

La figure 28 représente un résultat type de mesures effectuées à l'aide de microsondes (profil de concentration des éléments), les figures 29 et 30 donnent toutes deux un exemple de la variation dans le temps de la profondeur de pénétration du chlorure et du rejet de calcium.

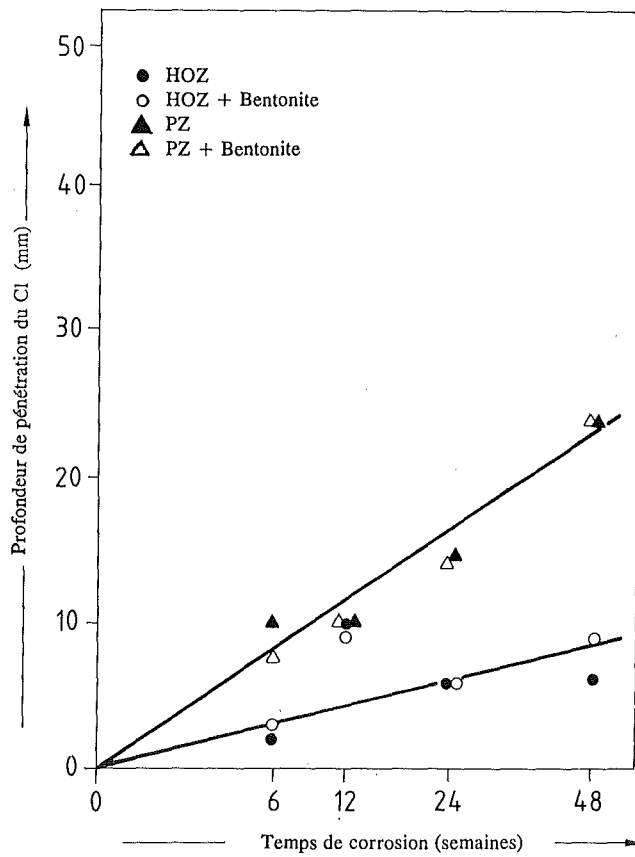


Fig. 29: Profondeur de pénétration du chlorure mesurée sur des échantillons de ciment corrodés, de forme cylindrique (solution Q, 40°C, 1 bar)

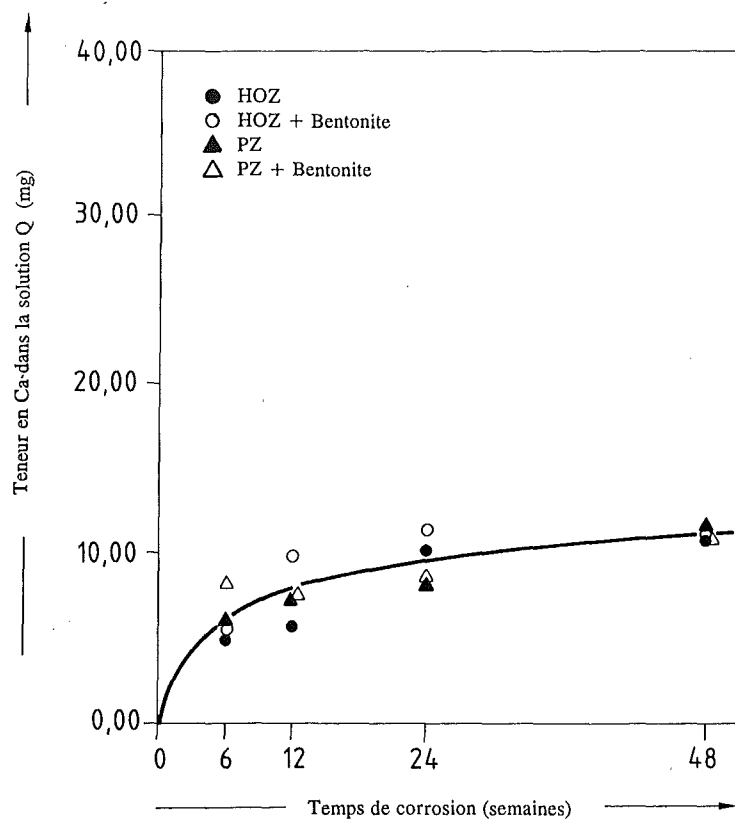


Fig. 30: Lixiviation de Ca mesurée sur des échantillons de ciment corrodés, de forme cylindrique (solution Q, 40°C, 1 bar)

8.5 Modèles de calcul

Afin de décrire l'évolution de la corrosion, on a élaboré, à partir des résultats des analyses, un modèle de calcul dont les principales grandeurs sont les différentes concentrations de matières au sein du liquide présent dans les pores et dans la matière solide des produits à base de ciment. Les relations entre ces grandeurs ont été établies par des mécanismes de transport et de solubilité, et on a utilisé des valeurs réelles pour déterminer les constantes ainsi requises /26/.

La figure 31 présente une comparaison des données calculées et expérimentales relatives aux profils de concentration de calcium et de magnésium dans des échantillons de HOZ conservés pendant 24 semaines dans une solution quinaire.

