



**HAL**  
open science

# Développement d'une matrice à base d'aluminate de calcium pour la cimentation de boues issues de la décontamination d'effluents actifs

Isabelle Martin

► **To cite this version:**

Isabelle Martin. Développement d'une matrice à base d'aluminate de calcium pour la cimentation de boues issues de la décontamination d'effluents actifs. Génie civil. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. NNT : 2016TOU30186 . tel-01599769

**HAL Id: tel-01599769**

**<https://theses.hal.science/tel-01599769>**

Submitted on 2 Oct 2017

**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.



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par Université Toulouse III Paul Sabatier  
Discipline ou spécialité : Génie Civil

---

Présentée et soutenue par

Isabelle MARTIN

Le 24 Juin 2016

Titre :

Développement d'une matrice à base d'aluminate de calcium pour la cimentation  
de boues issues de la décontamination d'effluents actifs

---

### JURY

Sandrine GAUFFINET, Prof. Université de Bourgogne, Dijon	Rapporteur
Gwenn LE SAOUT, Prof. Ecole des Mines d'Alès	Rapporteur
André LECOMTE, Prof. Université de Lorraine	Président du jury
Lavinia STEFAN, Ing. AREVA	Invitée
Cédric BOHER, Ing. AREVA N.P	Examineur
Martin CYR, Prof. Université Paul Sabatier, Toulouse	Directeur de thèse
Cédric PATAPY, Mcf Université Paul Sabatier, Toulouse	Co-directeur de thèse

---

**Ecole doctorale :** Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGEP)  
**Unité de recherche :** Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC)  
**Directeur(s) de Thèse :** Martin CYR et Cédric PATAPY



*A mes grand-mères*

*A mes parents et ma famille*

*A mes amis*



# Remerciements

---

Que toutes celles et tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ces travaux de recherche, trouvent ici le témoignage de ma plus sincère gratitude.

J'ai découvert la recherche dès les premières années à l'université. Cette découverte je la dois en particulier à Pascal Yot enseignant en chimie. Je la dois également à Jean-Claude Tedenac et Franck Gascoin. Au cours de ces premières années de découverte, j'ai pris goût à la recherche, à la curiosité qu'elle éveille, à la rigueur qu'elle demande et pour cela je souhaite remercier très chaleureusement Audrey Chamoire mon mentor...Merci également à tous les anciens doctorants et enseignants que j'ai côtoyés lors de mon passage dans l'équipe anciennement nommée C2M. Je pense notamment à Arthur, Igor, Amory, et tous les autres. C'est grâce à vous que je suis arrivé jusqu'ici.

Cette thèse de doctorat s'est déroulée au sein du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Construction (LMDC) de l'université de Toulouse III. La thèse a été financée par le groupe AREVA N.P du site de Beaumont-Hague. Je remercie l'équipe de cimentation du HRB de m'avoir si bien accueilli, mais surtout je remercie très chaleureusement Cédric Boher pour avoir suivi ces travaux avec attention. Je te remercie tout particulièrement d'avoir fait en sorte que la poursuite de mon apprentissage dans le domaine de la recherche, notamment lors de mon stage au sein du CEA se fasse dans d'excellentes conditions.

Je tiens maintenant à exprimer ma gratitude à Sandrine Gauffinet et Gwenn Le Saout qui m'ont fait l'honneur de rapporter cette longue thèse. Je tiens également à gratifier chaleureusement André Lecomte pour avoir présidé le jury de thèse, ainsi que Lavinia Stefan pour avoir accepté d'y participer. Merci à vous pour l'intérêt que vous avez porté à ces travaux, ainsi que pour vos remarques pertinentes. Vous trouverez en ces quelques mots mes plus sincères grâces.

Mes travaux ont été activement et pédagogiquement encadrés au sein du LMDC par Martin Cyr et Cédric Patapy. Je souhaitais dans un premier les remercier pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me confiant ce projet. Merci également d'avoir su m'encadrer, me conseiller et me soutenir à nombreuses reprises. Leur rigueur tranquille, mais exigeante m'ont permis d'acquérir une maturité scientifique, faisant ainsi de moi un nouveau chercheur.

Plusieurs autres personnes ont fortement contribué à la réussite de ces travaux.

Je pense tout d'abord à Carole Causserand et Stephane Le Blond Du Plouy qui m'ont accueilli au sein de leurs laboratoires afin de me permettre d'accéder à des équipements d'analyses. Merci à vous pour vos conseils et votre disponibilité. Je pense également à Dimitri Bareille, un stagiaire de choc sans qui ces travaux n'auraient pas été si complets.

Au sein du LMDC, je tiens à remercier très chaleureusement Guillaume, Maud et Vanessa, la « team chimie » du laboratoire pour leurs disponibilités, leurs conseils et leurs aides précieuses dans la réalisation des essais.

Mes pensées vont également vers Bernard et Carole, sans qui il m'aurait été impossible d'extraire des solutions interstitielles. Un grand merci pour votre gentillesse et vos précieux conseils qui m'ont permis de réaliser l'intégralité de mes essais, et il y en avait beaucoup avec peu de casse.

Merci aussi à Pierre, Fred et Marlène de la Division Transfert qui, fort de leurs connaissances, nous offrent de précieux conseils. Merci à Marc, David, Sylvain, Yann, Frédéric et Alexis qui participent à la réalisation et l'amélioration des essais au sein du laboratoire. Enfin un grand merci à Fatima, Fabienne et Ghislaine pour votre gentillesse et votre aide si précieuse dans les démarches administratives.

Il me reste à présent à remercier les personnes qui n'ont pas directement contribué à ces travaux, mais qui de par leurs gentillesse et leurs encouragements ont contribué à le rendre plus qu'agréable. En première ligne il y a les collègues et amis avec qui j'ai partagé le bureau durant ces trois ans. Merci à Laila, Thierry, Linwen, Moustafa, Nam et Ilgar. Merci à Aurélie, Souad, Laurent et Zeye qui nous ont rejoints par la suite. La multitude des nationalités réunies dans ce bureau nous ont offert le plus beau des voyages. Merci à vous tous pour les innombrables discussions, débats et moments de rires qui ont permis à cette aventure de prendre une dimension humaine inestimable. Je vous souhaite à tous une très belle suite.

Les doctorants du laboratoire ne sont pas en reste loin de là. Julie, Nuraziz, Rudy, Célimène, Kahina, Maha, Anh Quan, Babacar, Peter, Bernard, Sophie, Rémi, Thomas, Raphaël et Kadhim (la « team ettringite » !), merci à vous pour les discussions que nous avons pu échanger et les moments partagés. J'en oublie, mais qu'ils trouvent en ces quelques lignes, mes plus sincères remerciements.

J'adresse un clin d'œil particulier au groupe des filles : Célestine, Raphaëlle, Marlène et Mathilde. Je ne sais comment vous remercier pour ces moments de partage, lors de nos soirées entre filles, de nos interminables discussions accoudées à la paillasse en chimie

et bien d'autres moments qui me manquent déjà énormément... Ces moments de rire, de papotes et vos encouragements, m'ont permis de ne jamais baisser les bras. Je vous souhaite de belles choses pour la suite.

Merci aussi à mes amis de longue date. A commencer par Josy, qui malgré la distance à toujours su m'inspirer, m'encourager et me donner le sourire. Tu es une amie précieuse. J'ai également une pensée très forte pour Carine, Marie, Gazou, Lili et Catherine. Merci infiniment à vous cinq pour votre soutien sans failles. Un grand merci à Carine et Lili d'avoir été présentes le jour J pour m'encourager, mais également aux autres qui n'ont pas pu venir mais on sut me soutenir malgré la distance...je ne peux oublier doudou...*Les mots d'amour ne sont points de ceux que l'on peut prononcer (Hafez).*

Mes dernières pensées vont évidemment à ma famille que j'aime tant. Un grand merci à vous pour être venue si nombreux et de si loin me soutenir le jour J. En levant les yeux de mon ordinateur ce jour-là et en vous voyant tous au fond de la salle, j'ai sentis que rien ne pouvait m'arriver. Je vous en remercie infiniment. Bien évidemment un immense merci à mes parents pour leur soutien inconditionnel, à mes deux frères David et Ludovic ainsi que ma belle-sœur Stéphanie. Merci pour votre écoute et votre soutien. Merci aussi à mon petit neveu et ma petite nièce : Antoine et Léonie qui ont égayé ces trois années.

Enfin je tenais à dédier ce travail à mes deux grands-mères, qui par leur présence, leurs forces et leurs conseils m'ont permis de devenir la personne que je suis aujourd'hui. Je tenais aussi à dédier ce travail à ma mère qui par son infinie patience, son obstination et ses encouragements m'a appris à ne jamais baisser les bras. Je sais que c'est en grande partie grâce à toi que j'en suis arrivée ici aujourd'hui, merci !



