HAL
open science

Génération de polysulfures lors de la radiolyse de l'eau porale de matériaux cimentaires avec laitier

P. Bouniol, S. Le Caer, M. Mostafavi, J. L. Marignier, P. Pernot, B. Muzeau

To cite this version:

P. Bouniol, S. Le Caer, M. Mostafavi, J. L. Marignier, P. Pernot, et al.. Génération de polysulfures lors de la radiolyse de l'eau porale de matériaux cimentaires avec laitier. JECR 2016 - 18èmes Journées d'Etudes de la Chimie sous Rayonnement, May 2016, Balaruc-Les-Bains, France. cea-02442299

HAL Id: cea-02442299

https://cea.hal.science/cea-02442299v1

Submitted on 16 Jan 2020

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

GENERATION DE POLYSULFURES LORS DE LA RADIOLYSE DE L'EAU PORALE DE MATERIAUX CIMENTAIRES AVEC LAITIER

P. Bouniol[1], S. Le Caër[2], M. Mostafavi[3], J.L. Marignier[3], P. Pernot[3], B. Muzeau[1]

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

[2] CEA/DRF/IRAMIS/Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire

[3] CNRS/Université Paris Sud/Laboratoire de Chimie Physique-ELYSE

JECR 2016

BALARUC 23-27 MAI 2016

RAPPEL DU CONTEXTE

Cimentation des déchets radioactifs

- 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 : $[SH^-] = 10^{-3} – 10^{-2}$ mol/dm^3

Problématiques induites

- Ion sulfhydrile très réactif avec les radicaux oxydants et *inhibition potentielle* de la recombinaison de H_2 si $k_2 >> k_1$:

en milieu alcalin : $O^{\bullet-} + H_2 \rightarrow e_{aq}^-$ — $k_1 = 1{,}3 \times 10^8$ dm^3 mol^{-1} s^{-1} *(Elliot-Bartels 2009)*

$O^{\bullet-} + SH^- \rightarrow OH^- + S^{\bullet-}$ — *k_2 supposée élevée mais non disponible*

- *Formation très rapide de persulfure* par recombinaison du radical sulfure :

$S^{\bullet-} + S^{\bullet-} \rightarrow S_2^{2-}$ — $k_3 = 1{,}0 \times 10^9$ dm^3 mol^{-1} s^{-1} *(Karmann et al. 1967)*

- Élévation importante de la force ionique à terme si description du système trop simplifiée :

$\Rightarrow$ *modèle de correction d'activité (Davies) mis en défaut et dérive des simulations*

1) nécessité de déterminer la constante de réaction $O^{\bullet-} + SH^-$
2) nécessité de compléter la description du système chimique

1ÈRE PARTIE

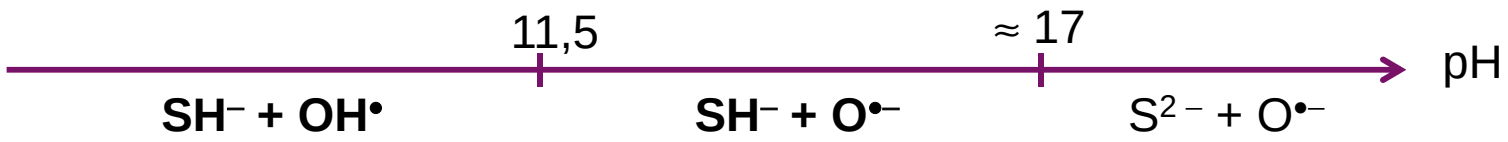
ETUDE DE L'OXYDATION DE L'ION SH^-

S. Le Caër, M. Mostafavi,
J.L. Marignier, P. Pernot

ETUDE DE L'OXYDATION DE L'ION SH^-

Objectif

- Etudier la réactivité, par *radiolyse pulsée*, du radical $OH^\bullet$ et de sa base conjuguée avec SH^- (peu de données dans la littérature) :



- Compte tenu du domaine de prévalence des espèces en présence, *travail à pH 10 et 13*

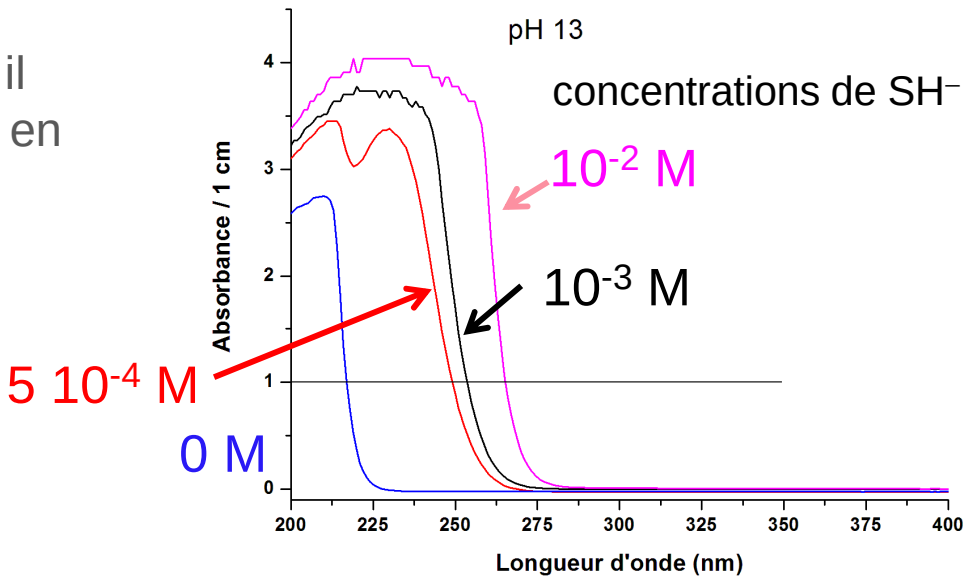
Conditions expérimentales

- Les espèces d'intérêt *absorbant dans l'UV*, il convient d'évaluer à quelles concentrations en ions SH^- il est possible de travailler.