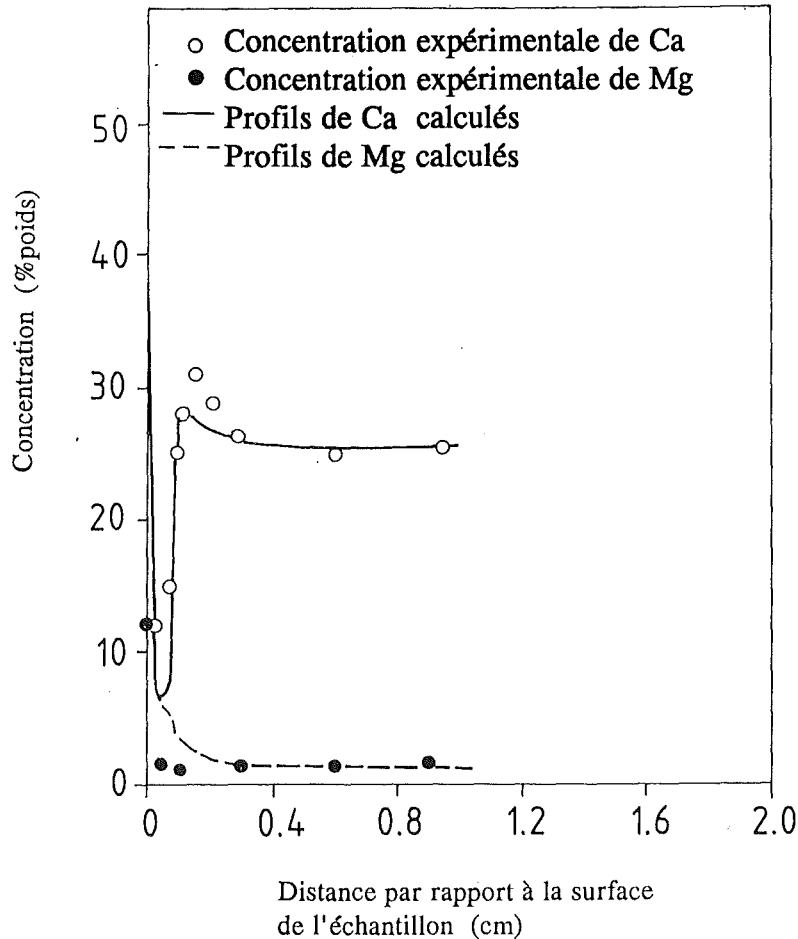


Fig. 31: Comparaison des profils de concentration de Ca et de Mg (valeurs calculées et expérimentales) au sein des échantillons de ciment de haut fourneau corrodés, de forme cylindrique (solution Q, 40°C, 6 mois)

Malgré son caractère largement idéalisateur, le modèle de calcul des processus de lixiviation et de corrosion se produisant sur des déchets cimentés permet de donner une description satisfaisante des phénomènes observés. On peut constater, conformément à la définition d'un modèle, que les grandeurs et relations utilisées décrivent le système réel de manière suffisamment satisfaisante pour faire des extrapolations à partir de ce modèle. Certaines estimations nécessiteraient quelques améliorations supplémentaires ; ainsi, il faut noter que le modèle ne met pas en évidence les fissurations engendrées par le développement de la corrosion.

9. Description du rejet de radionucléides en fonction de l'interaction des produits à base de ciment et des solutions aqueuses

La dispersion dans l'environnement immédiat de radionucléides libérés par les produits à base de déchets est décrite, en fonction des conditions données, à partir de divers modèles de rejet. La fonction se rapportant à la dispersion, dans le temps, de radionucléides issus des colis de déchets représente le terme source. Il est cependant problématique d'effectuer des prévisions à long terme car les temps d'observation sont courts par rapport à la période de demie-vie de certains radionucléides contenus dans les déchets (p. ex.: période de demie-vie de ^{237}Np : 2,14 E6 ans). Les évaluations cinétiques permettent par conséquent d'effectuer des prévisions à court terme uniquement, les extrapolations au-delà du temps d'observation n'étant permises que sous certaines conditions.

A partir des scénarios d'incidents éventuels constituant la bases des études de sûreté menées en RFA, il est possible de donner, par l'étude de systèmes isolés, une évaluation approximative de l'environnement immédiat après infiltration d'eau dans le site de stockage définitif. Toutes les réactions pouvant se produire après la pénétration de l'eau conduisent, dans cette condition, à un état final pour lequel il s'est établi un équilibre entre la phase aqueuse et les matières solides présentes dans le site de stockage définitif, telles que le produit à base de déchets, le fût, le matériau de remplissage et la roche environnante. Le rejet de radionucléides ne peut ainsi se produire par une voie autre que la dispersion dans l'environnement de la phase aqueuse en équilibre, le principal mécanisme initiateur étant la convergence des cavités poreuses.

Par conséquent, on utilisera à titre d'alternative et de complément à l'évaluation cinétique du rejet de radionucléides, une estimation d'équilibre supposant qu'il se forme, pour chaque radionucléide, un équilibre thermodynamique entre une phase en solution (solution saline, eaux souterraines) et les

phases solides, donc entre les colis de déchets et les éventuels matériaux de remplissage. Il peut ainsi s'agir de produits de solubilité et de constantes d'absorption/adsorption. On obtient de cette manière, et dans des conditions bien précises, des concentrations maximales de radionucléides dans les solutions, ce qui permet d'évaluer, comme souhaité, la conservation à long terme /27/.

