HAL
open science

# Evolution originale de la radiolyse de l'eau porale dans un matériau cimentaire comportant du sulfure : couplage expériences/simulations

P. Bouniol, S. Le Caer

▶ To cite this version:

P. Bouniol, S. Le Caer. Evolution originale de la radiolyse de l'eau porale dans un matériau cimentaire comportant du sulfure : couplage expériences/simulations. 1eres Journees d'Etude de la Chimie sous Rayonnement et de la Radiochimie (JECRRC-2018), May 2018, Strasbourg, France. cea-02339099

HAL Id: cea-02339099
https://cea.hal.science/cea-02339099v1

Submitted on 13 Dec 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

# Comportement original de la radiolyse de l'eau porale dans un matériau cimentaire comportant du sulfure :

## couplage expériences / simulations

P. Bouniol[1], S. Le Caër[2]

[1] CEA /DEN/DPC/Laboratoire d'Etude du Comportement des Bétons et des Argiles

[2] IRAMIS/NIMBE UMR 3685

JECRRC 2018

STRASBOURG 27 MAI – 1ER JUIN 2018

www.cea.fr

# RAPPEL DU CONTEXTE

## Cimentation des déchets radioactifs

- Utilisation de ciment Portland ou de *ciment au laitier* pour la réalisation des enrobés
- Déchets radioactifs *émetteurs $\alpha\beta\gamma$* au contact de la matrice cimentaire
- Décomposition de l'eau résiduelle sous rayonnement et *production de $H_2$*

## Cas particulier de l'utilisation d'un ciment à base de laitier

- Apport d'*ions sulfhydrile* dans la solution porale
- Concentrations mesurées *très significatives* : $[SH^-] \geq 70$ mM
- A ce niveau, *caractère labile* de l'ion (pas de contrôle par une phase solide)
- Stock initial dépendant de la quantité de *laitier impliqué dans l'hydratation* du ciment

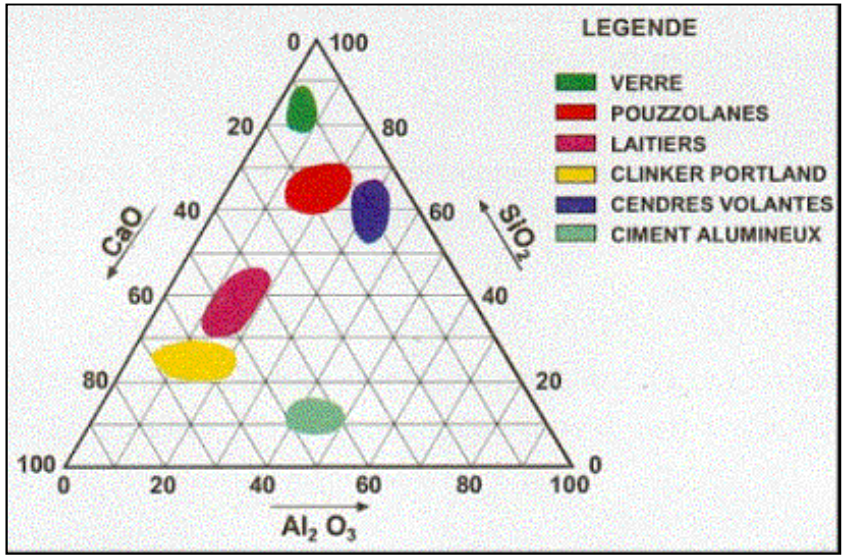
## Problématiques induites

- *Interférence* entre les espèces réduites du soufre et les espèces de la radiolyse de l'eau
- Augmentation ou diminution de la *production de $H_2$ radiolytique ?*

# RAPPEL SUR LES CIMENTS UTILISÉS

## Ciment Portland (CEM I)

- résulte de la cuisson à 1450°C d'un mélange de calcaire et d'argile → *clinker*
- clinker = ensemble de *minéraux anhydres* : silicates, aluminate et aluminoferrite de calcium
- ciment normalisé « CEM I » : clinker broyé (*> 95%*) avec du gypse ou de l'anhydrite
- addition d'eau → *pâte de ciment poreuse* avec formation d'hydrates liants