- L'accès aux informations spectrales au-delà de 250-260 nm nécessite de travailler avec des concentrations en SH^- inférieures à 10^{-3} M :

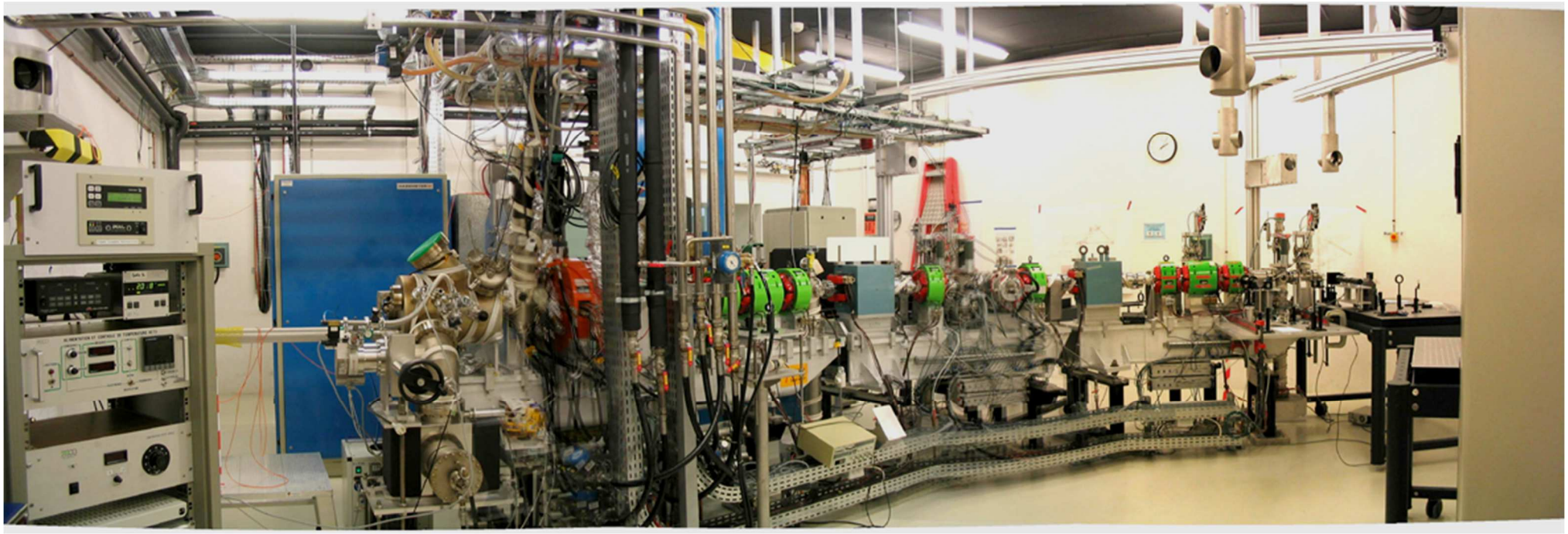
  $2{,}5 \times 10^{-4}$ et *$7{,}5 \times 10^{-4}$ M*

Spectres dans l'UV



ETUDE DE L'OXYDATION DE L'ION SH^-

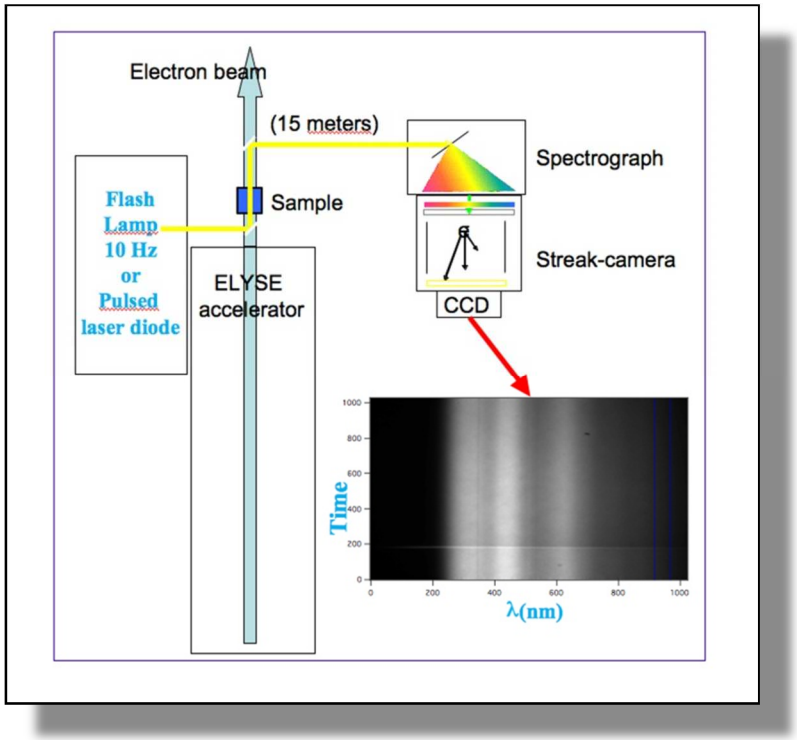
Moyen d'irradiation : accélérateur d'électrons ELYSE (Laboratoire de Chimie Physique, Orsay)