Les conditions essentielles d'utilisation de cette estimation sont les suivantes :

- La vitesse d'écoulement des solutions salines ou des eaux dans les sites de stockage doit être suffisamment faible, condition que remplissent les sites de stockage définitif Konrad et Gorleben.
- Le temps de séjour de la phase aqueuse dans les sites de stockage doit être suffisamment long pour que les équilibres puissent s'établir.
- Le rapport volume des solutions salines/déchets doit être faible de sorte qu'il puisse s'établir un équilibre. Ce rapport est inférieur à 1 dans la pratique.

L'établissement des concentrations à l'équilibre des radionucléides dépend de nombreux paramètres, dont les plus importants sont les rapports chimiques et les rapports de masses des matériaux présents dans l'environnement immédiat du site de stockage définitif. Le système est par ailleurs déterminé par des grandeurs telles que la température, la pression, la valeur pH et le potentiel redox ainsi que par les champs de rayonnement gamma et alpha existants.

Pour que cette estimation puisse être prise en compte, il doit impérativement exister une preuve expérimentale selon laquelle l'état final sera effectivement atteint par les expériences destinées à déterminer la concentration à l'équilibre. Outre la concentration de radionucléides dans la phase aqueuse, on a

donc déterminé, en fonction du temps, les phases au sein du corps solide. Des calculs thermodynamiques ont été effectués parallèlement aux expériences. Des programmes de calcul appropriés, fondés sur des données thermodynamiques publiées, permettent de calculer des états d'équilibre complexes pour des systèmes à plusieurs constituants, et notamment pour les solubilités et les réactions d'hydrolyse et de complexation. EQ3/6, PHREEQE et MINEQL, trois programmes créés pour de telles applications, ont été adaptés aux ordinateurs disponibles. Leur aptitude à résoudre des problèmes importants a pu être démontrée par des exemples de calculs.

9.1 Etudes de la concentration à l'équilibre de Cs et de Sr

Les radionucléides ^{137}Cs et ^{90}Sr ayant des périodes de demie-vie d'env. 30 ans, ce qui constitue une durée courte par rapport à certains autres radionucléides, leur stockage final dans des formations géologiques ne pose par conséquent pas de problème de sûreté majeur. En déterminant la concentration à l'équilibre dans des conditions variables, il est toutefois possible d'acquérir des informations supplémentaires sur le comportement de ces radionucléides lors de l'interaction de la matrice de ciment et des solutions aqueuses, informations qui pourront également s'appliquer au stockage final en surface. Pour cette raison, et en complément des nombreuses études cinétiques relatives au Cs et au Sr libérés par les produits à base de ciment, l'estimation de l'équilibre décrite ci-dessus a été utilisée pour déterminer les concentrations à l'équilibre des radionucléides ^{137}Cs et ^{85}Sr .

Cinq types de ciment ont été analysés, les échantillons contenaient 10% (en poids) de déchets MA. Une partie des échantillons était additionnée de 5% (en poids) de bentonite présentant des capacités de rétention de Cs. 20g de chaque type de ciment ont été broyés et conservés à 40°C dans une solution de 200 ml (eau distillée + solution Q). Les échantillons ont été extraits des solutions à intervalles de temps définis afin de déterminer, ensuite, la concentration de radionucléides.

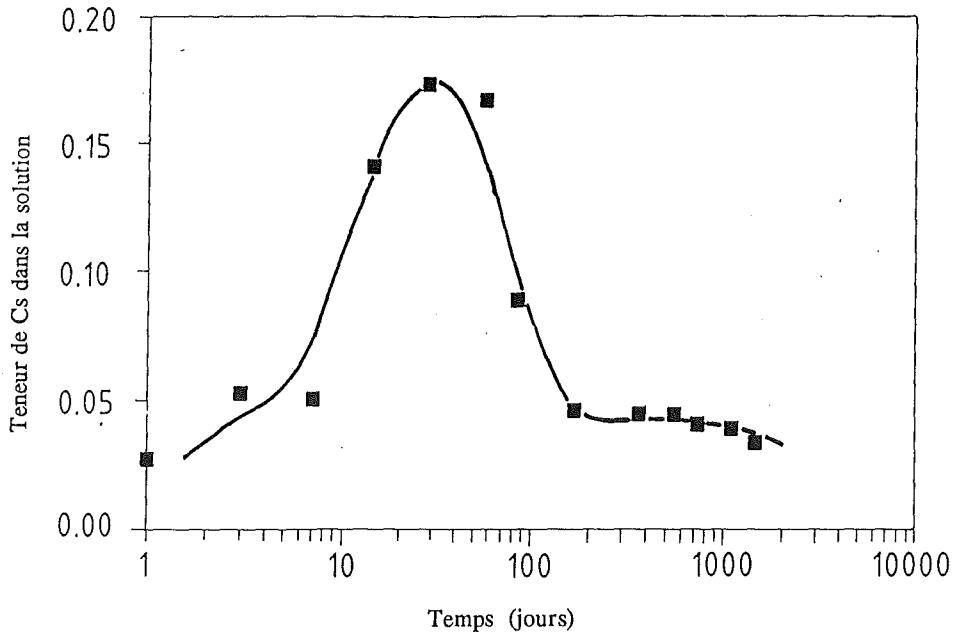


Fig. 32: Distribution de Cs entre le produit à base de ciment et la solution Q (PZ 35F, 10% (poids) de sels-CDMA)