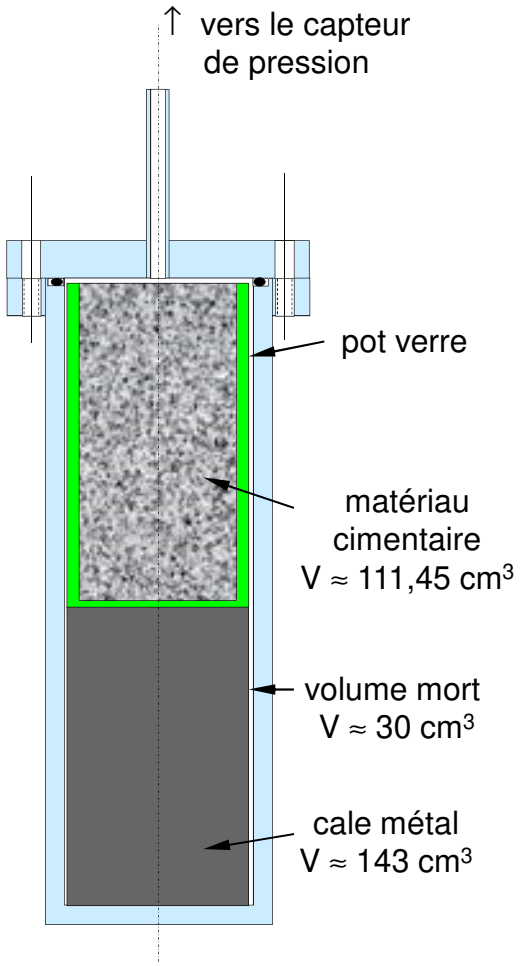



*composition des ciments et ajouts*

## Ciment au laitier (CEM III/C)

- mélange de clinker et de *laitier de haut fourneau* (> 81%)
- laitier (nature vitreuse) moins réactif
  ⇒ *diminution de la chaleur d'hydratation*
- addition d'eau → formation d'hydrates liants comparables à ceux du CEM I mais avec *moins de chaux*
  ⇒ résistance aux *environnements agressifs*

# EXPERIENCE DE RADIOLYSE COMPAREE : Ciment Portland (CEM I) et ciment au laitier (CEM III/C)




*pâte cimentaire irradiée en mini-conteneur*

## Description de l'expérience

- *fabrication* de pâtes de *CEM I* et *CEM III/C* (0 et 80% de laitier)

  ⇒ *mise en évidence de l'influence du laitier (apport de $S^{2-}$)*

| ingrédients | pâte CEM I | | pâte CEM III/C | |
|---|---|---|---|---|
| | masse (g) | volume (cm³) | masse (g) | volume (cm³) |
| ciment | 154,2 | 49,1 | 145,8 | 49,1 |
| eau | 63,2 | 62,4 | 63,0 | 62,4 |

- *cure* des pâtes* : *10 mois* en mini-conteneur étanche à *25°C*

  ⇒ *hydratation « complète »*

- *irradiation* des pâtes* :