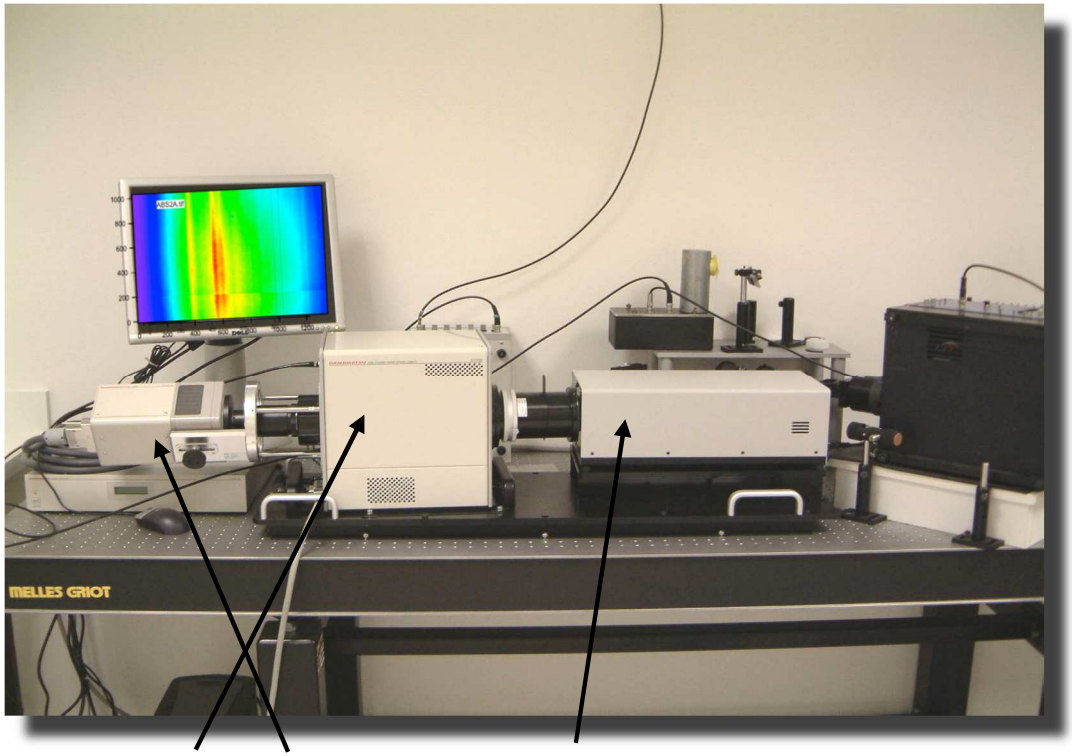


- **Caractéristiques :**

Energie des électrons : 7- 8 MeV
Dose par impulsion : 55 Gy
Fréquence de répétition : 5 Hz
Diamètre du faisceau : 2 mm

Moyen de détection : streak camera





Streak camera Spectrographe

- **Caractéristiques :**

Résolution temporelle :	3,7 ps
Domaine temporel :	de 500 ps jusqu'à 1 ms pleine échelle
Résolution spectrale :	1 nm
Enregistrement simultané multi-longueurs d'onde :	sur 360 nm de 250 à 850 nm
Mesures d'absorbance :	> 0.3 %

ETUDE DE L'OXYDATION DE L'ION SH^-

Conditions expérimentales

- Gamme spectrale : *250-400 nm* (pas de signal dans le visible)

  Gamme temporelle : *200 ns – 100 µs*

  Bullage N_2O : transformation des radicaux e_{aq}^- en radicaux $OH^\bullet$

- Difficulté rencontrée : dégradation de la solution de SH^- sous faisceau UV

  ⇒ *travail avec de grands volumes (2 L) pour une bonne dilution des espèces créées par irradiation et par photolyse,*

  ⇒ *protection des fioles par du papier d'aluminium,*

  ⇒ *salle d'expérience maintenue dans l'obscurité,*

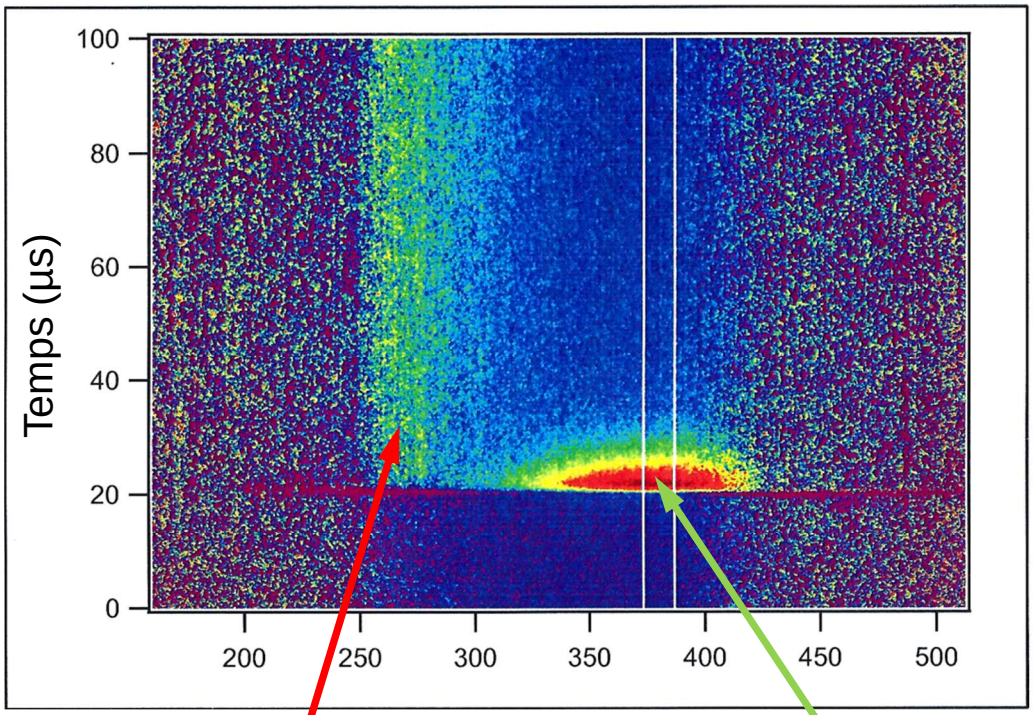
  ⇒ *limitation du temps d'exposition de la solution au faisceau UV.*