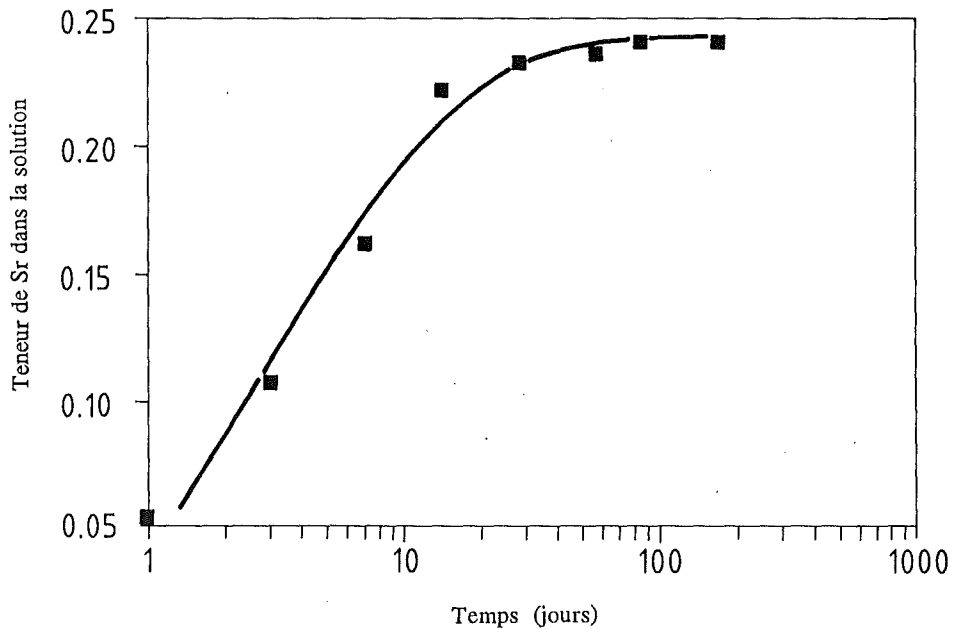


Fig. 33: Distribution de Sr entre le produit à base de ciment et l'eau (PZ 35F, 10% (en poids) de sels-CDMA)

Les figures 32 et 33 présentent, à l'aide de deux exemples, l'évolution du rejet de radionucléides tel qu'il se produit en principe. On a pu remarquer d'une part que les échantillons im-

mergés dans une solution Q étaient entièrement corrodés dès la première semaine, d'autre part que le Cs et le Sr ont été libérés en totalité par des échantillons exempts de bentonite. Par contre, les échantillons contenant de la bentonite font apparaître qu'en l'espace de 20 à 40 jours, seul 20 à 30% environ du Cs passe dans la solution Q, ceci malgré une corrosion totale des échantillons. Ensuite, la concentration de Cs diminue à nouveau jusqu'à ce que s'établisse un équilibre avec env. 5% de Cs dans la solution (fig. 32). On peut en conclure qu'en employant des adjuvants bien déterminés, le Cs facilement soluble peut être retenu plus longtemps au sein du corps solide, et ceci même lorsque la matrice de ciment est entièrement corrodée.

Les produits immergés dans de l'eau n'ont fait apparaître aucun changement extérieur pendant toute la durée de l'observation. Le Cs passe petit à petit dans la solution, la bentonite n'ayant qu'un effet retardateur. La raison pour laquelle la bentonite exerce un effet différent selon qu'elle se trouve en présence d'une solution Q ou d'eau n'a pu être déterminée à partir d'expériences en raison de la très faible quantité de Cs contenue dans les échantillons. On peut uniquement supposer que la présence de Cs dans la solution Q entraîne la formation d'un minéral difficilement soluble.

Les analyses effectuées avec du Sr indiquent par contre qu'un état d'équilibre s'établit en l'espace de quelques jours (fig. 33). Le ^{85}Sr , utilisé lors des analyses, entraîne une réduction assez rapide de l'activité en raison de la courte période de demie-vie de ce nucléide, si bien que le temps d'observation s'est révélé relativement court par rapport aux autres analyses.

9.2 Etudes de la concentration à l'équilibre d'éléments d'actinides

Afin de déterminer les concentrations à l'équilibre de l'uranium, du neptunium, du plutonium et de l'américium, des échan-

tillons de ciment broyés présentant des teneurs variables de ces radionucléides ont été conservés dans une solution de NaCl et une solution Q (2g de produit à base de ciment, 30 ml de solution saline). Les radionucléides ajoutés ont fait fonction de solution de nitrate. Le plutonium et l'américium ont fait l'objet d'analyses supplémentaires effectuées sur des échantillons pour lesquels les nucléides étaient incorporés au produit. Selon les conditions expérimentales, la valeur de pH à l'équilibre était de 6,5 pour la solution Q et de 12,5 pour la solution de NaCl.