  *- système fermé* avec *volume mort limité*

  ⇒ *transport gazeux très limité,*

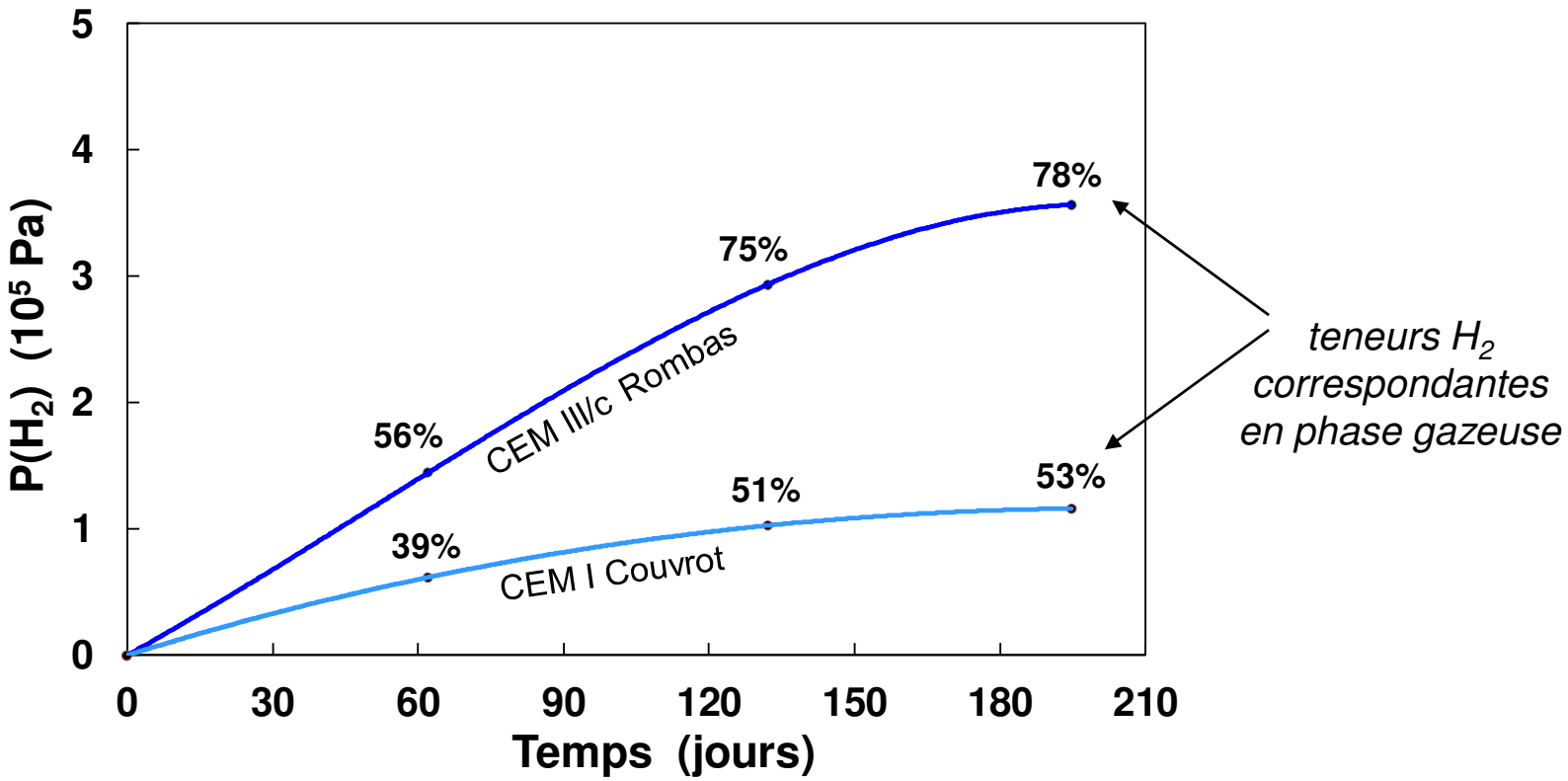
  *- durée 6 mois* à *356 Gy/h* ($^{60}$Co) et *21,2°C*

  ⇒ *délai minimum pour des observations significatives*

**sous argon*

# EXPERIENCE DE RADIOLYSE COMPAREE : Ciment Portland (CEM I) et ciment au laitier (CEM III/C)

## Résultats




- *production de $H_2$ plus importante* dans le matériau cimentaire *avec laitier*
- amorce d'un *palier* au-delà de 6 mois (*recyclage de $H_2$* en système fermé)

# SIMULATION DE L'EXPÉRIENCE

## Méthodologie

- Constitution d'un système réactionnel du soufre à partir de la littérature :

  *130 réactions (espèces radiolytiques de l'eau avec les espèce du soufre et espèces du soufre entre elles)*

  *60 réactions d'équilibres acido-basique et redox*

- Calcul des concentrations initiales dans la solution porale du matériau cimentaire :

  - *solutés contrôlés par 3 minéraux* :

    *portlandite* $\Rightarrow$ *[calcium]* $= 1{,}19 \times 10^{-2}$ *M*

    *ettringite* $\Rightarrow$ *[sulfate]* $= 8{,}85 \times 10^{-7}$ *M*

    *hydrocalumite* $\Rightarrow$ *[aluminium]* $= 8{,}65 \times 10^{-3}$ *M*

  - *solutés labiles* :