bonne reproductibilité des mesures au cours d'une journée

ETUDE DE L'OXYDATION DE L'ION SH^-

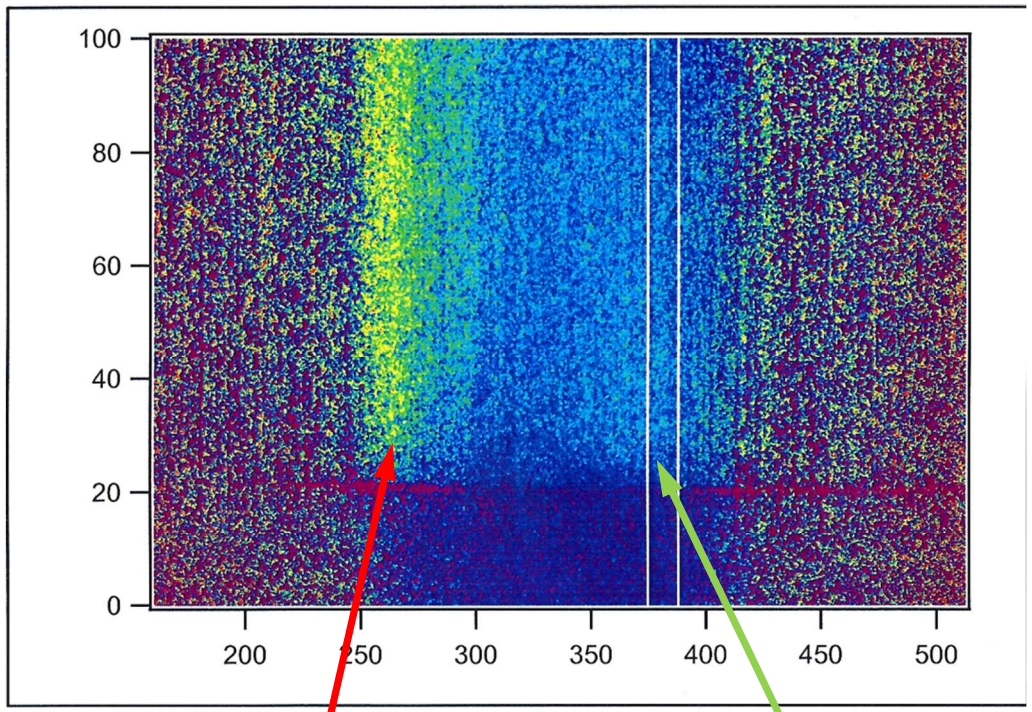
Mesures obtenues avec solution $[SH^-] = 2{,}5 \times 10^{-4}$ M

pH = 10



Longueur d'onde (nm)

pH = 13



bande centrée à 280 nm attribuée à S_2^{2-}

bande centrée à 380 nm attribuée à $HS_2^{\bullet 2-}$

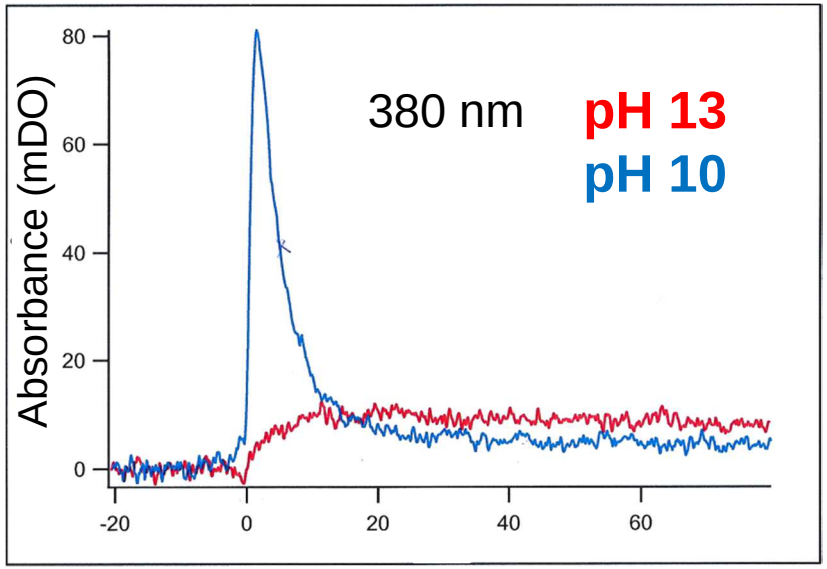
bande centrée à 280 nm attribuée à S_2^{2-}