# Résumé

---

L'industrie nucléaire est une industrie génératrice de déchets, dont certains sont radioactifs. Ces déchets radioactifs ont des formes et des origines diverses, allant de la paire de gant de manutention faiblement contaminés, à la suspension aqueuse de produits de fissions hautement radioactifs. Dans ce travail, un type de déchet bien particulier a été étudiée ; des boues issues de la décontamination d'effluents liquides radioactifs, possédant entre autres les trois particularités suivantes ;

- Etre moyennement radioactif, selon les critères de l'ANDRA [1].
- Etre composé d'une forte teneur en eau de constitution (ne pouvant être retirée par simple évaporation) ;
- Etre composé d'un sorbant (PPFeNi) dont la stabilité chimique n'est pas assurée pour un pH supérieur à 11.

Ces particularités font qu'un enrobage dans une matrice minérale forte consommatrice d'eau, et bas-pH ( $\text{pH} \leq 11$ ) est envisageable. Le choix c'est alors porté sur le développement d'une matrice ettringitique réalisée à partir d'un mélange de Ciment d'Aluminate de Calcium (CAC) et de sulfate de calcium.

Dans un premier temps, la stabilité du sorbant du césium utilisé dans cette étude a été testée dans différents environnements de pH (2 à 14) et de température. Pour cela des analyses chimiques de solution ainsi que des caractérisations du composé par diffraction de rayons X, FTIR et microscopie électronique à balayage-EDS ont permis de fixer les bornes de stabilité que la formulation ettringitique doit avoir.

Puis une étude microstructurale (nature et morphologie des produits) de mélanges ettringitiques binaires CAC/sulfate de calcium type hémihydrate et/ou anhydrite a été effectuée afin de caractériser la stabilité de l'ettringite, hydrate fort consommateur d'eau. Les propriétés bas-pH ont été vérifiées notamment par analyse chimique de solutions porales. Certaines limites de ces systèmes concernant le dégagement de chaleur et la possible formation de systèmes expansifs ont été mises en évidence. L'effet de l'augmentation du rapport eau/liant, responsable d'un effet de dilution et permettant de réduire les deux effets précédents, a été également regardé pour ces systèmes binaires.

Afin de réduire la chaleur dégagée à court terme tout en permettant le développement de l'hydratation à long terme de systèmes ettringitiques, ces systèmes binaires ont été

substitués par des additions minérales à hydraulité latente type laitier de haut fourneau. Une étude microstructurale de la réactivité du laitier et de la modification de l'assemblage ettringitique a montré une réactivité modérée de ce dernier à jeune âge conformément aux attentes. Pour favoriser sa réactivité à long terme par activation alcaline/sulfatique différentes proportions de sulfate de calcium à dissolution plus lente ont été testés. Les caractéristiques microstructurales de ces systèmes ternaires en présence de différents teneurs en eau intrinsèquement liée à la nature de type boue de déchet a été étudiée.

Enfin, les différentes informations sur l'effet des paramètres de formulation obtenues ont débouché sur la mise en place de tests sur des formulations contenant un déchet simulé inerte et enrichi en chlorures. Des essais systématiques de fluidité, de résistances mécaniques et pour certains d'entre eux d'expansion et de dégagement de chaleur doivent permettre d'identifier une série de mélanges adaptés au test à l'échelle de prototype industriel pour la cimentation de boues.

Mots clés : liants ettringitiques, Ciment d'Aluminate de Calcium (CAC), sulfate de calcium, laitier, chaleur d'hydratation, caractérisation chimie des solutions porales.

# Abstract

---

Nuclear industry generated waste including radioactive wastes, which have different forms and origins. The wastes produced by reprocessing of nuclear fuel are characterized by important water content, by high pH and temperature sensitivity. The cementation in ettringite systems might be a promising solution to solidify radioactive wastes. Mixtures of Calcium Aluminate Cement (CAC) and calcium sulfate are planned to be used, instead of Ordinary Portland Cement (OPC), to form a significant amount of ettringite able to catch water molecules when forming. Moreover, due to the low pH of CAC-based matrices, the latter have a good compatibility with the compounds used to stabilize active elements.

Initially, the stability of the sorbent of cesium used in this study was tested in different pH environments (2 to 14) and temperature. Chemical analysis and different microstructural characterizations like X-ray diffraction, FTIR and SEM-EDS have allowed to set stability limits of ettringite systems.

Then microstructural study on binary systems composed by mixture of CAC/calcium sulfate (hemihydrate and/or anhydrite) was realized to characterize ettringite stability during the time of hydration. Low pH properties were checked by chemical pore solutions analysis. However, the heat generated by hydration and the possible formation of expansive systems require an increase of e/s ratio and additional components like Ground Granulated Furnace Slag (GGBS). These two parameters were studied subsequently.

Microstructural study of GGBS reactivity and the modification of ettringite assemblage were showed that GGBS act as filler at early time of hydration. To promote the GGBS reactivity at long term of hydration by alkaline and sulfate activation, different nature of calcium sulfate was used. Then the microstructural characteristic of this ternary system in presence of different e/s ratio was studied.

Finally, different information on the effect of formulation parameters obtained led to the development of tests on formulations containing an inert simulated waste and enriched in chlorides. Systematic tests of fluidity, mechanical strength and for some expansion and heat generation should identify a series of mixtures adapted to test prototype to industrial scale for cementing wastes.

# Table des matières

---

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : Etude bibliographique .....	4
I. Les déchets nucléaires de type effluent liquide.....	7
II. Les liants ettringitiques à base de ciments alumineux.....	31
III. Conclusion et cheminement de l'étude .....	56
CHAPITRE II : Matériaux & Méthodes.....	59
I. Déchet et sorbant.....	62
II. Matériaux cimentaires .....	70
III. Techniques de caractérisation .....	80
IV. Caractérisation microstructurale .....	85
V. Propriétés physiques macroscopiques.....	89
CHAPITRE III : Domaine de stabilité du PPFéNi en fonction du pH et de la température.....	99
I. Introduction .....	101
II. Paramètres de l'étude.....	102
III. Etude de la stabilité chimique des systèmes PPFéNi-Cs et de la nature des produits formés.....	109
IV. Propriétés de rétention du césium dans une boue de type « Fukushima » en fonction du pH.....	135
V. Conclusion.....	146
CHAPITRE IV : Liants forts consommateurs d'eau & bas-pH .....	148

I. Démarche .....	150
II. Formulations .....	150
III. Effet de la teneur en sulfate de calcium (hémihydrate) sur la formation d’ettringite..... .....	152
IV. Caractéristiques microstructurales de mélanges CAC avec des sulfates de calcium de solubilité différentes (hémihydrate et/ou anhydrite).....	184
V. Etude de la stabilité de l’ettringite dans les systèmes contenant différentes natures de sulfate à moyen et long terme .....	193
VI. Conclusion.....	199
<b>CHAPITRE V : Liant ettringitique à faible dégagement de chaleur &amp; bas-pH : intérêt du laitier de haut fourneau en association avec différents sulfates de calcium .....</b>	<b>201</b>
I. Introduction .....	203
II. Présentation des mélanges étudiés.....	204
III. Effet de la substitution d’un mélange CAC–hémihydrate par du laitier .....	205
IV. Problématique de l’expansion.....	216
V. Influence de sulfates de calcium de solubilités différentes (hémihydrate et/ou anhydrite) sur l’hydratation de systèmes ettringitiques contenant du laitier.....	223
VI. Synthèse et conclusion .....	240
<b>CHAPITRE VI : Application au procédé d’enrobage d’un déchet de type boue .....</b>	<b>243</b>
I. Introduction .....	246
II. Faisabilité du procédé de cimentation d’une boue simulée dans un liant ettringitique. .....	248
III. Etudes paramétriques du procédé de cimentation .....	259

IV. Application à la cimentation d'une boue de type « Fukushima » et perspectives...	289
V. Conclusion.....	293
Conclusions générales & Perspectives .....	296
Bibliographie.....	302
Annexes.....	315

# Glossaire

---

## Notations cimentaires :

C : CaO   A : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>    $\bar{S}$  : SO<sub>3</sub>    $\underline{C}$  : CO<sub>2</sub>   S : SiO<sub>2</sub>   F : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>   T : TiO<sub>2</sub>   M : MgO   H : H<sub>2</sub>O

## Abréviations pour les principaux anhydres et hydrates :

CA	CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Monoaluminate de calcium
C $\bar{S}$ H <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Gypse
C $\bar{S}$ H <sub>0,5</sub>	CaSO <sub>4</sub> .0,5H <sub>2</sub> O	Hémihydrate
C $\bar{S}$	CaSO <sub>4</sub>	Anhydrite
C <sub>3</sub> A. <sub>3</sub> C $\bar{S}$ .H <sub>32</sub>	[Ca <sub>3</sub> (Al(OH) <sub>6</sub> ).12H <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> .(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	Ettringite (AFt)
C <sub>3</sub> A.C $\bar{S}$ .H <sub>12</sub>	[Ca <sub>3</sub> (Al(OH) <sub>6</sub> )] <sub>2</sub> .SO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	Monosulfoaluminate (AFm)
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	2CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	Strätlingite
AH <sub>3</sub>	2Al(OH) <sub>3</sub>	Hydroxyde d'aluminium

## Matériaux :

CAC	Ciment d'Aluminate de Calcium
CSA	Ciment Sulfoaluminate de calcium
G	Gypse
HH	Hémihydrate
A	Anhydrite
S	Laitier

## Techniques de caractérisations :

DRX	Diffraction des rayons X
FTIR	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDS	Spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie

## Autres abréviations :

e/l	rapport eau/liant
mol.%	pourcentage molaire
mass.%	pourcentage massique

# Introduction générale

---

De l'industrie électronucléaire à la médecine en passant par la recherche, il existe de nombreuses sources de déchets radioactifs. Ces déchets peuvent se présenter sous forme solide, gazeuse ou liquide. C'est le cas, par exemple, des effluents liquides radioactifs provenant du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée ou encore des piscines d'entreposage du combustible usé avant son retraitement. Ces effluents sont variablement chargés en radionucléides et présentent des radioactivités et des périodes de demi-vie différentes. Dans certains cas, les effluents doivent subir un traitement dans le but de concentrer, d'extraire et de modifier la composition des radioéléments les constituants. Pour certains effluents de Faible et Moyenne Activité à Vie Longue (FMA-VL), il est réalisé par voie chimique en introduisant ou en formant in-situ des particules solides dans l'effluent de façon à transférer les radionucléides de la phase liquide à une phase solide (par précipitation et/ou adsorption). Cette présence de particules solides conduit à la formation d'un déchet de type boue qui doit être conditionné, c'est-à-dire à placer sous forme solide, stable, monolithique et non-dispersable.