    *[sodium]* $= 9{,}00 \times 10^{-2}$ *M*

    *[potassium]* $= 1{,}50 \times 10^{-1}$ *M*

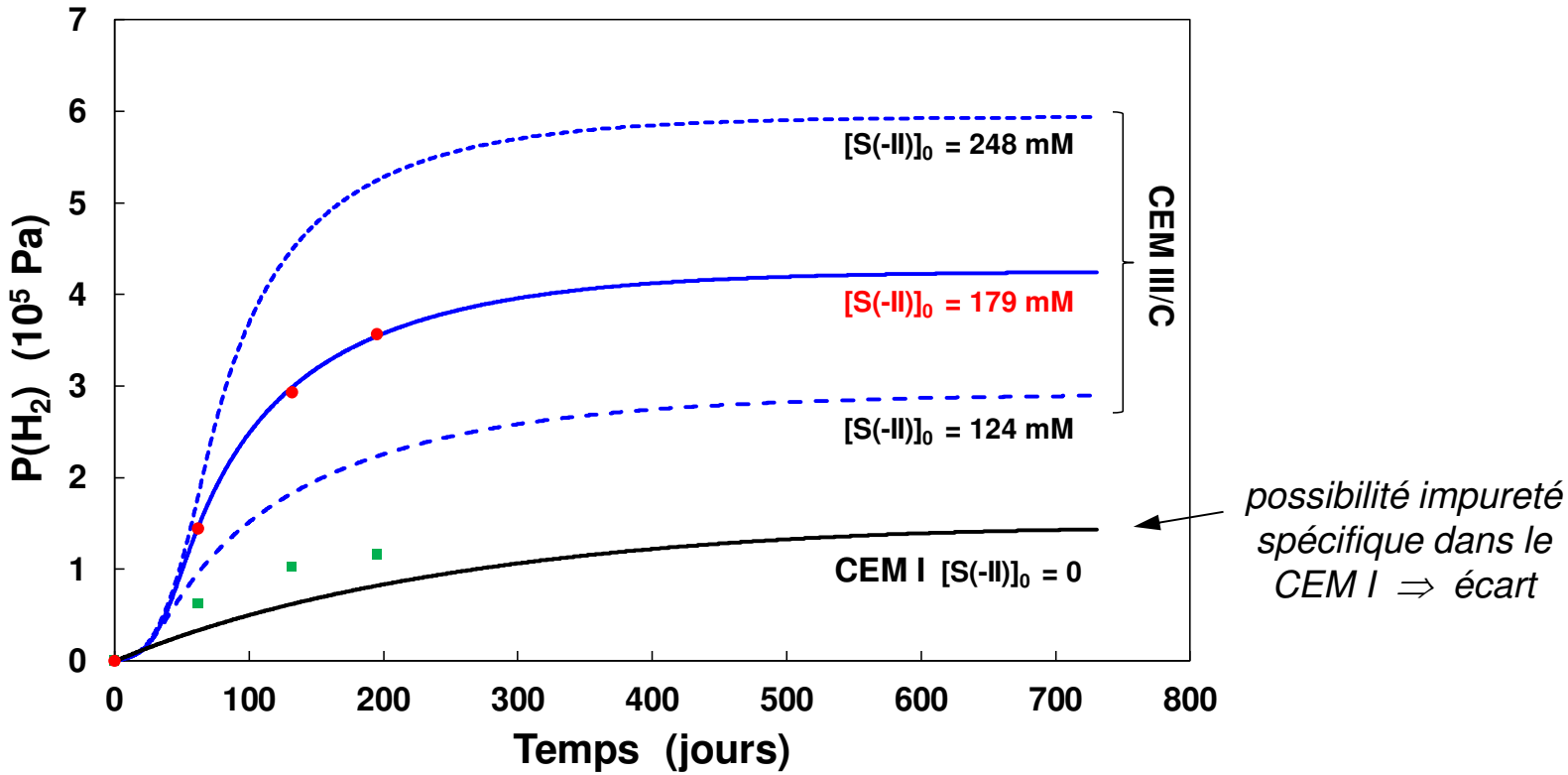
    *[sulfure] = ? (pas de mesure fiable possible)*

$\Rightarrow$ 2 actions : 1) *simulation de l'expérience* pour différentes concentrations $\Rightarrow$ [S(-II)]

2) vérification [S(-II)] $\leq$ *concentration maximale possible*

# SIMULATION DE L'EXPÉRIENCE : Ciment Portland (CEM I) et ciment au laitier (CEM III/C)

## Résultats jusqu'à 2 ans (équilibre confirmé)




- *Effet significatif du sulfure* sur la production de $H_2$ *bien reproduit* par la simulation
- *Coïncidence* de la simulation avec l'expérience pour *[S(-II)] = 179 mM*

# SIMULATION DE L'EXPÉRIENCE : évaluation $[\text{sulfure}]_{max}$ en solution porale CEM III/C

## Taux d'hydratation effectif du laitier

- Taux d'hydratation* du ciment composé (clinker + laitier + anhydrite) :

$$\alpha = \alpha_{laitier} \cdot \frac{f_{laitier}}{f_{laitier} + f_{clinker}} + \overset{1}{\alpha_{clinker}} \cdot \frac{f_{clinker}}{f_{laitier} + f_{clinker}} = 0{,}48$$