diminution importante de la bande à 380 nm

$\Rightarrow$ *différence entre pH 10 et pH 13*

ETUDE DE L'OXYDATION DE L'ION SH^-

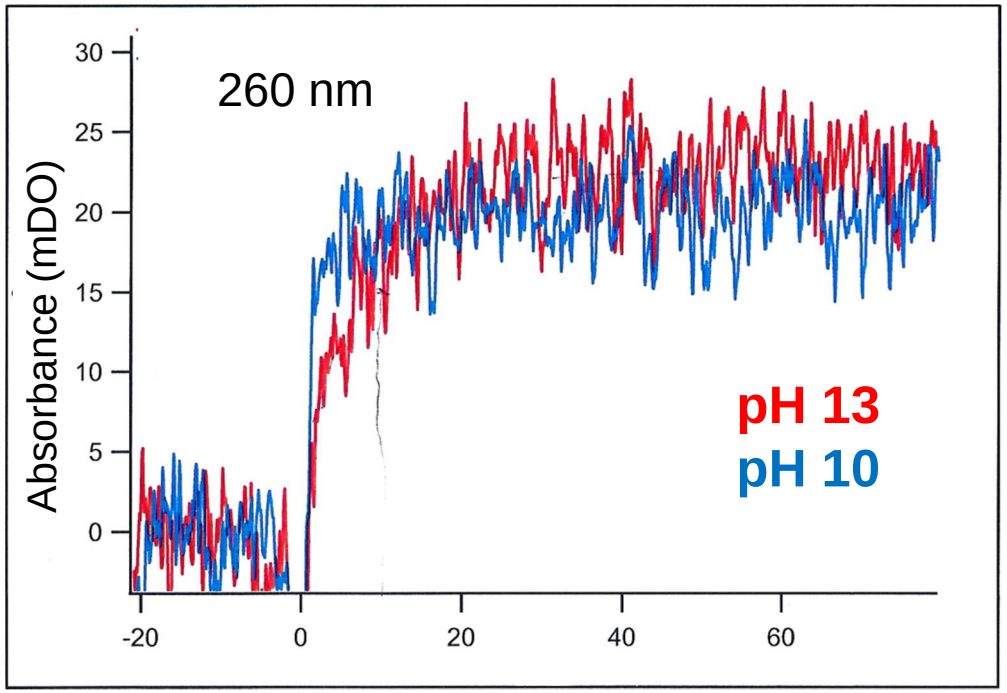
Comparaison des cinétiques obtenues avec solution $[SH^-] = 2,5 \times 10^{-4}$ M



Temps (µs)

L'espèce $HS_2^{\bullet 2-}$ est très peu présente, aux temps courts, à pH 13 contrairement à pH 10

L'espèce S_2^{2-} est formée plus lentement à pH 13 qu'à pH 10, mais dans des quantités similaires



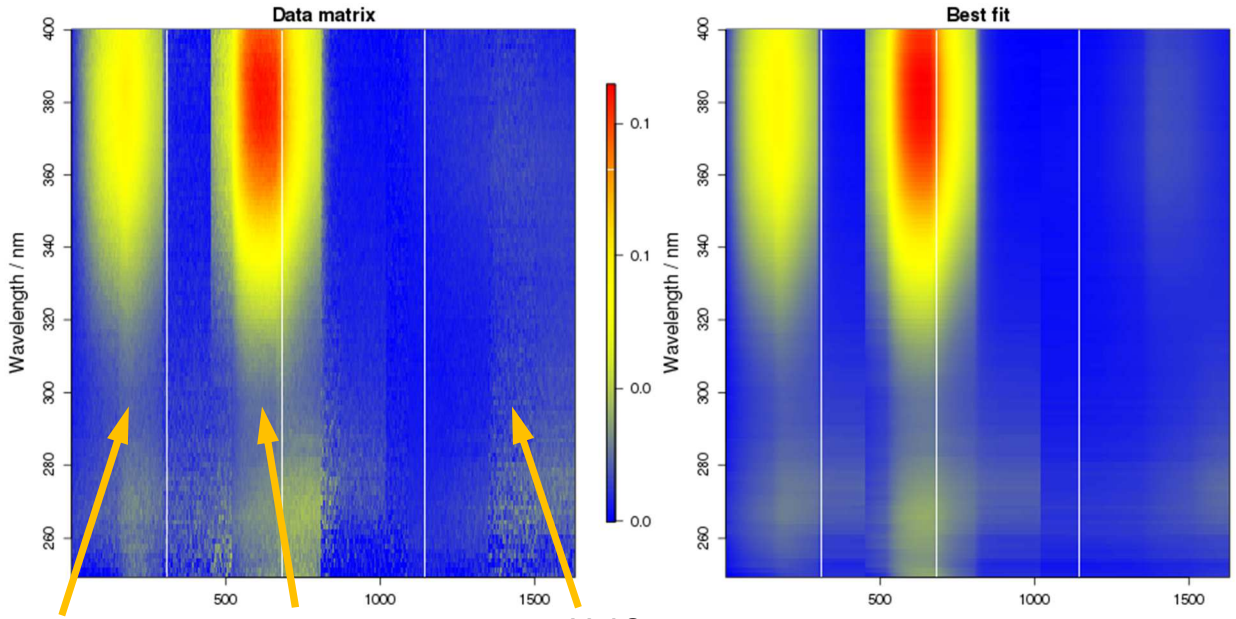
Temps (µs)

Simulation des données expérimentales

- **Principe :** on propose un *schéma réactionnel* dont on va simuler les constantes de vitesse. Les spectres des différentes espèces sont simulés numériquement.

  ⇒ *obtention des spectres des espèces et des constantes de vitesse correspondant à un schéma réactionnel*

- **Résultat :** On simule globalement les deux expériences à pH 10, et l'expérience à pH 13 avec la concentration la plus élevée



pH 10 [HS^-] = 0.25 mM

pH 10 [HS^-] = 0.75 mM

pH 13 [HS^-] = 0.75 mM

⇒ *bon accord expérience/simulation*

ETUDE DE L'OXYDATION DE L'ION SH^-

Résultat (provisoire) : schémas cinétiques obtenus

valeur antérieure : $5{,}4 \times 10^9$ $M^{-1}.s^{-1}$
Karmann, Meissner, Henglein 1967