Plusieurs matrices d'enrobage sont susceptibles de répondre à la problématique de conditionnement des déchets radioactifs : les verres, les polymères, le bitume et le ciment. Le bitume a historiquement été choisi comme matrice d'enrobage des effluents liquides de faibles et moyennes activités en raison d'une inertie chimique permettant de forts taux d'incorporation de déchets et grâce à un coût modéré. Cependant, sa sensibilité aux radiations et ses problèmes de comportement à long terme ont conduits à limiter l'emploi de cette matrice. Les recherches se sont alors portées vers la solution alternative de la cimentation.

Par rapport aux autres matrices, le ciment présente l'avantage d'une mise en œuvre facile à température ambiante, d'utiliser des matières premières et des procédés de malaxages peu onéreux, d'être chimiquement compatible avec une majorité de déchets issus de l'industrie électronucléaire et enfin de posséder une bonne stabilité face aux rayonnements ionisants de Faible et Moyenne Activité (FMA).

Cette thèse, financée par le groupe AREVA, se donne pour objectif de cimenter un déchet composé d'une forte teneur en eau de constitution (ne pouvant être retirée par simple évaporation) et d'un sorbant de radionucléides (PPFeNi), pouvant se dégrader

aux pH très basiques. Pour répondre à ces attentes, il a été proposé de développer une matrice ettringitique (hydrates fort consommateur d'eau) à bas-pH ( $\text{pH} \leq 11$ ). Différentes solutions de formulation peuvent conduire à la formation de ces systèmes. Cette thèse s'est focalisée sur l'intérêt de ceux obtenus à partir d'un mélange de ciment alumineux (CAC), de sulfate de calcium et de laitiers de hauts-fourneaux.

Les principaux objectifs de cette étude sont d'évaluer la capacité de ces mélanges à répondre à trois critères requis pour l'applicabilité à l'échelle industrielle :

- Garantir la stabilité chimique du sorbant utilisé en limitant l'alcalinité des mélanges (bas pH) et en limitant l'échauffement du système.
- Obtenir un comportement rhéologique acceptable pour la mise en forme des colis de déchets avec :
  - Une maniabilité (écoulement continue de la pâte) et une stabilité (absence de ségrégation) suffisante des mélanges avant prise,
  - Une absence de ressuage 24 h après la mise en place.
- Développer des caractéristiques de la matrice durcie pour garantir la durabilité du déchet cimenté :
  - Avec des résistances mécaniques à la compression d'au moins 8 MPa à 91 jours,
  - Dont la température maximale dans le cœur du colis est inférieure ou égale à 80°C. Ce point est particulièrement critique dans les systèmes ettringitiques binaires (CAC + sulfate de calcium) réputés pour leur fort dégagement de chaleur).
  - Pour lequel le comportement expansif ne conduit pas à la formation de fissuration.

En vue d'affiner la capacité des systèmes étudiés à développer ces propriétés spécifiques, les différents essais macroscopiques ont été couplés à des études de caractérisations chimiques et microstructurales.

Ce mémoire de thèse commence tout d'abord par un état des connaissances sur la nature du déchet nucléaire à conditionner, les techniques de cimentation et les liants ettringitiques envisagés pour la réalisation de ce travail.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des matières premières et des protocoles expérimentaux des essais réalisés durant cette étude.

Le troisième chapitre est consacré à l'évaluation du domaine de stabilité du sorbant, le PPF<sub>e</sub>Ni, en fonction du pH et de la température. L'influence de ces deux paramètres a dans un premier temps été étudié dans un système simplifié où celui-ci est seul, puis dans un système plus complexe contenant les différents constituants simulant une boue issue d'un procédé de traitement des effluents liquides. Les gammes de pH et de température dans laquelle le PPF<sub>e</sub>Ni conserve ses capacités de rétention du césium sont utilisées par la suite pour fixer les matrices ettringitiques éligibles.

Le quatrième chapitre, évalue en lien avec la littérature la faisabilité et les limites du développement d'un liant ettringitique fort consommateur d'eau et bas pH basé sur des formulations binaires (CAC + sulfate de calcium). En particulier, des phénomènes d'expansion sont rencontrés lors de l'hydratation de ces systèmes. Différents paramètres peuvent potentiellement conduire à réduire ces effets, tels que l'augmentation du rapport Eau/Liant (plausible dans les déchets type effluents liquides) ou l'ajout de différentes natures de sulfates dont les caractéristiques microstructurales sont étudiées.

Le chapitre V traite plus particulièrement de la problématique de dégagement de chaleur lors de l'hydratation des mélanges ettringitiques. Afin de minimiser ce paramètre, une addition minérale à réactivité lente, le laitier de haut fourneau est substitué au mélange CAC-C $\bar{S}$ H<sub>x</sub> à différents taux allant jusqu'à 50%. L'influence de cette substitution sur les problématiques d'expansion y est également discutée. Cette partie développe en parallèle l'intérêt de l'utilisation de différentes natures de sulfates de calcium de solubilités différentes afin de développer de meilleures propriétés de la matrice durcie. Une meilleure compréhension est obtenue grâce aux investigations microstructurales et à la cinétique d'évolution de la composition chimique des solutions porales des mélanges.

Enfin, le dernier chapitre traite plus spécifiquement de l'étude paramétrique des différents facteurs étudiés dans les chapitres précédents dans l'objectif de répondre aux critères de cimentation fixés par le cahier des charges industriel. Cette base de données est construite à partir de tests réalisés sur des matrices avec présence de déchet simulé. Ce chapitre propose in fine un ensemble de formulations validées selon différentes teneur en eau du déchet (rapport E/L équivalent à 0,6, 0,9 et 1,14) et différentes conditions de cure. Ces systèmes pourront dans un futur proche être testés à l'échelle semi-industrielle.

# CHAPITRE I

## Etude bibliographique

---

Ce chapitre est dédié à l'étude bibliographique du travail de thèse. Les différents types de déchets nucléaires de type effluents liquides et les solutions de traitements/conditionnements actuellement mises en place pour ce déchet seront décrits dans une première partie. Dans une seconde partie, un état des connaissances sur les liants ettringitiques à base de ciments alumineux, potentiels candidats à la cimentation d'effluents liquides sera réalisé.

### **Objectifs :**

- Présenter le type de déchet à conditionner, sa nature, ses principales caractéristiques chimiques et physiques.
- Présenter le procédé de traitement et de conditionnement actuellement mis en place pour ce type de déchet et celui envisagé.
- Présenter des systèmes ettringitiques ainsi que leurs propriétés et leurs intérêts pour la solidification des déchets.
- Décrire l'influence de l'ajout d'addition minérale telle que le laitier sur le processus d'hydratation des systèmes ettringitiques.