*fraction massique du ciment :*

$f_{laitier}$ = 0,806

$f_{clinker}$ = 0,142

$f_{anhydrite}$ = 0,052

- Taux d'hydratation spécifique du laitier :

$$\Rightarrow \alpha_{laitier} = \alpha - (1-\alpha)\frac{f_{clinker}}{f_{laitier}} = 0{,}388$$

*données de base :*

- *fraction S du laitier* $f_S$ = 0,0084
- *masse de ciment* $m_C$ = 145,8 g
- *volume de liquide* $V_{liq}$ = 0,04814 $dm^3$
- *masse molaire S* $\mathcal{M}_S$ = 32,065 g/mol

## Concentration théorique maximale en sulfure

- Estimation basée sur la composition du matériau et du laitier :

$$[\text{S(-II)}]_{max} = \frac{m_{ciment} \cdot \alpha_{laitier} \cdot f_{laitier} \cdot f_S}{V_{liq} \cdot \mathcal{M}_S} = 0{,}248\ \text{M}$$

*valeur de 0,179 M compatible*

*taux d'hydratation α = eau liée (t) / eau liée (∞)

# SIMULATION DE L'EXPÉRIENCE : système « soufre » : mécanismes remarquables

## Oxydation de S(-II)

### Deux voies principales d'oxydation

1) $H^{\bullet} + H_2S \rightarrow \mathbf{H_2} + HS^{\bullet}$ — $k = 9{,}0 \times 10^9\ M^{-1}.s^{-1}$ (Mills et al. 1987)

$HS^{\bullet} + HO^{-} \leftrightarrow S^{\bullet-} + H_2O$ — $pK_a = 3{,}5$

$S^{\bullet-} + S^{\bullet-} \rightarrow \mathbf{S_2^{2-}}$ — $k = 1 \times 10^9\ M^{-1}.s^{-1}$ (Karmann et al. 1967)

2) $HO^{\bullet} + HS^{-} \rightarrow HSHO^{\bullet-}$ — $k = 5{,}4 \times 10^9\ M^{-1}.s^{-1}$ (Karmann et al. 1967)

$HSHO^{\bullet-} + HS^{-} \rightarrow HS_2^{\bullet 2-} + H_2O$ — $k = 2{,}0 \times 10^{10}\ M^{-1}.s^{-1}$ (Le Caër et al. com. pers.)

$HS_2^{\bullet 2-} + HS_2^{\bullet 2-} \rightarrow 2\ HS^{-} + \mathbf{S_2^{2-}}$ — $k = 9{,}5 \times 10^8\ M^{-1}.s^{-1}$ (Mills et al. 1987)

*formation $H_2$ et polysulfure S(-I)*

### Accès aux degrés d'oxydation supérieurs

1) génération de la série des *polysulfures* et atteinte du degré d'oxydation S(0)