- **A pH 10 :**

$OH^\bullet + SH^- \rightarrow HSOH^{\bullet-}$	$k = \mathbf{4{,}6 \times 10^9}$ $M^{-1}.s^{-1}$
$HSOH^{\bullet-} + SH^- \rightarrow HS_2^{\bullet 2-} + H_2O$	$k = 6 \times 10^9$ $M^{-1}.s^{-1}$
$HSOH^{\bullet-} \rightarrow S^{\bullet-} + H_2O$	$k = 8{,}7 \times 10^6$ s^{-1}
$S^{\bullet-} + SH^- \rightarrow HS_2^{\bullet 2-}$	$k = 4{,}8 \times 10^7$ $M^{-1}.s^{-1}$
$HS_2^{\bullet 2-} \rightarrow S^{\bullet-} + SH^-$	$k = 3{,}8 \times 10^5$ s^{-1}
$S^{\bullet-} + S^{\bullet-} \rightarrow S_2^{2-}$	$k = \mathbf{2{,}1 \times 10^{10}}$ $M^{-1}.s^{-1}$

valeur antérieure : 1×10^9 $M^{-1}.s^{-1}$
Karmann, Meissner, Henglein 1967

- **A pH 13 :**

$O^{\bullet-} + SH^- \rightarrow OH^- + S^{\bullet-}$	$k = \mathbf{1{,}8 \times 10^7}$ $M^{-1}.s^{-1}$
$S^{\bullet-} + SH^- \rightarrow HS_2^{\bullet 2-}$	$k = 4{,}8 \times 10^7$ $M^{-1}.s^{-1}$
$HS_2^{\bullet 2-} \rightarrow S^{\bullet-} + SH^-$	$k = 3{,}8 \times 10^5$ s^{-1}
$S^{\bullet-} + S^{\bullet-} \rightarrow S_2^{2-}$	$k = \mathbf{2{,}1 \times 10^{10}}$ $M^{-1}.s^{-1}$

cette valeur pourrait être encore plus faible

$\Rightarrow$ *oxydation plus lente de SH^- avec $O^{\bullet-}$ qu'avec $OH^\bullet$*

2ÈME PARTIE

GESTION DES POLYSULFURES

P. Bouniol, B. Muzeau,
G. Baltes

APPLICATION DES RÉSULTATS DE LA 1ÈRE PARTIE

Simulation de la radiolyse en milieu cimentaire avec sulfure

- Même si la constante cinétique de la réaction d'oxydation de SH^- est 7,2 fois inférieure à celle de la réaction d'oxydation de H_2, *les deux réactions sont en compétition*.

$O^{\bullet-} + H_2 \rightarrow e_{aq}^-$ $\qquad k_1 = 1{,}3 \times 10^8\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$

$O^{\bullet-} + SH^- \rightarrow OH^- + S^{\bullet-}$ $\qquad k_2 = 1{,}8 \times 10^7\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$

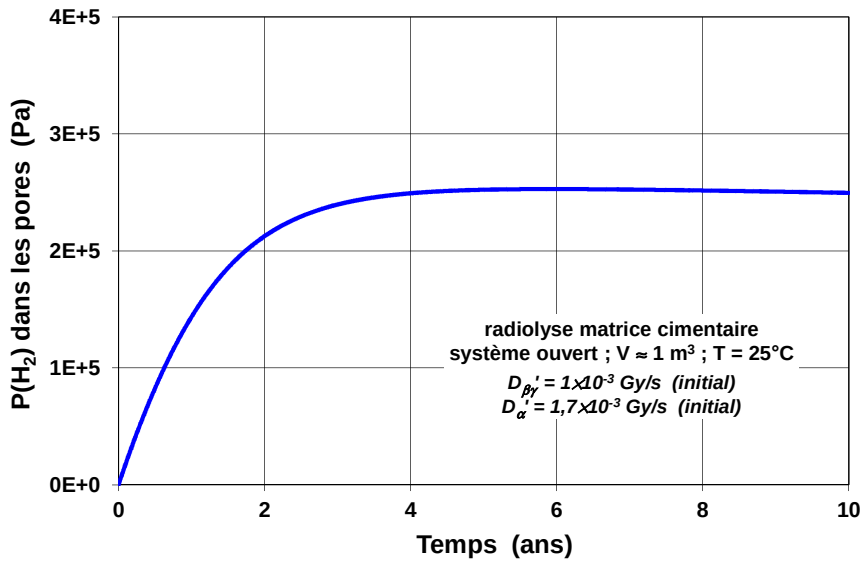
En termes de vitesse, l'*ordre de grandeur est comparable* :

$\mathcal{V}_1 = k_1\,[O^{\bullet-}]\,[H_2] \approx 9{,}4 \times 10^{-11}\ M/s$

$\mathcal{V}_2 = k_2\,[O^{\bullet-}]\,[SH^-] \approx 2{,}4 \times 10^{-11}\ M/s$

calcul avec $[SH^-]_{initial}$ = 5 mM

La conclusion reste peu différente avec une concentration initiale en SH^- égale à 20 mM.