## Sommaire

---

I. Les déchets nucléaires de type effluent liquide .....	7
I.1 Contexte du conditionnement des déchets nucléaires.....	7
I.2 Spécificités des déchets ayant une forte teneur en eau résiduelle (effluents liquides) .....	11
I.2.1 Origine des déchets.....	11
I.2.2 Caractéristiques des effluents liquides FA-MA .....	11
I.3 Procédés de traitement des effluents liquides.....	13
I.3.1 L'évaporation.....	13
I.3.2 Le traitement chimique.....	13
I.3.2.1 L'adsorption et l'échange ionique.....	14
I.3.2.2 Les colonnes échangeuses d'ion.....	14
I.3.2.3 La coprécipitation.....	15
I.3.3 Le procédé de décontamination du césium 137 par le PPF <sub>e</sub> Ni.....	17
I.3.3.1 Propriétés et structure cristallographique des hexacyanoferrates.....	18
I.3.3.2 Influence de l'environnement sur les propriétés de sorption du PPF <sub>e</sub> Ni ..	19
I.4 Solutions potentielles à l'enrobage de déchets nucléaires de type effluents liquides .....	24
I.4.1 Bituminage .....	25
I.4.2 Cimentation .....	28
II. Les liants ettringitiques à base de ciments alumineux .....	31
II.1 Domaines d'application.....	31
II.2 Réactions mises en jeu.....	32
II.3 Caractéristiques des constituants anhydres.....	34
II.3.1 Ciments alumineux (CAC).....	34
II.3.1.1 Variétés de composition.....	34
II.3.1.2 Caractéristiques cristallographiques .....	35

II.3.2	Sulfates de calcium .....	37
II.4	Produits d'hydratation et domaine de stabilité .....	39
II.4.1	L'ettringite .....	40
II.4.2	L'hydroxyde d'aluminium .....	45
II.4.3	Le monosulfoaluminate de calcium.....	46
II.5	Systèmes ternaires à base de CAC-sulfates de calcium.....	48
II.5.1	Les systèmes ternaires CAC-C $\bar{S}$ H <sub>x</sub> -OPC :.....	48
II.5.2	Les systèmes ternaires CAC-C $\bar{S}$ H <sub>x</sub> -Calcite :.....	50
II.5.3	Les systèmes ternaires CAC-C $\bar{S}$ H <sub>x</sub> -Laitier :.....	50
II.5.3.1	Le laitier de haut fourneau.....	51
II.5.3.2	Principe d'activation du laitier de haut fourneau .....	51
II.6	Phénomènes d'expansion associés aux liants ettringitiques .....	54
III.	Conclusion et cheminement de l'étude .....	56

## I. Les déchets nucléaires de type effluent liquide

### I.1 Contexte du conditionnement des déchets nucléaires

L'industrie du nucléaire produit chaque année un million de mètre cube de déchets, soit environ deux kilogrammes de déchets par an et par habitant. Leur origine est très variée. De l'industrie électronucléaire à la médecine en passant par la recherche, la France compte près de 1 000 producteurs de déchets radioactifs, pouvant présenter des risques pour l'homme et l'environnement [1]. A ce titre, ils doivent être gérés de manière spécifique en fonction de leur niveau de radioactivité et de leur durée de vie. Suivant le niveau de radioactivité, on distingue les déchets de Très Faible Activité (TFA), de Faible Activité (FA), de Moyenne Activité (MA) et de Haute Activité (HA). Selon la durée de vie, les déchets sont dits à Vie Longue (VL) lorsque leur période radioactive<sup>(1)</sup> dépasse 30 ans et à Vie Courte (VC) dans le cas contraire (Tableau I.1) [1].

---

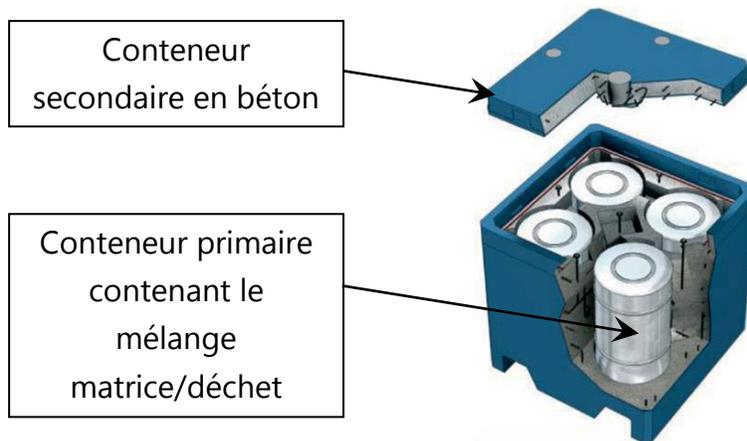
<sup>(1)</sup> *Période radioactive : Temps nécessaire à la désintégration naturelle de la moitié des atomes de l'isotope radioactif.*

Niveau d'activité	Origine	Vie Courte (VC) période radioactive < 30 ans	Vie Longue (VL) période radioactive > 30 ans
Très Faible Activité (TFA) (< 100Bq/g) <sup>(2)</sup>	45% : industrie électronucléaire 40% : recherche 15% : défense 1% : autres	Gravats (bétons, plâtres, terres,...). Ferrailles (charpente métallique, tuyauterie,...).	
Faible Activité (FA) 100Bq/g < FA < 1 MBq/g FMA-VC	69% : industrie électronucléaire 19% : recherche 8% : défense 2% : autres 1% : médical	Matériels utilisés dans différentes activités liées aux installations (vêtements, outils, filtres,...). <sup>60</sup> Co, <sup>137</sup> Cs,...	
FA-VL	43% : industrie électronucléaire 21% : recherche 20% : autres 17% : défense > 1% : médical		Déchets anciens ou issus d'activité ancienne (démantèlement de la première génération de centrales nucléaires) <sup>88</sup> Ra, Graphite,...
Moyenne Activité (MA) 1MBq/g < MA < 1GBq/g	60% : industrie électronucléaire 29% : recherche 11% : défense > 1% : autres		Coques, gaines, embouts métalliques entourant le combustible. Procédés de traitement des combustibles usés.
Haute Activité (HA) 1GBq/g < HA < 10GBq/g	80% : industrie électronucléaire 10% : défense 10% : recherche	Traitement des combustibles utilisés dans les centrales nucléaires. <sup>134</sup> Cs, <sup>137</sup> Cs, <sup>90</sup> Sr, <sup>60</sup> Co, <sup>244</sup> Cu,...	<sup>237</sup> Np, <sup>241</sup> Am, <sup>131</sup> I,...

**Tableau I.1 : Classification des différentes catégories de déchets nucléaires et leurs origines (inspiré de [1]).**

Le conditionnement consiste généralement à immobiliser la matière radioactive dans un conteneur qui contribue au confinement du déchet et à la rétention des radionucléides. En fonction des caractéristiques physico-chimiques du déchet à conditionner, il peut être nécessaire de le mélanger à un matériau appelé « matrice » qui permet un meilleur confinement de la radioactivité. L'ensemble matrice/déchet est placé dans un conteneur secondaire en béton (Figure I.1).

<sup>(2)</sup> Le becquerel (Bq) mesure le niveau de radioactivité, soit le nombre de désintégration par seconde. 1Bq = 1 désintégration par seconde.



**Figure I.1 : Vue isométrique éclatée d'un conteneur de déchets MAVL [2].**

De par leurs caractéristiques chimiques, physiques et radiologiques très différentes, les matériaux constituant les matrices d'enrobage des déchets sont variés. Le Tableau I.2 présente les principales matrices développées avec leurs avantages et inconvénients respectifs.

Matrices	Avantages	Inconvénients
Vitreuses	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Matériau non radiolysable</li> <li>- Résistance forte à la lixiviation</li> <li>- Permet la réduction du volume de déchet</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procédé à haute température (décomposition des composés)</li> <li>- Procédé de conditionnement onéreux</li> </ul>
Polymères	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Grandes variétés de polymères</li> <li>- Bonne résistance à la lixiviation pour une large gamme de polymères</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Matrice relativement onéreuse</li> <li>- Réaction de polymérisation peut-être affectée par la présence d'éléments même en très faible concentration dans le déchet</li> <li>- Sensible aux radiations</li> </ul>
Bitumes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bonne résistance à la lixiviation</li> <li>- Taux d'incorporation du déchet dans la matrice élevée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sensible à la température du déchet</li> <li>- Matrice inflammable et sujette à la biodégradation</li> <li>- Sensible aux radiations</li> </ul>
Cimentaires	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Grande disponibilité du matériau à faible coût</li> <li>- Bonne comptabilité avec une large gamme d'éléments</li> <li>- Bonne stabilité à la radiolyse</li> <li>- Matériau non inflammable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Taux d'incorporation du déchet dans la matrice faible</li> <li>- Résistance à la lixiviation modérée pour certains radionucléides tels que le Cs</li> </ul>

**Tableau I.2 : Comparaison des principales matrices utilisées pour le conditionnement des déchets [3].**

Grâce à leurs nombreux avantages (Tableau I.2), les matériaux à base de ciment sont largement utilisés. Ces matériaux résultent de la prise d'un mélange de ciment anhydre et d'eau. La présence ou l'absence de granulats, leur taille ou le rapport eau/ciment conduisent à distinguer quatre matériaux différents à base de ciment :

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

De façon générale, les coulis sont principalement utilisés comme matrices d'enrobages des déchets et les mortiers pour des opérations de blocage de déchets massifs dans un conteneur ou de blocage d'un conteneur primaire dans un conteneur secondaire. Enfin, les bétons sont utilisés pour la fabrication de conteneurs, ainsi que pour la réalisation d'éléments de structure dans les sites de stockage.

Actuellement, les coulis sont principalement constitués de ciment Portland pur (CEM I) ou composés avec des ajouts de laitiers de haut fourneau ou de cendres volantes notamment (CEM II, CEM III, CEM V, ciments « bas pH »,...) [4]. Ces ciments sont largement utilisés dans le génie civil. Par conséquent la durabilité de ces ciments, sous divers environnements, a été largement étudiée. Les déchets produits par l'industrie du nucléaire sont très variés et certains composants qui les constituent ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ...) peuvent réagir chimiquement avec des hydrates du ciment ou avec l'eau de gâchage, détériorant ainsi le coulis final. Ces réactions (adsorption, précipitation, réactions acido-basiques ou d'oxydo-réduction) peuvent entraîner un arrêt, un retard ou une accélération du processus d'hydratation du ciment, rendant ainsi l'emploi de Portland inadapté [5].