$S_n^{2-} \leftrightarrow S_{n-1}^{2-} + \mathbf{S^0}$ — $(2 \leq n \leq 6)$

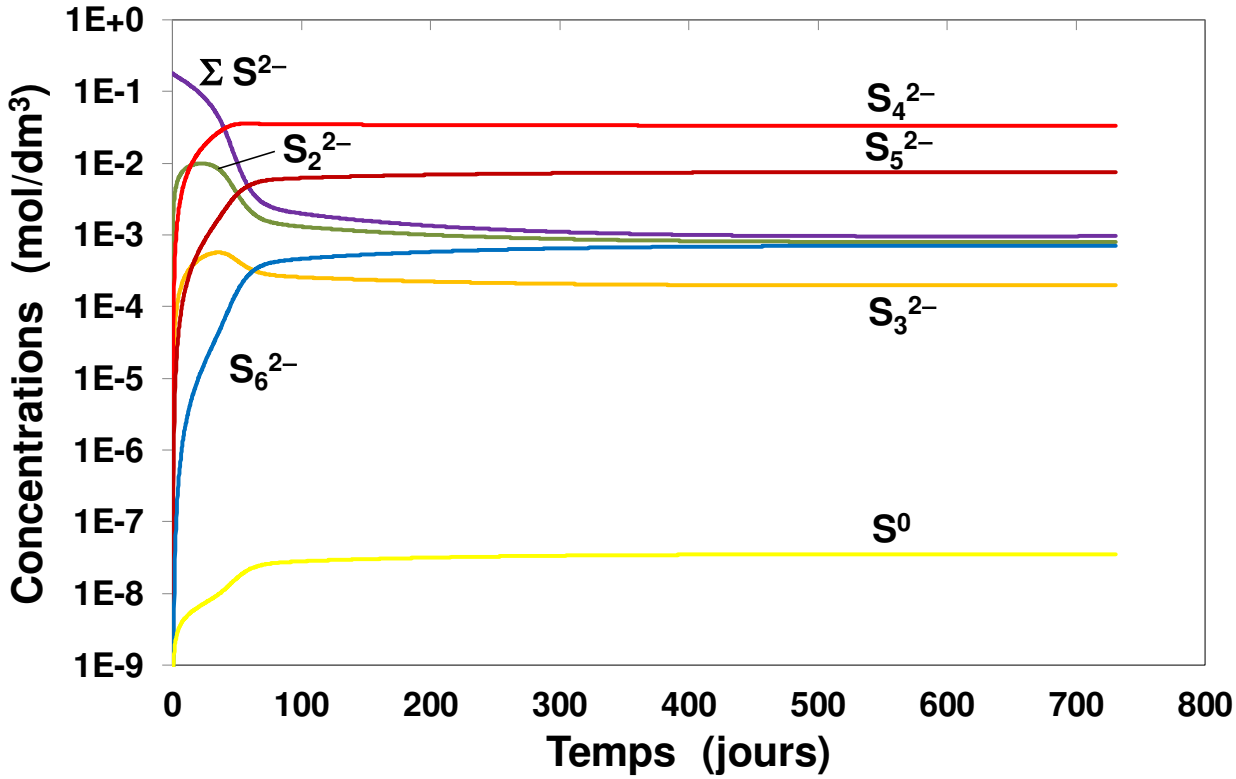
2) avec très peu de dioxygène, atteinte du degré d'oxydation S(+III) ($\rightarrow$ *dithionite*)

$S^{\bullet-} + O_2 \rightarrow SO_2^{\bullet-}$ — $k = 7{,}5 \times 10^9\ M^{-1}.s^{-1}$ (Zagorski et al. 1971)

$SO_2^{\bullet-} + SO_2^{\bullet-} \rightarrow \mathbf{S_2O_4^{2-}}$ — $k = 1{,}3 \times 10^9\ M^{-1}.s^{-1}$ (Lambeth et al. 1973)

# SIMULATION DE L'EXPÉRIENCE : système « soufre » : mécanismes remarquables

## Évolution des espèces réduites du soufre dans la solution porale




- *Diminution initiale rapide du sulfure* ($H_2S + HS^- + S^{2-} + KSH^0$)
- *Conversion* (oxydation) simultanée *en polysulfure* $S_2^{2-}$

# SIMULATION DE L'EXPÉRIENCE :
# Influence du sulfure sur la formation de dihydrogène

## Situation en début d'irradiation

### Formation secondaire de $H_2$

- Concentration initiale en sulfure total (*179 mM*) répartie en :

  *$[H_2S] \approx 0{,}0002$ mM* $[HS^-] \approx 168$ mM $[S^{2-}] \approx 0{,}015$ mM $[KSH^0] \approx 11{,}2$ mM

  *espèces reliées par des équilibres*

- Formation rapide de $H_2$ par la réaction $H_2S + H^\bullet \rightarrow H_2 + HS^\bullet$

  *réaction « tirant » sur les différents équilibres ⇒ appauvrissement S(-II) et $H_2S$ jusqu'à ce que la réaction devienne marginale*

### Perturbation partielle de la « chaîne d'Allen »

- Compétition entre les réactions

  $HO^\bullet + HS^- \rightarrow HSHO^{\bullet-}$ $k = 5{,}4 \times 10^9\ M^{-1}.s^{-1}$

  $HO^\bullet + HO^- \leftrightarrow O^{\bullet-} + H_2O$ $pK_a = 11{,}5$

  *⇒ diminution de la quantité disponible de radical $O^{\bullet-}$ ⇒ un peu plus de $H_2$ survivant*