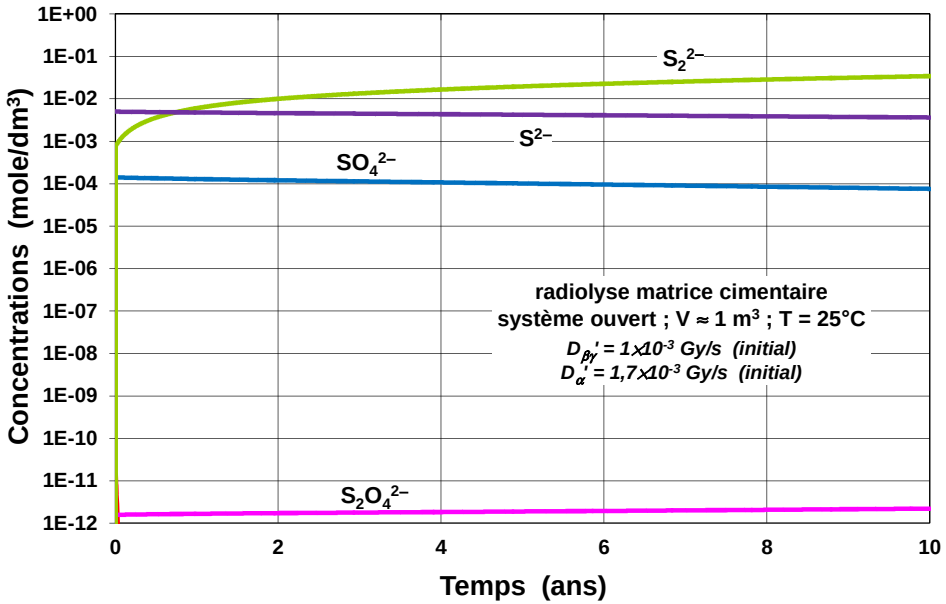


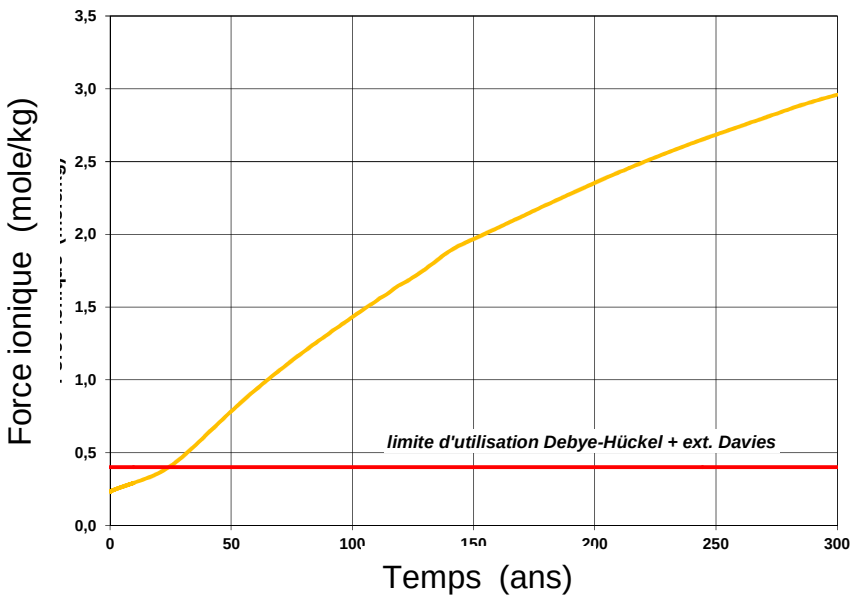
⇒ *possibilité d'un recyclage partiel de H_2 dans la matrice cimentaire*

APPLICATION DES RÉSULTATS DE LA 1ÈRE PARTIE

Spéciation du soufre et force ionique

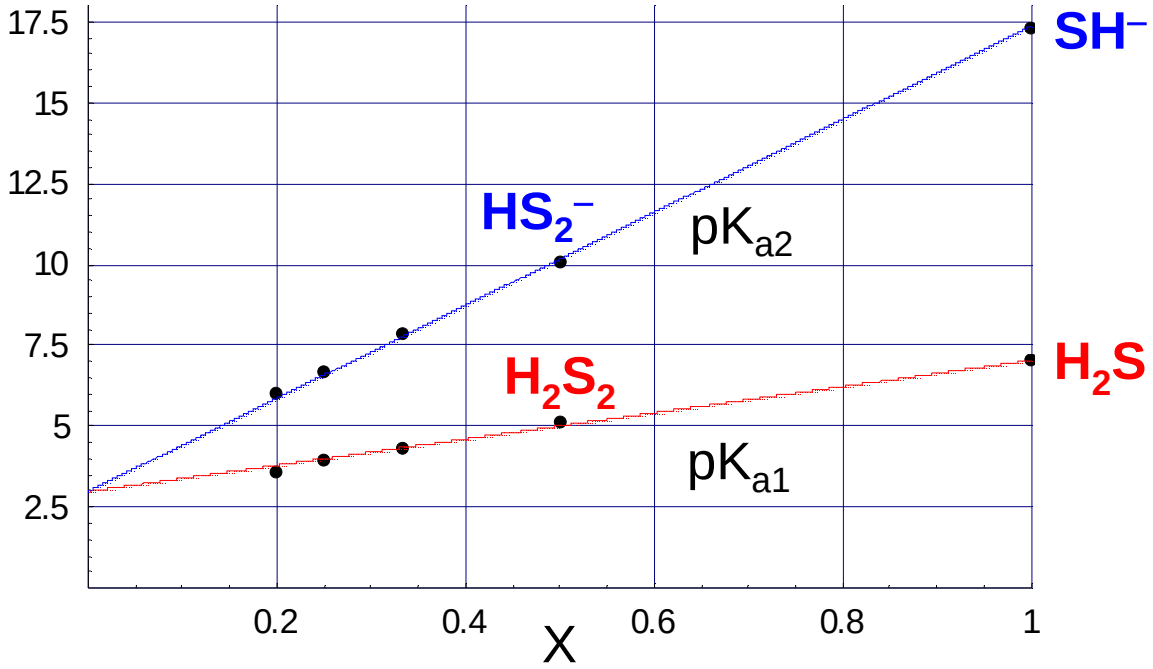
- Nombreuses espèces du soufre créées avec degrés d'oxydation allant de S(-II) à S(+VII) ; Absence de voie de sortie pour S_2^{2-} dans le modèle actuel (ni destruction, ni précipitation) :
  - l'équilibre redox $S_2^{2-} + SO_3^{2-} \Leftrightarrow S^{2-} + S_2O_3^{2-}$ n'est pas assez efficace.
  - *l'espèce S_2^{2-} s'accumule* (0,88 M à 300 ans).
- conséquence : *la force ionique augmente fortement* (3 moles/kg à 300 ans) :
  - correction d'activité utilisée *en dehors de son domaine d'application* ($I \leq 0,4$ mole/kg)
  - *forte dérive au-delà de 10 ans* (équilibres déplacés, pH très diminué,…)