## I.2 Spécificités des déchets ayant une forte teneur en eau résiduelle (effluents liquides)

### I.2.1 Origine des déchets

Deux principaux domaines de l'industrie du nucléaire fournissent des déchets de types effluents liquides ou boues ;

#### L'extraction et le traitement de l'uranium :

L'utilisation de l'énergie nucléaire se fonde sur la fission de noyaux particuliers d'uranium (l'isotope  $U^{235}$ ). Cet élément radioactif est naturellement présent dans la croûte terrestre. Il est extrait comme minerai dans des mines, puis transformé par la suite en oxyde d'uranium. Cette étape de transformation nécessite l'utilisation de solution d'acide et autres. Les résidus de l'extraction et les boues provenant du traitement du minerai sont les premiers types de déchets liquides.

#### Le fonctionnement des centrales nucléaires :

De façon générale, l'utilisation d'uranium comme combustible dans un réacteur nucléaire entraîne la formation de produits de fission ou radionucléides. Lorsque le combustible est considéré comme « usé », les radionucléides doivent être traités comme des déchets radioactifs de haute activité. D'autres déchets sont produits soit par contamination (contamination de liquides ou de surfaces par des substances radioactives) ou par activation (transformation des atomes à l'intérieur des matières solides). Des effluents liquides issus du contact avec ces déchets peuvent être générés sous la forme d'huiles, de boues, de concentrats d'évaporation (contamination de l'eau de refroidissement du réacteur), de résines échangeuses d'ions (traitement du circuit de refroidissement du réacteur) ou encore d'agents de filtrations.

Comme l'ensemble des déchets nucléaires, les effluents liquides sont classifiés selon leurs niveaux d'activités et leurs durées de vie. On retrouve ainsi les effluents liquides TFA, HA et FA-MA. Une présentation plus approfondie d'exemples d'effluents liquides FA-MA est réalisée dans la partie suivante.

### I.2.2 Caractéristiques des effluents liquides FA-MA

Comme décrit précédemment, la composition chimique des effluents liquides varie d'un site de production à l'autre mais également au cours du temps. Le Tableau I.3 présente à

titre d'exemple les concentrations moyennes journalières en éléments chimiques relevées par les Stations de Traitement des Effluents radioactifs (STE) du site du CEA de Cadarache.

Eléments chimiques	Concentration maximale (mg/l) en moyenne journalière
<b>Eléments majeurs</b>	
Sulfates	700
Chlorures	200
Azotes	50
Phosphates	20
<b>Eléments mineurs</b>	
Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, Al, Fe, Mn et leurs composés	$0,1 \leq [M] \leq 3$

**Tableau I.3 : Recensement exhaustif des éléments chimiques présents dans les effluents liquides provenant des installations nucléaires du site du CEA de Cadarache [6].**

Les sulfates, les chlorures, les phosphates et les composés à base d'azote sont les plus présents. Après traitement des effluents par les stations de traitement, ces composés restent majoritaires. Sur certains sites il n'est pas rare d'observer de fortes teneurs en nitrate de sodium et en ammoniacque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). La présence de ces composés, et notamment de chlorures, sulfates et ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) peuvent provoquer d'importants effets sur les mécanismes d'hydratation conduisant à la cimentation mais également sur la durabilité des enrobés. Les ions chlorures en grande quantité sont par exemple connus pour provoquer un retard dans le processus d'hydratation des CEM I [5]. Les ions sulfates en excès peuvent provoquer la détérioration à long terme des enrobés par apparition de fissures notamment due à la formation d'hydrates expansifs tels que l'ettringite. L'ammonium quant à lui risque de se déprotoner en milieu alcalin, conduisant au dégagement de  $\text{NH}_3$ . Ce dégagement gazeux risque d'entraîner un phénomène de bullage à l'intérieur du système [5]. Par conséquent, il est nécessaire de procéder à la mise en place d'un traitement préalable des concentras afin de diminuer la teneur de ces ions et ainsi réduire leurs effets néfastes lors de la cimentation.

La composition radiologique est le plus souvent recensée par installation. Toutefois, il est possible d'observer une tendance générale sur les radioéléments présents dans les effluents liquides et par la suite dans les concentras issus du traitement de ces effluents. La contamination des effluents est principalement due à la présence d'uranium ( $^{238}\text{U}$ ), d'américium ( $^{241}\text{Am}$ ), des isotopes de plutonium ( $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ) et de neptunium

( $^{237}\text{Np}$ ). Les éléments radioactifs contribuant à l'émission de rayonnement  $\gamma^{(3)}$  sont les isotopes du césium ( $^{137}\text{Cs}$ ), strontium ( $^{90}\text{Sr}$ ) et cobalt ( $^{60}\text{Co}$ ) [7], [8]. Les radioéléments les plus abondants dans le combustible usé et par conséquent dans ce type d'effluents liquides sont le césium et le strontium. Ainsi une attention toute particulière leurs est accordée au cours de l'étape de traitement décrite par la suite.

### I.3 Procédés de traitement des effluents liquides

Selon leur classification, les déchets doivent subir un traitement afin de concentrer, d'extraire et de modifier la composition des radioéléments. Actuellement différents procédés de traitement sont mis en place et notamment l'évaporation et le traitement chimique.

#### I.3.1 L'évaporation

Cette technique consiste à chauffer l'effluent jusqu'à sa température d'ébullition afin d'éliminer l'eau et de concentrer la matière radioactive dans un volume réduit. Cette technique bien qu'efficace ne peut être utilisés pour tous les effluents. En effet, certaines compositions telles qu'une trop forte salinité ou la présence d'une trop forte teneur en chlorures, sulfates ou phosphates peut provoquer un endommagement de la cuve d'évaporation [9]. Il est alors nécessaire de procéder à une étape de traitement avant évaporation rendant ainsi le procédé plus coûteux.

#### I.3.2 Le traitement chimique

Le traitement physico-chimique consiste à introduire ou former in-situ des particules solides dans l'effluent de façon à transférer les radionucléides de la phase liquide à la phase solide. Les particules ainsi chargées sont séparées de la phase liquide décontaminée par décantation ou filtration. L'ensemble du processus est présenté dans la Figure I.3. Des mécanismes d'adsorption et d'échanges ioniques peuvent être mis en place afin de confiner les radionucléides dans des phases solides.

---

<sup>(3)</sup> Rayonnement  $\gamma$ : rayonnement bien plus pénétrant que les autres types de rayonnements pouvant parcourir plusieurs centaines de mètres et ne pouvant être arrêté que par une forte épaisseur de plomb ou de béton

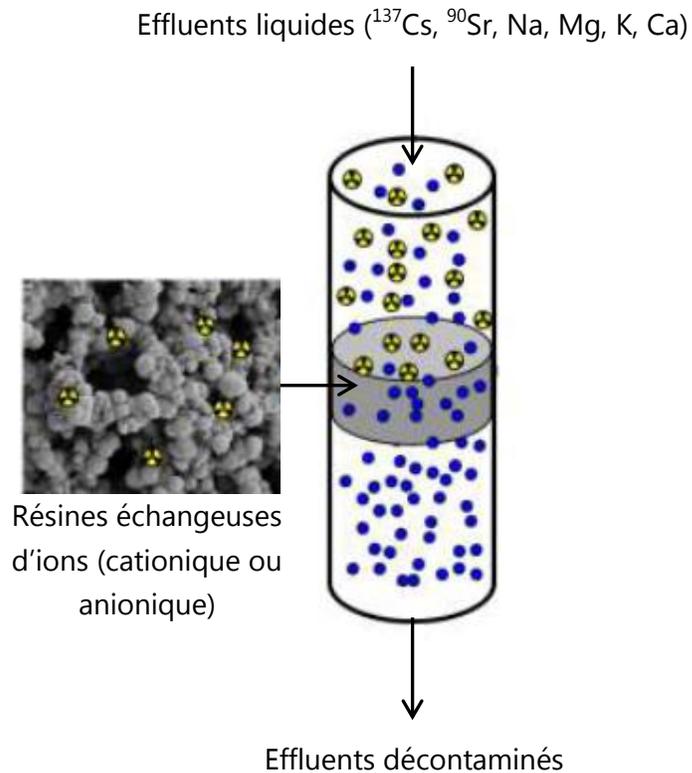
### I.3.2.1 L'adsorption et l'échange ionique

Les radionucléides présents dans la phase liquide peuvent se fixer à la surface des particules introduites ou formées par adsorption. Ce processus intervient également après traitement par coprécipitation, car une fois les particules formées par ajouts successifs de réactifs, leur surface est active et des radionucléides peuvent alors s'y fixer.

L'échange ionique utilise un échangeur d'ions qui est un composé insoluble qui possède un ion échangeable avec un autre ion de même charge contenu dans le solvant. L'échangeur peut être soit ajouté à l'effluent puis retiré par filtration ou décantation, soit immobilisé dans un lit (colonne).