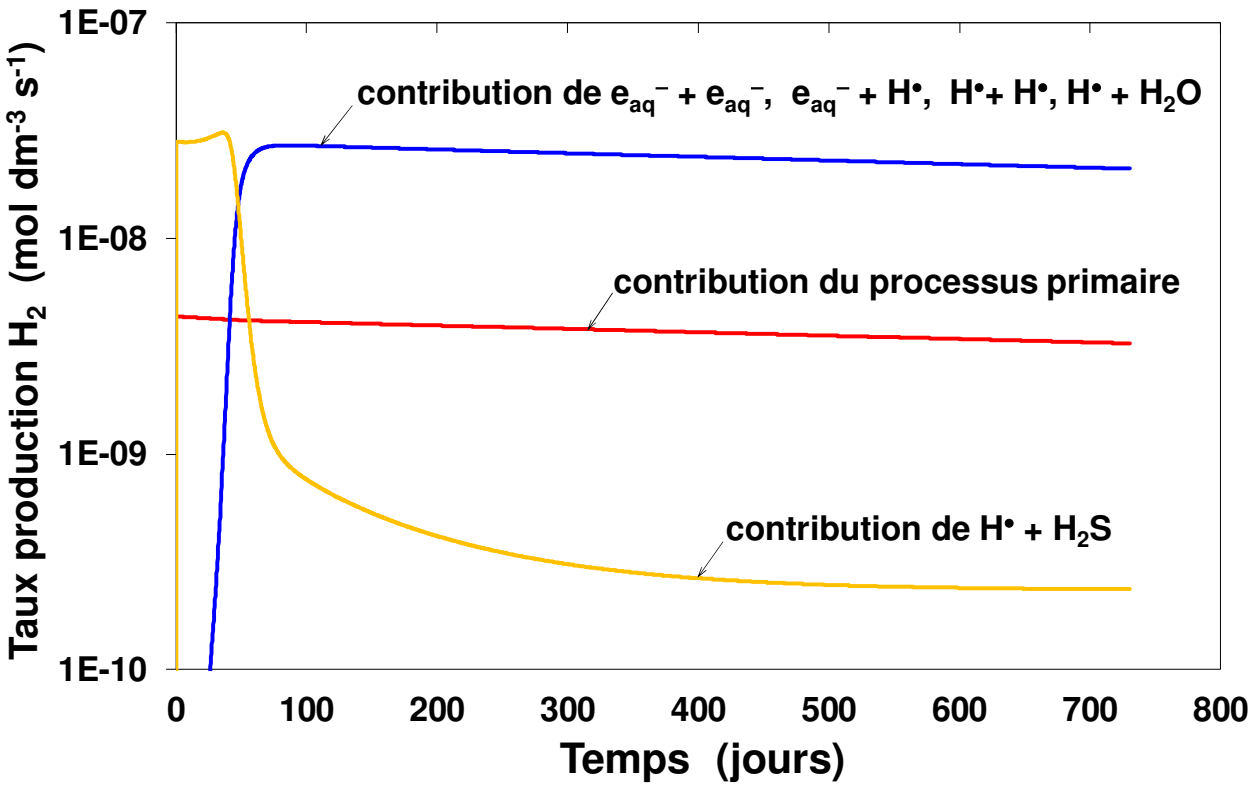
$O^{\bullet-} + H_2 \rightarrow e_{aq}^-$
$k = 1{,}3 \times 10^8\ M^{-1}\ s^{-1}$

$e_{aq}^- + HO_2^- \rightarrow H_2O + O^{\bullet-} + HO^-$
$k = 3{,}5 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$

*résultats à paraître (Rad. Phys. Chem. 150C (2018) pp. 172-181)*

# SIMULATION DE L'EXPÉRIENCE :
# Influence du sulfure sur la formation de dihydrogène

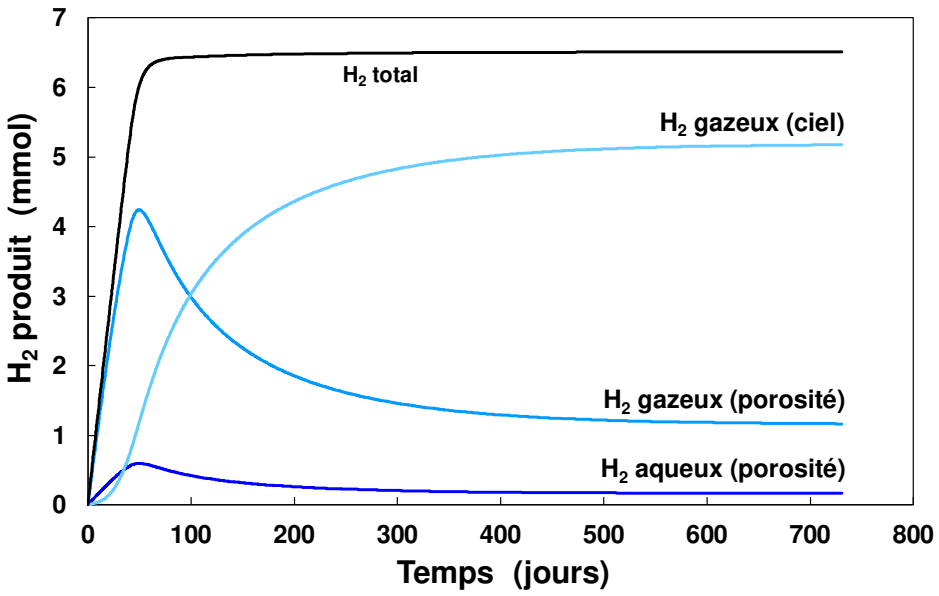
## Évolution des contributions à la formation du dihydrogène