Prise en compte des équilibres relatifs aux polysulfures en solution

- Exploitation des travaux de Schoonen & Barnes (1988) et Schwartzenbach & Fischer (1960), Description des *équilibres acido-basiques* pour n = 2 à 5 :
  - $H_2S_n \Leftrightarrow HS_n^- + H^+$ (pK_{a1}) (5 équilibres)
    $HS_n^- \Leftrightarrow S_n^{2-} + H^+$ (pK_{a2}) (5 équilibres)



variation linéaire des pK_a en fonction de $X = 1 / n$

quelques valeurs de pK_a :
H_2S/SH^- : 6,99
SH^-/S^{2-} : 17,11
H_2S_2/HS_2^- : 5,00
HS_2^-/S_2^{2-} : 10,06

- Description des *équilibres redox* à partir des données thermodynamiques pour n = 2 à 6 :
  - $S_{n+1}^{2-} \Leftrightarrow S_n^{2-} + S°$ (5 équilibres, espèces déprotonées uniquement)

Précipitation des polysulfures au sein d'une phase solide

- Identification d'une phase possible dans la littérature : la *bazhenovite*
  - $Ca_8S_7(OH)_{12}{\cdot}20\ H_2O \Leftrightarrow 8\ Ca^{2+} + S_4^{2-} + S_3^{2-} + 12\ OH^- + 20\ H_2O$
    minéral *compatible avec le milieu cimentaire* (calcium + pH > 13)

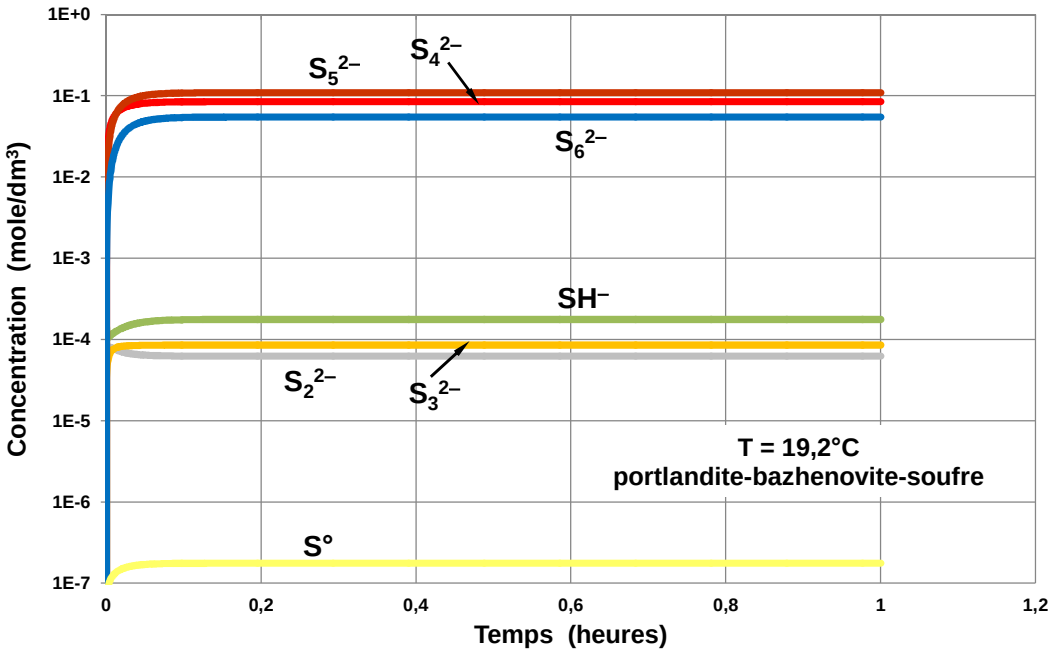
- Synthèse du minéral au laboratoire à partir de soufre élémentaire et $Ca(OH)_2$, *à l'abri de l'air*

cristaux oranges sur réactifs résiduels S + $Ca(OH)_2$

- Détermination du *produit de solubilité* en fonction de la température :
  - en cours à partir du pH de la *solution saturée* en équilibre avec le soufre, $Ca(OH)_2$ et les cristaux de bazhenovite
  - A 19,2 °C, mesure pH = 12,12
    $\Rightarrow$ estimation
    $K_S = [Ca^{2+}]^8\ [S_4^{2-}]\ [S_3^{2-}]\ [OH^-]^{12}$
    $= 8{,}9 \times 10^{-40}$
    (à consolider avec analyse solution)

Conséquences de la prise en compte des polysulfures et de la bazhenovite en milieu basique

- **Spéciation du soufre :** Les principales espèces en solution sont *S_5^{2-}, S_4^{2-} et S_6^{2-}*
  - les ions en solution ne sont pas représentatifs des ions dans la phase solide,
  - avec une concentration élevée en espèces bi-chargées (0,49 mole/dm^3 dont 0,25 en polysulfures), *la force ionique reste élevée* mais limitée à *1 mole/kg*,



Calcul de spéciation du soufre (équilibre hors irradiation)

- **Impact sur le système sous irradiation en cours d'évaluation :**
  - à pH plus élevé (milieu cimentaire réel), *réduction possible de la solubilité*,
  - en présence des produits de la radiolyse, *lissage attendu des concentrations* à longue échéance.

nécessité de modifier le modèle de correction d'activité