### I.3.2.2 Les colonnes échangeuses d'ion

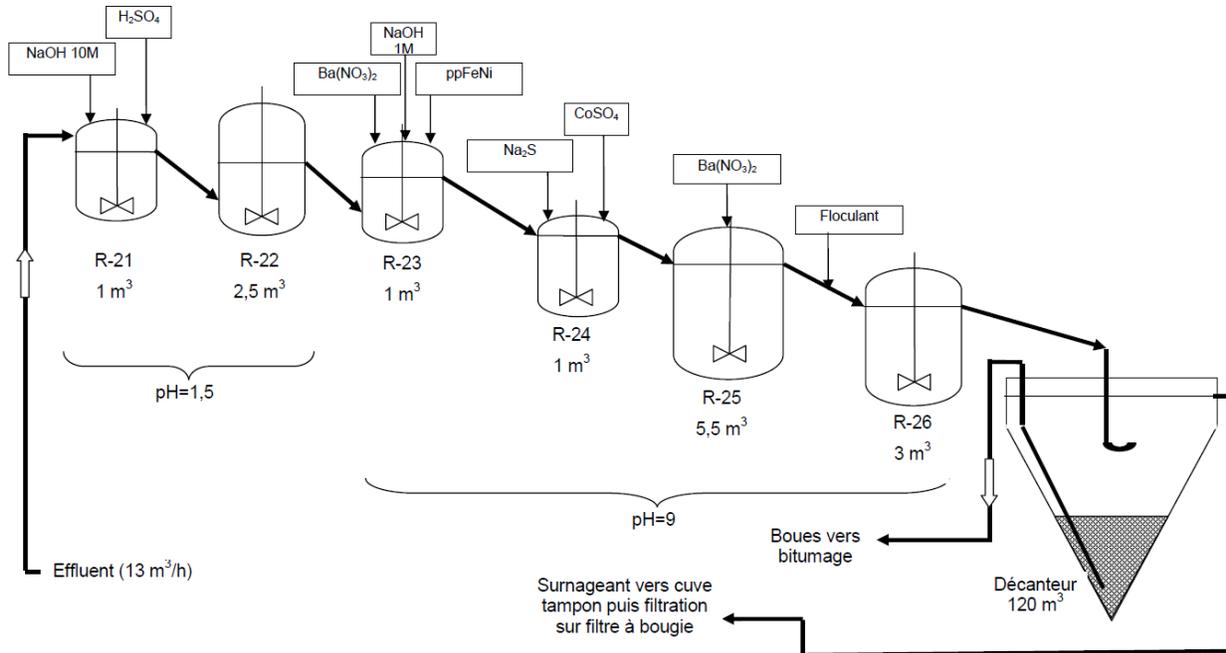
Le procédé de traitement par les colonnes échangeuse d'ions utilise ces deux traitements. En effet, ce procédé consiste à faire passer l'effluent au travers d'un échangeur présent à l'intérieur d'une colonne (Figure I.2). Les ions vont alors être fixés par adsorption ou échange ionique dans un composé solide qui pourra être retraité ultérieurement. Dans le domaine du nucléaire, les résines les plus communément employées possèdent un squelette de type styrène-divinylbenzène sur lequel est greffé des groupements sulfoniques (cas des résines cationiques) ou ammonium quaternaire (cas des résines anioniques) [10]. Grâce à la grande sélectivité de ce procédé, celui-ci peut être utilisé dans des conditions très variées de salinité et d'acidité. Toutefois cette technique ne peut être employée que dans le cas où la composition de l'effluent est connue et stable dans le temps. En effet, une variation dans la composition peut avoir une influence sur l'efficacité et la durée de vie de l'échangeur. Ce procédé est ainsi souvent mis en place pour un traitement « à la source » c'est-à-dire lorsque l'effluent n'est pas composé d'un assemblage de divers effluents.



**Figure I.2 : Procédé de traitement des effluents liquides à l'aide d'une colonne échangeuse d'ions (inspiré de [8]).**

### I.3.2.3 La coprécipitation

Le procédé de coprécipitation, présenté en Figure I.3, consiste à ajouter des réactifs dans les effluents formant alors des sels fortement insolubles. Ce procédé met en jeu des mécanismes d'échange d'ions et d'adsorption permettant le piégeage des radionucléides dans les composés formés. Mis en place dans les années 1970 sur le site de La Hague, il est actuellement le plus utilisé pour le traitement des effluents liquides de par sa simplicité de mise en œuvre, sa robustesse et son faible coût [11].



**Figure I.3 : Schéma du procédé de décontamination des effluents liquides par coprécipitation mis en œuvre dans l'atelier STE3 de La Hague [7].**

Le traitement par coprécipitation est basé sur la sélection de particules solides spécifiques pour chaque type de radionucléides. Le choix du sorbant se base sur de nombreux paramètres tels que le type d'effluent, le volume à traiter, les objectifs de décontamination souhaités et le coût du procédé. Les radioéléments les plus abondants dans l'effluent étant le césium et le strontium, des études sur différents sorbants ont été développées afin de répondre à la demande spécifique de piégeage de ces éléments (Tableau I.4).

Radioéléments	Sorbant
$^{90}\text{Sr}$	Hydroxyde de fer
	Phosphates de calcium ou de fer
	Carbonate de calcium
	Dioxyde de manganèse
	Oxyde de titane
	Sulfate de baryum
$^{137}\text{Cs}$	Ferrocyanures
	Zéolithe
	Tétraphénylborate

**Tableau I.4 : Adsorbants utilisés pour la décontamination sélective en césium et strontium [12].**

L'insolubilisation du césium (Cs) est principalement assurée par les ferrocyanures de cuivre ou de nickel. L'efficacité de ces sorbants reste très élevée même dans des milieux à forte salinité. De même, les carbonates de calcium ou de baryum et les sulfates de baryum sont largement utilisés pour le piégeage du strontium (Sr).

Il existe deux principaux procédés de traitement par coprécipitation ; le procédé continu (Figure I.3) et le procédé semi-continu (ou semi-fermé).

- Le procédé continu consiste à faire traverser l'effluent au travers d'une série de réacteur en cascade dans lesquels les réactifs sont successivement ajoutés. Au cours du procédé, le pH est régulièrement ajusté afin d'assurer la précipitation des différents sels sorbants servant à piéger les radioéléments (Figure I.3). Ce traitement est principalement utilisé sur le site d'AREVA de La Hague.
- Le procédé semi-continu consiste à ajouter successivement les réactifs dans un volume d'effluent donné. Ce type de traitement est principalement utilisé sur le site du CEA de Marcoule.

Le choix du procédé réside actuellement sur le volume d'effluent à traiter. Ainsi lorsqu'il est nécessaire de traiter une grande quantité d'effluent, le procédé continu est privilégié. En revanche lorsque la quantité d'effluent est réduite, le procédé semi-continu est choisi préférentiellement.

Dans le cadre des travaux de cette thèse, les efforts ont été concentrés sur le PPFéNi (Précipité Préformé de Ferrocyanure de Nickel et de potassium), utilisé lors de la décontamination des effluents liquides contenant du césium.

### I.3.3 Le procédé de décontamination du césium 137 par le PPFéNi

Le précipité préformé de ferrocyanure de nickel et de potassium ou PPFéNi est un composé faisant partie de la liste des sorbants utilisés dans le domaine du nucléaire pour le retraitement des effluents chargé en césium 137 (Tableau I.4). En effet, il existe un certain nombre de sorbants ou échangeurs ioniques, minéraux et organiques utilisés pour cette application. Le Tableau I.5 présente les coefficients de sélectivité césium/sodium obtenus pour différents échangeurs en fonction des concentrations en sodium dans l'effluent. Le sodium provient notamment de l'ajout de soude (NaOH) servant à ajuster le pH de l'effluent au cours du traitement. Il provient également du Na<sub>2</sub>S ajouté en cours de traitement et servant à la coprécipitation du CoS pour le piégeage du ruthénium (Figure I.3).

Echangeur	[Na] (mol/L)	Coefficient de sélectivité Cs/Na
Résine sulfonique	1,0	< 10
Résine sélective du césium	6,0	11 400
Zéolithe	0,1	450
Silico-titanate	5,7	18 000
Ferrocyanure	5,0	1 500 000

**Tableau I.5 : Sélectivité du césium vis-à-vis du sodium pour différents type d'échangeurs ioniques [13].**

Le Tableau I.5 montre que les ferrocyanures sont les sorbants les plus efficaces pour le piégeage du césium. Le PPF<sub>FeNi</sub>, composé s'inscrivant dans la famille des ferrocyanures (§ I.3.3.1) a été retenu depuis de nombreuses années pour le traitement spécifique du césium 137 sur les sites d'AREVA La Hague et du CEA de Marcoule.

### I.3.3.1 Propriétés et structure cristallographique des hexacyanoferrates

L'hexacyanoferrate (II), anciennement nommé « ferrocyanure » est un anion résultant de la réaction entre un ion Fe(II) et six anions cyanures CN<sup>-</sup> (Equation I.1).