Des échantillons ont été extraits de la solution saline à intervalles de temps définis, puis filtrés à l'aide de filtres d'1,8 nm, l'activité a ensuite été mesurée au moyen d'un compteur à scintillateur liquide et/ou d'un gammamètre. Les études seront également poursuivies lorsque la concentration de nucléides sera constante afin de vérifier s'il s'établit effectivement des concentrations à l'équilibre.

Les figures 34 à 36 représentent des résultats typiques d'analyses effectuées dans une solution Q. On a tracé, à titre de comparaison, les limites de solubilité de chaque hydroxyde. On observe une concordance entre les mesures, indiquant que la concentration à l'équilibre de Pu, Np et Am est fonction, dans le domaine de dopage considéré, du coefficient de partage entre le produit à base de ciment et la solution Q. Dans le cas de l'uranium, il se forme un domaine de transition. Lorsque le dopage d'uranium est inférieur à 10^{-2} g, la concentration d'uranium est fonction du coefficient de partage, si le dopage d'uranium est supérieur à 10^{-2} g, la concentration d'uranium est liée à la solubilité de l'hydroxyde d'uranium.

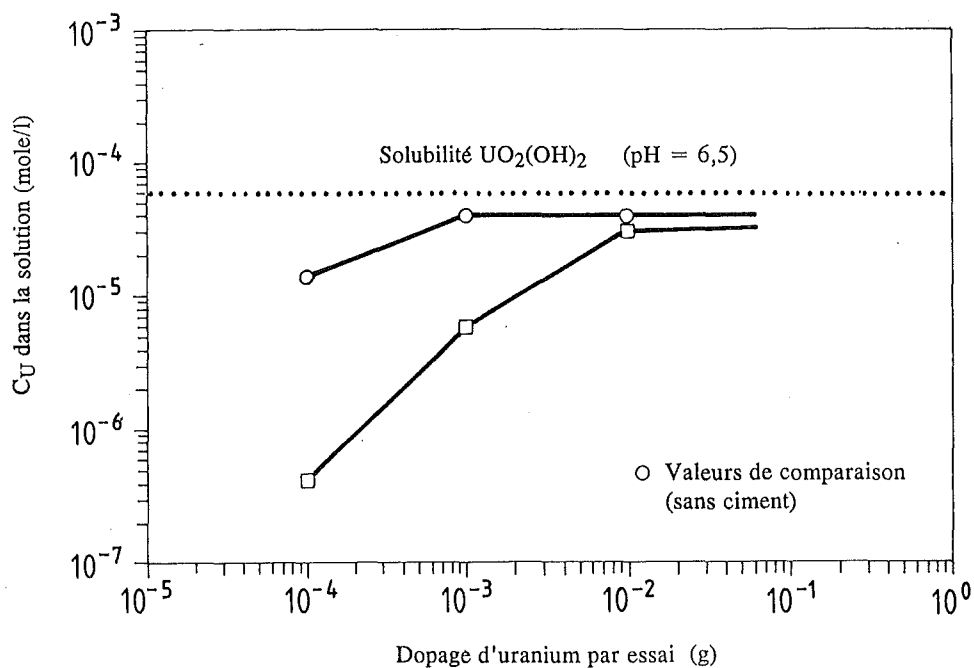


Fig. 34: Concentration à l'équilibre de l'uranium dans le système produit à base de ciment/solution Q sous différents dopages en uranium (2g de produit à base de ciment, 30 ml de solution Q)

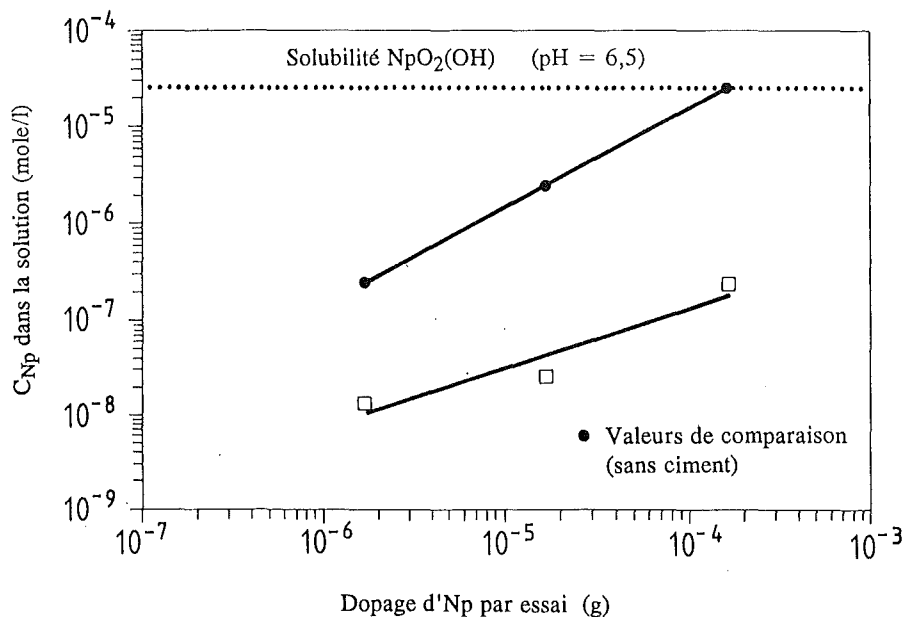


Fig. 35: Concentration à l'équilibre de neptunium dans le système produit à base de ciment/solution Q et dans la solution Q sous différents dopages en neptunium (2g de produit à base de ciment, 30 ml de solution Q, température ambiante)