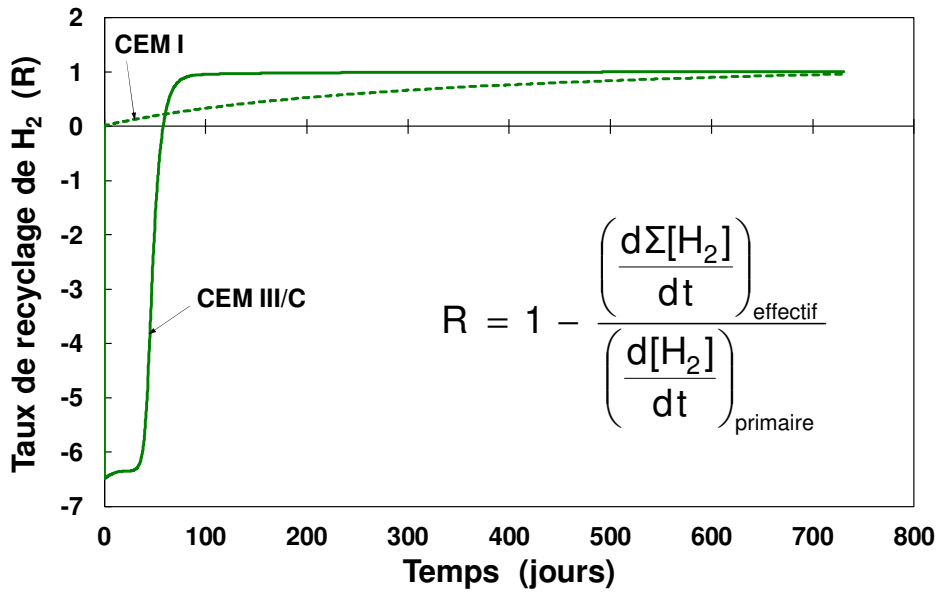



- *Forte contribution* de la réaction $H_2S + H^\bullet \rightarrow H_2 + SH^\bullet$ au départ
- Sans $O_2$, les *réactions entre radicaux réducteurs* ($e_{aq}^-$, $H^\bullet$) prennent ensuite le relai.

# SIMULATION DE L'EXPÉRIENCE :
# Influence du sulfure sur la formation de dihydrogène

## Recyclage de $H_2$ après épuisement du sulfure




- Après disparition de 99% du stock initial de S(-II), *réamorçage de la chaîne d'Allen*
- Atteinte d'un *équilibre* au-delà de 6 mois $\Rightarrow \dfrac{d[H_2]}{dt} = 0$
- *Recyclage de $H_2$* d'autant plus efficace en milieu réducteur et confiné (transport difficile de $H_2$ dans le réseau poreux presque saturé)

# RADIOLYSE DANS UN CIMENT AU LAITIER : Conclusions

- *Comportement radiolytique* clairement impacté par le *sulfure* apporté par le *laitier*,
- Coïncidence expérience-simulation pour ≈ *180 mM* de sulfure dans la *solution porale initiale*,
- Evolution de la radiolyse *très contrastée* en système clos :
  - Sulfure disponible ⇒ taux initial de production de $H_2$ *élevé* :
    - contribution de la réaction $H^{\bullet} + H_2S \rightarrow H_2 + HS^{\bullet}$
    - *perturbation* de la chaîne réactionnelle de recyclage de $H_2$
  - Sulfure épuisé ⇒ taux ultérieur de production de $H_2$ *très faible* :
    - milieu demeurant très réducteur, *radicaux disponibles* à nouveau,
    - *fonctionnement optimal* de la chaîne réactionnelle de recyclage de $H_2$
- Bilan global de la radiolyse : *oxydation* des espèces « sulfure » en *polysulfures*
- Ciment au laitier (80%) *approprié* pour le conditionnement des déchets