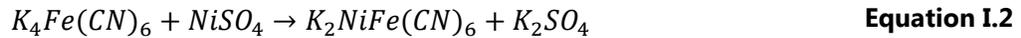


Dans ce cas, le fer est au degré d'oxydation +2. La terminaison en « ate » signifie que la charge globale de l'ion polyatomique est négative. Enfin, le préfixe « hexa » représente les six ions cyanures. Le groupement contenant un ion fer au degré d'oxydation +3 est appelé quant à lui hexacyanoferrate (III), anciennement « ferricyanure ».

Ces ions complexes réagissent avec différents cations métalliques (Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, etc...) pour former des composés de coordination. Ainsi, le mélange de solutions de H<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> ou K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> avec des sels métalliques (NiSO<sub>4</sub>, etc...) conduit à la formation de précipités de compositions variées. La composition de ces précipités dépend des rapports initiaux des réactifs introduits, du pH et de l'ordre d'introduction. Les hexacyanoferrates insolubles sont classés dans la famille des échangeurs d'ions inorganiques dits de synthèse [14]. Des études ont montré la grande affinité des hexacyanoferrates de zinc et de nickel pour le césium [15].

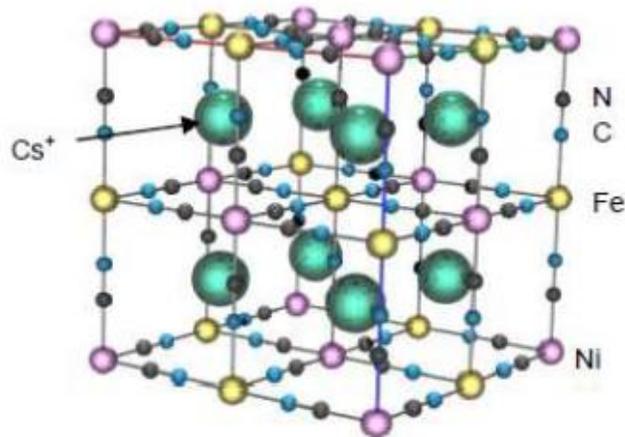
Les principaux avantages des ferrocyanures sont leur grande sélectivité vis-à-vis du césium, même en milieu fortement chargé. Leurs principaux inconvénients sont leur inefficacité en présence de potassium et d'ammonium [16] ainsi que leurs coût.

Dans les procédés de traitement des effluents actifs de type STE2 et STE3, le précipité préformé est obtenu par réaction entre de l'hexacyanoferrate (II) de potassium  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  et du sulfate de nickel hydraté  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  selon l'équation suivante ;



Les deux réactifs sont introduits dans un rapport molaire  $Ni/Fe(CN)_6$  égal à 1,22. La formule du précipité PPFéNi a ainsi été estimée à  $K_{1,96}Ni_{1,22}Fe(CN)_6$  [17].

Comme l'illustre la Figure I.1, le PPFéNi est composé d'atome de Fe et Ni entourés par six groupes cyanures CN disposés selon un octaèdre. Des liaisons Fe-CN-Ni-NC-Fe relient les octaèdres entre eux formant ainsi une maille cubiques à faces centrées [18], [19]. La dimension moyenne de la maille est de 10,2Å. Pour assurer l'électroneutralité du composé, les sites interstitiels sont occupés par des cations potassium ( $K^+$ ). Lors de l'ajout du PPFéNi dans l'effluent, les ions césium ( $Cs^+$ ) vont s'échanger avec les ions potassium ( $K^+$ ) de la structure. Les composés ferrocyanures présentent de bonnes sélectivités vis-à-vis des alcalins selon l'ordre suivant ;  $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ . Cet ordre de sélectivité correspond à des valeurs décroissantes de rayons ioniques et des valeurs croissantes de solubilité des complexes formés avec les ferrocyanures [20], [21].



**Figure I.4 : Représentation schématique de la répartition des cations dans une maille élémentaire d'hexacyanoferrate(II) de nickel en présence de césium [8].**

### I.3.3.2 Influence de l'environnement sur les propriétés de sorption du PPFéNi

Les propriétés de sorption du PPFéNi peuvent être fortement modifiées par les conditions opératoires. Ainsi, la température, le pH, la concentration en réactif et plus particulièrement la proportion Ni/Fe, ou encore les conditions de mélanges ont un

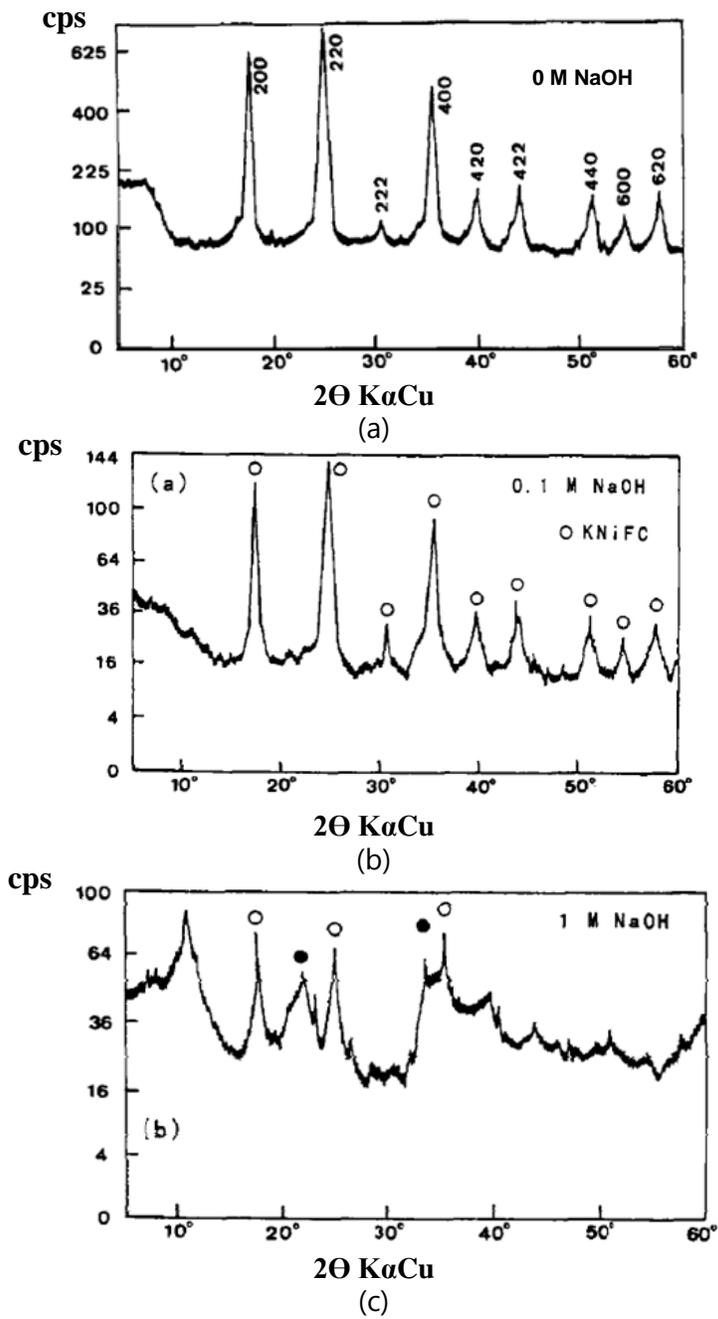
impact sur la composition chimique du PPF<sub>FeNi</sub> [16], [18], [20]. Le paramètre Ni/Fe est un des paramètres les plus importants car il conditionne les propriétés de sorption du césium, mais également la taille des précipités. Le rapport optimal Ni/Fe se situe entre 1 et 1,5 [20]. Dans cette gamme de proportion, l'efficacité de sorption est maximale.

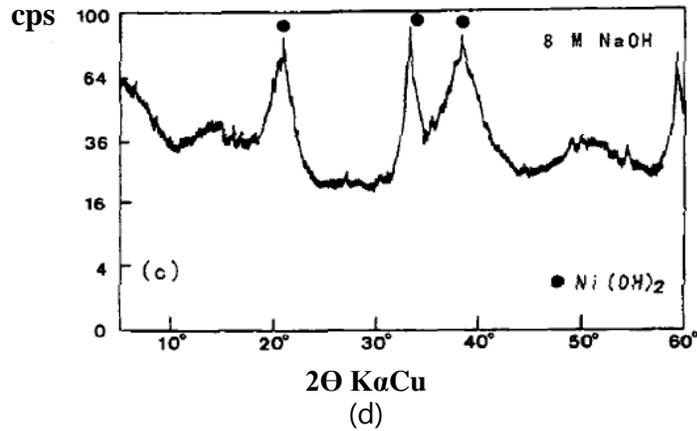
Il existe une littérature importante sur la capacité de sorption de divers ferrocyanures [22]–[24] mais avec peu d'information sur leur stabilité en fonction de la température et du pH des solutions.

D'après la Figure I.3, au cours du procédé de coprécipitation, l'introduction du PPF<sub>FeNi</sub> se fait à un pH compris entre 8 et 9. Cette étape est suivie par l'ajout de sulfure de sodium Na<sub>2</sub>S qui fait augmenter le pH de façon significative entre 10,4 et 11,7. Par conséquent, la stabilité du sorbant dans cet environnement est une donnée importante et il existe peu d'information dans la littérature sur ce sujet. Dans leur revue bibliographique, Pekarek et Vesely [25] signalent qu'une hydrolyse progressive des ferrocyanures a été observée en milieu alcalin sans plus de précision. Selon Lee et Streat [26], tous les cyanoferrates sont dissouts dans les solutions fortement alcalines. Toutefois, cette affirmation n'est pas étayée par une étude dédiée ou des références bibliographiques. Loos-Neskovic et coll. [27] ont quant à eux montré que les hexacyanoferrates de nickel peuvent être utilisés pour décontaminer des solutions dans la gamme de pH compris entre 0 et 12.