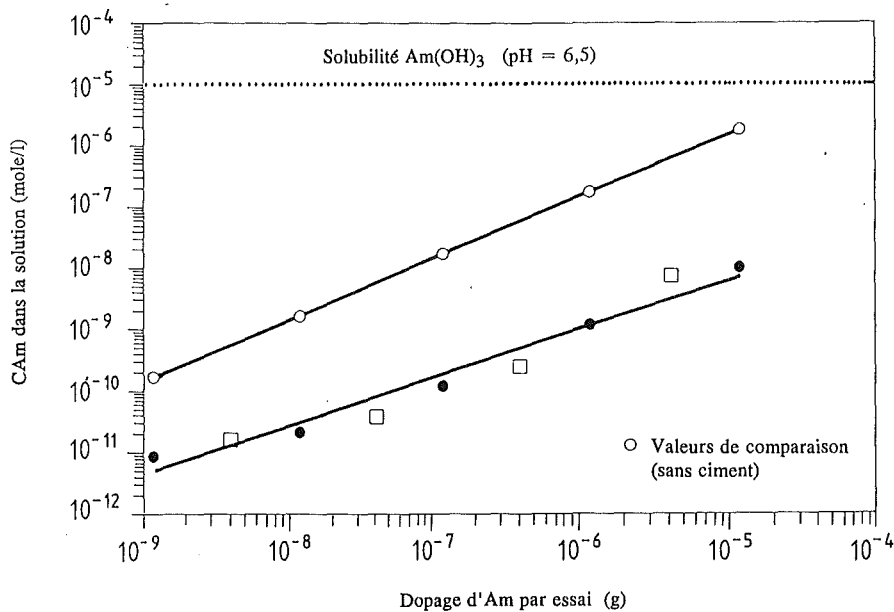


Fig. 36: Concentration à l'équilibre de l'américium dans le système produit à base de ciment/solution Q sous différents dopages d'américium (2g de produit à base de ciment, 30 ml de solution Q, température ambiante ● dopage d'une solution d'américium, □ Am incorporé au produit)

Les résultats obtenus pour Pu et Am indiquent par ailleurs que la concentration à l'équilibre ne dépend pas de la nature de l'agent de dopage, ce que l'on peut prévoir par l'estimation thermodynamique.

Les résultats relatifs à la solution de NaCl sont rassemblés dans le tableau 22. On peut constater que, dans une solution de NaCl, les concentrations à l'équilibre sont indépendantes de l'inventaire de nucléides des échantillons et sont fonction de la solubilité des hydroxydes correspondants. Ceci s'explique par la valeur élevée de pH, égale à 12,5 dans ce système, et par la faible solubilité des hydroxydes correspondants lorsque le pH atteint cette valeur. Les effets d'adsorption ne peuvent être mis en évidence dans le domaine de dopage analysé. Par

Tableau 22: Concentrations à l'équilibre de Np, Pu et Am dans le système produit à base de ciment/solution de NaCl déterminées pour différents dopages (2g de produit à base de ciment, 30 ml de solution)

Dopage (g)	Concentration à l'équilibre (Mole/l)
Pu 1,0 E-2 1,0 E-3 1,0 E-4 1,0 E-5 1,0 E-6	(1,6 ± 0,7) E-9
Am 1,2 E-5 1,2 E-6 1,2 E-7 1,2 E-8 1,2 E-9	(1,9 ± 0,7) E-10
Np 1,7 E-4 1,7 E-5 1,7 E-6	≤ 1,0 E-8

l'importance de la quantité de radionucléides additionnée, on observe dans tous les cas une solubilisation des hydroxydes. Seul un dopage sensiblement plus faible permettrait de passer en dessous du seuil de solubilité et d'observer de ce fait l'apparition de réactions d'adsorption /28/.

Ce point n'a toutefois pas été examiné étant donné que les inventaires des échantillons réels se situent dans le domaine dans lequel la concentration à l'équilibre est fonction de la solubilité des hydroxydes.

Les résultats ainsi obtenus permettent de déduire, lorsque l'inventaire de nucléides est connu, les concentrations à l'équilibre pour des produits à base de ciment-déchets FA/MA. Les valeurs se rapportant à Pu et Am ont été confirmées par des analyses en laboratoire effectuées sur des échantillons de ciment réels.

Les analyses seront poursuivies pour examiner l'influence que le matériau du conteneur ou les produits corrosifs qu'il contient ainsi que le matériau de remplissage exercent sur les concentrations à l'équilibre. Les analyses porteront également sur l'effet des agents complexants sur les concentrations à l'équilibre. Ces travaux feront l'objet d'un exposé ultérieur.

10. Résumé

La définition d'un procédé de conditionnement par cimentation des concentrats d'évaporateur de faible et moyenne activité issus du retraitement de combustibles nucléaires usagés a requis de nombreux travaux de recherche destinés à optimiser la composition des produits et à caractériser les produits finals.

Les recherches entreprises en vue de déterminer un procédé de cimentation ont été axées sur les propriétés des mélanges de ciment et de déchets. Ces études ont notamment porté sur l'influence de la composition des mélanges sur la viscosité, le comportement à la sédimentation, la vitesse de prise et la chaleur d'hydratation. Les analyses effectuées sur différents types de ciments ont permis de constater qu'en raison des exigences liées à la mise en oeuvre du procédé de cimentation, les ciments Portland présentent la meilleure aptitude à la solidification des concentrats de déchets. Pour des compositions similaires, les mélanges à base de ciment Portland ont des degrés de viscosité moindres et une tendance à l'exsudation sensiblement plus faible par rapport aux mélanges à base de ciment de haut fourneau ou de ciment pouzzolanique. Le dégagement de chaleur accompagnant l'hydratation est par contre plus élevé, sans

toutefois exercer une influence négative sur le processus de cimentation.

Les études de caractérisation des produits finals ont porté sur la résistance mécanique, thermique et chimique et sur la formation de gaz de radiolyse. Les analyses ont permis de constater que, sur le plan de la manipulation, du transport et du stockage intermédiaire et final, les produits à base de ciment révèlent une résistance mécanique et thermique suffisante. On a défini la quantité de radionucléides libérés par les colis de déchets soumis à des charges mécaniques et thermiques définies. Les études portant sur la formation de gaz de radiolyse ont montré, comme on pouvait le prévoir, que l'hydrogène constitue le principal produit formé par radiolyse. Les produits contenant du nitrate forment, en raison de l'effet d'intercepteur de l'ion NO_3^- , moins d'hydrogène que les produits exempts de nitrate. La quantité d'hydrogène formée sous l'effet d'un rayonnement alpha est légèrement supérieure à celle produite lors d'un rayonnement.

Les études relatives à l'interaction des produits à base de CDMA et des solutions aqueuses ont permis de déterminer le rejet de Cs/Sr, la résistance à la corrosion et la dispersion d'actinides. Le rejet de Cs/Sr a dans ce cas été défini en fonction du type de ciment, des adjuvants, de la teneur en sels, du temps de prise, et de la taille de l'échantillon. On a pu constater que seule l'addition de bentonite calcique naturelle entraîne une réduction de Cs. Les échantillons de HOZ et TrZ ont révélé une capacité de rétention du Cs légèrement supérieure à celle des échantillons de PZ. Les autres paramètres examinés n'ont exercé aucune influence sur le rejet de Cs. A température ambiante, le rejet de Sr était, lui aussi, indépendant des paramètres étudiés et on a pu constater une diminution de ce rejet liée à l'addition de silicate de baryum hydraté.

La résistance à la corrosion par rapport à la solution Q a par ailleurs été déterminée en fonction de la composition des échantillons. Le mécanisme de corrosion a été étudié à partir

d'échantillons de composition bien définie. Il ressort de ces analyses que le rapport E/C constitue, de même que le type de ciment et la température, un paramètre essentiel dont dépend la résistance à la corrosion des produits à base de ciment. Au terme d'un temps de conservation préalable de 90 jours, les échantillons en HOZ se sont révélés plus résistants à la corrosion que les échantillons de PZ, ce qui peut s'expliquer par la faible teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ libre et la porosité moins importante des échantillons de HOZ. L'augmentation de la température de 40°C à 90°C entraîne une accélération sensible de la corrosion. Le mécanisme de la corrosion n'est toutefois pas modifié, si bien que l'on peut déterminer plus rapidement la résistance à la corrosion en augmentant la température.

L'influence de la solution Q met en évidence différents processus de corrosion, tels que la pénétration de chlorure dans le système de pores de l'enrobé à matrice ciment, l'échange de Ca/Mg et la corrosion par sulfatation. On a observé la formation de produits de corrosion tels que le sel de Friedel ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$), le $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et des phases de gypse, qui obturent partiellement les pores des échantillons de ciment. Au fur et à mesure que la corrosion progresse, la formation de gypse provoque par effet de pression une destruction des échantillons. La formation d'ettringite n'a pu être décelée.

Afin de déterminer la dispersion à long terme de radionucléides, et plus particulièrement d'éléments d'actinides à vie longue, on a mesuré les concentrations à l'équilibre pour U, Np, Pu et Am sur la base d'un modèle d'équilibre thermodynamique. Selon ces essais, les produits à base de ciment révèlent une bonne capacité de rétention des éléments d'actinides à vie longue. Dans la solution Q, exerçant une action très corrosive sur les produits à base de ciment, la concentration à l'équilibre des actinides dans la solution par rapport à la teneur en actinides des produits, est déterminée soit par un coefficient de partage, soit par la solubilité des hydroxydes correspondants. Les valeurs des concentrations à l'équilibre de Np, Pu

et Am, définies en fonction d'un coefficient de partage, se situent, pour des produits réels à base de ciment, entre 10^{-8} et 10^{-9} mole/l. La concentration à l'équilibre de l'uranium est fonction, en raison de l'inventaire plus important, de la solubilité de $UO_2(OH)_2$ et représente env. 10^{-5} mole/l. La concentration des actinides dans une solution de NaCl est définie, du fait de la valeur élevée de pH, égale à 12-13, par la solubilité des hydroxydes correspondants. Ceux-ci sont comparative-ment peu importants et se situent entre 10^{-8} et 10^{-10} mole/l pour Np, Pu et Am.

11. Références bibliographiques

- /1/ W. Bechthold, W. Hauser, P. Johnsen, B. Kienzler, W. Kluger, R. Köster, G. Rudolph, M. Torres, E. Smailos, P. Vejmelka
Kerntechnische Untersuchungen im Rahmen des Forschungsvorhabens "Eignungsprüfung der Schachtanlage Konrad für die Endlagerung radioaktiver Abfälle"
KfK 3428 (März 1983)
- /2/ R. Köster, P. Vejmelka, H. Brunner, B. Ganser
Characterization of low and intermediate level cemented waste forms
International Seminar on Radioactive Waste Products
Jülich, 10 - 13 June, 1985
- /3/ IAEA
Regulations for the Safe Transport of Radioactive Material
Edition 1985
Safety Standards, Safety Series Nr. 6
Vienna, Austria, 1985
- /4/ Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (Gefahrgutverordnung Straße - GGVS)
Bundesgesetzblatt Teil 1, Jahrgang 1979, S. 1505
- /5/ Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter mit der Eisenbahn (Gefahrgutverordnung Eisenbahn - GGVE)
Bundesgesetzblatt Teil 1, Jahrgang 1979, S. 1505
- /6/ PTB, Plan Endlager Konrad (Kurzfassung)
Schachtanlage Konrad, Salzgitter
Stand: Oktober 1983
- /7/ M. Langer, H. Venzlaff
Die geowissenschaftlichen Zielsetzungen der untertägigen Erkundung des Salzstocks Gorleben
PTB informiert, 1/88
- /8/ Karl Krenkler
Chemie des Bauwesens, Band 1, Anorganische Chemie
Springer Verlage (1980), S. 145
- /9/ Zementtaschenbuch 76/77, S. 39
Bauverlag GmbH, Wiesbaden
- /10/ J. Biczok
Betonkorrosion, Betonschutz
Bauverlag GmbH, Wiesbaden-Berlin (1968), S.40
- /11/ G. Rudolph, S. Luo, P. Vejmelka, R. Köster
Untersuchungen zum Abbindeverhalten von Zementsuspensionen
KfK 3401 (1982)
- /12/ J. Seeberger
Festigkeitsverhalten und Strukturveränderungen von Beton bei Temperaturbeanspruchung bis 250°C

Dissertation Universität Karlsruhe, 1981

- /13/ Powers, T.C., Brownyard, T.L.
Studies of the physical properties of hardened portland
cement paste
Research Laboratories, Portland Cement Assoziation
Bulletin Nr. 22, 1948

- /14/ Keil, F.
Zement, Herstellung und Eigenschaften
Springer Verlag, 1971

- /15/ P. Johnsen, P. Vejmelka, R. Köster, H. Brunner
Activity release from waste packages containing cemented
waste forms under mechanical and thermal stresses
Waste Management 85, March 24-28, (1985) Tucson, USA
Proc.: Vol.3, p. 321 -326

- /16/ R.O. Lokken
A review of radioactive waste immobilization in concrete
PNL-2654, UC-70, June 1978

- /17/ H. Möckel, R. Köster
Untersuchungen zur Strahlenbeständigkeit von zementierten
LAW/MAW-Produkten
KfK 3045 (1980)

- /18/ A. Henglein
Einführung in die Strahlenchemie
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1969

- /19/ K. Scheffler, W. Kuch, U. Riege
in "Jahresbericht 1976", Abteilung Behandlung radioaktiver
Abfälle,
KfK 2519, (1977), S.57

- /20/ E. D. Hesse
Leach testing of immobilized radioactive waste solids
Atomic Energy Review, 9, 195 (1971)

- /21/ ISO/TC 85/SC 5/WG 5 N 38
Long-term leach testing of solidified radioactive waste
forms

- /22/ G. Rudolph, R. Köster
Stoffliche Untersuchungen zur Verfestigung mittelaktiver
Abfalllösungen mit Zement:
Auslaugung von Cäsium und Strontium
KfK 2842 (1979)

- /23/ P. Vejmelka, G. Rudolph, R. Köster
Auslaug- und Korrosionsuntersuchungen an zementierten LAW/
MAW-Abfallprodukten
KfK 3413 (1982)

- /24/ G. Malow
European. Appl. Res. Rept.
Nucl. Sci. Technol. 2, 453 (1980)

- /25/ "Grindo-Sonic", Gerätebeschreibung
J.W. Lemmens-Elektronika
Lindelaan 2, B-3030 Heverlee
- /26/ B. Kienzler
Modellrechnungen zum Korrosions- und Auslaugverhalten von
zementierten Abfallprodukten
KfK 3905 (1985)
- /27/ R. Köster, G. Rudolph
Das Gleichgewichtskonzept-ein neuer Ansatz zur Abschätzung
der Langzeit-Radionuklidfreisetzung aus einem Endlager für
radioaktive Abfälle
KfK 4406 (August 1988)
- /28/ M.J Angus, I.A.Kirkham, J.H. Rees, P.T. Roberts
Equilibrium leach testing of Waste forms containing fuel
cladding to evaluate their performance in disposal
SPECTRUM 86, Proceedings of the American Nuclear Society
International Topical Meeting
Waste Management and Decontamination and Decommissioning
September 14 -18, 1986, p. 251 -262
Niagara Falls, NY, USA