Une étude plus complète sur la stabilité chimique et thermique d'un composé proche du PPF<sub>FeNi</sub>, l'hexacyanoferrate (II) de potassium-nickel noté KNiFC a été réalisée par Mimura et al. [19]. Le KNiFC est proche du PPF<sub>FeNi</sub>, mais s'en distingue par le ratio Ni/K. La formule de ce précipité est K<sub>0,87</sub>Ni<sub>1,57</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Ce précipité se présente sous la forme d'agrégats de très petits cristaux. Seuls les cristaux de tailles inférieures à 0,15 mm ont été sélectionnés dans l'étude afin d'évaluer sa stabilité chimique. Une étude sur la stabilité en condition acide et basique a été effectuée en exposant ce composé à des solutions de HCl, HNO<sub>3</sub> (acides) ou NaOH (base) dans différentes gammes de concentration allant de 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-8</sup> M et durant 24 heures. L'évolution de la structure du KNiFC a été étudiée par diffraction des rayons X (Figure I.5). L'observation faite sur ces diffractogrammes permet d'observer l'influence de la concentration en base (soude) sur la structure du composé. Ainsi, pour des concentrations en soude (NaOH) de l'ordre de 0,1 M, soit un pH égal à 13 (Figure I.5), la structure du KNiFC demeure a priori inchangée. Lorsque la concentration en soude atteint les 1 M et plus, soit un pH autour de 14 (Figure I.5 (c) et Figure I.5 (d)), l'intensité des pics caractéristiques du KNiFC décroît

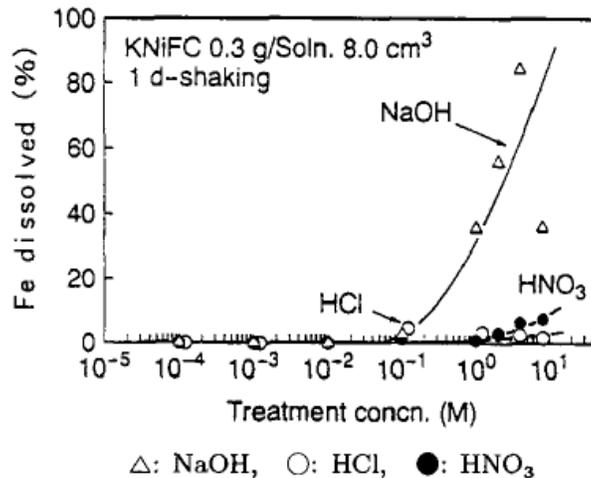
significativement. De plus, une phase secondaire, l'hydroxyde de nickel, est observée, traduisant ainsi la décomposition du KNiFC dans les solutions dites hyper-alcalines.





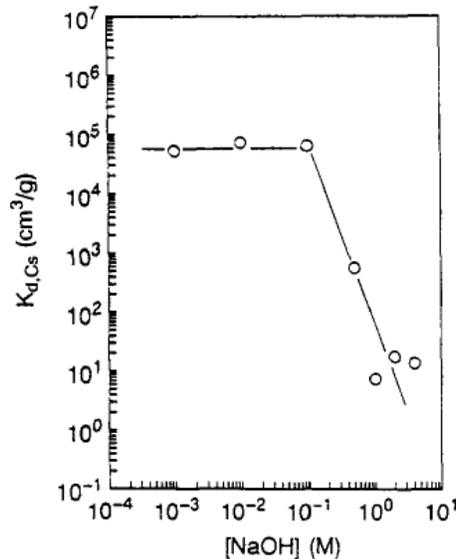
**Figure I.5 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X d'un hexacyanoferrate(II) de potassium-nickel ( $K_{0,87}Ni_{1,57}Fe(CN)_6$ ) après mise en suspension dans différentes solution de NaOH ; (a) 0 M NaOH, (b) 0,1 M NaOH, (c) 1 M NaOH et (d) 8 M NaOH [19].**

Dans cette étude, le fer relâché à la suite de la dissolution du composé KNiFC a été quantifié en fonction de la concentration en NaOH (Figure I.6). Pour des concentrations en NaOH inférieures à 0,1 M (pH < 13), la teneur maximale en fer solubilisé est de l'ordre de 2 %. Lorsque les concentrations en NaOH des solutions augmentent ( $[NaOH] > 1$  M), le pourcentage de dissolution augmente fortement. La teneur en fer dissout est alors supérieure à 80%. A l'inverse, d'après cette étude (Figure I.6), on constate que l'augmentation de la concentration en acide (HCl ou  $HNO_3$ ) n'entraîne pas une forte dissolution en fer. En effet, lorsque l'acide chlorhydrique (HCl) est à sa concentration maximale, soit environ 1 M, la teneur en fer dissout est d'environ 1%. Pour l'acide nitrique ( $HNO_3$ ), la teneur en fer est plus élevée et atteint environ 10%. Ainsi l'emploi d' $HNO_3$  provoque une légère décomposition du sorbant.



**Figure I.6 : Pourcentage en fer solubilisé à partir du composé KNiFC, après mise en suspension dans des solutions de NaOH, d'HCl et de  $HNO_3$  à différentes concentrations [19].**

Enfin, l'effet de la concentration en NaOH sur la rétention du césium a été étudiée (Figure I.7). La valeur du coefficient de partage du césium, noté  $K_{d,Cs}^{(4)}$  reste sensiblement constante (autour de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ ) pour des concentrations en soude inférieures ou égales à 0,1 M. Au-delà de cette valeur, le  $K_{d,Cs}$  diminue très fortement indiquant ainsi la destruction possible de l'échangeur.



**Figure I.7 : Mesure du coefficient de partage du césium ( $K_{d,Cs}$ ) sur un composé KNiFC en fonction de la concentration en NaOH [19].**

Les informations sur la stabilité du composé PPFenNi en milieu cimentaire restent donc très pauvres et difficiles d'accès. Il n'est par conséquent pas possible de statuer sur le domaine de stabilité chimique du sorbant. C'est la raison pour laquelle **une étude plus détaillée de la stabilité du PPFenNi notamment en fonction du pH sera réalisée dans le chapitre III afin de vérifier la compatibilité avec les matrices cimentaires développées pour la cimentation des effluents liquides.**

<sup>(4)</sup> Coefficient de partage ( $K_d$ ) caractérise le rapport entre la concentration en substance polluante ( $C_s$ ) adsorbée au biosorbant (ppFeNi), et la concentration en substance polluante dissoute dans la solution.

$$K_{d,Cs} = [Cs^+]_{ppFeNi} / [Cs^+]_{sol}$$

## I.4 Solutions potentielles à l'enrobage de déchets nucléaires de type effluents liquides

Plusieurs solutions sont a priori susceptibles de répondre complètement ou en partie à la problématique d'enrobage des déchets radioactifs de types effluents liquides avec deux stratégies que sont le bituminage ou la cimentation. Le Tableau I.6 en fait le récapitulatif, regroupant les inconvénients et les avantages de chacun d'entre eux.

Matrices	Elaboration	Phases principales	pH	Divers
Bitume	Matériau naturel ou issus de la distillation du pétrole brut.	Chaînes carbonées	-	Avantages et inconvénient recensés dans Tableau I.2
Ciment « bas-pH » (Low-pH cement)	Clinkerisation	$C_3S$ , $C_2S$ , $C_3A$ , $C_4AF$ , $SiO_2-\alpha$ , Quartz, Mullite <sup>(5)</sup>	$\leq 11$	Substitution de Portland ( $\geq 40\%$ massique) par de la fumée de silice ou de la cendre volante. Consommation de l'eau (fumée de silice) Limite l'échauffement lors de l'hydratation en choisissant un liant riche en $C_2S$ et pauvre en aluminat ( $C_3A$ , ...)
CSAC (Calcium SulfoAluminate Cement)	Clinkerisation	$C_4A_3\bar{S}$ , $C_2S$ , $C\bar{S}/C\bar{S}H_2$	10,5 – 12,5	<b>CSAC pur :</b> Formation des phases AFm et $AH_3$
				<b>CSAC composé :</b> Dégagement de chaleur. Formation des phases AFt, AFm, $AH_3$ et autres
CAC (Calcium Aluminate Cement)	Fusion ou frittage	$CA$ , $CA_2$ , $A_\alpha$	12,2 – 12,4	<b>CAC pur :</b> Fort dégagement de chaleur Phénomène de conversion des hydrates = forte libération d'eau
				<b>CAC composé :</b> Formation des phases AFt et $AH_3$ Diminution du dégagement de chaleur Réduction du phénomène de conversion

**Tableau I.6 : Récapitulatif des liants hydrauliques envisagés pour l'enrobage des effluents liquides (d'après [28]).**

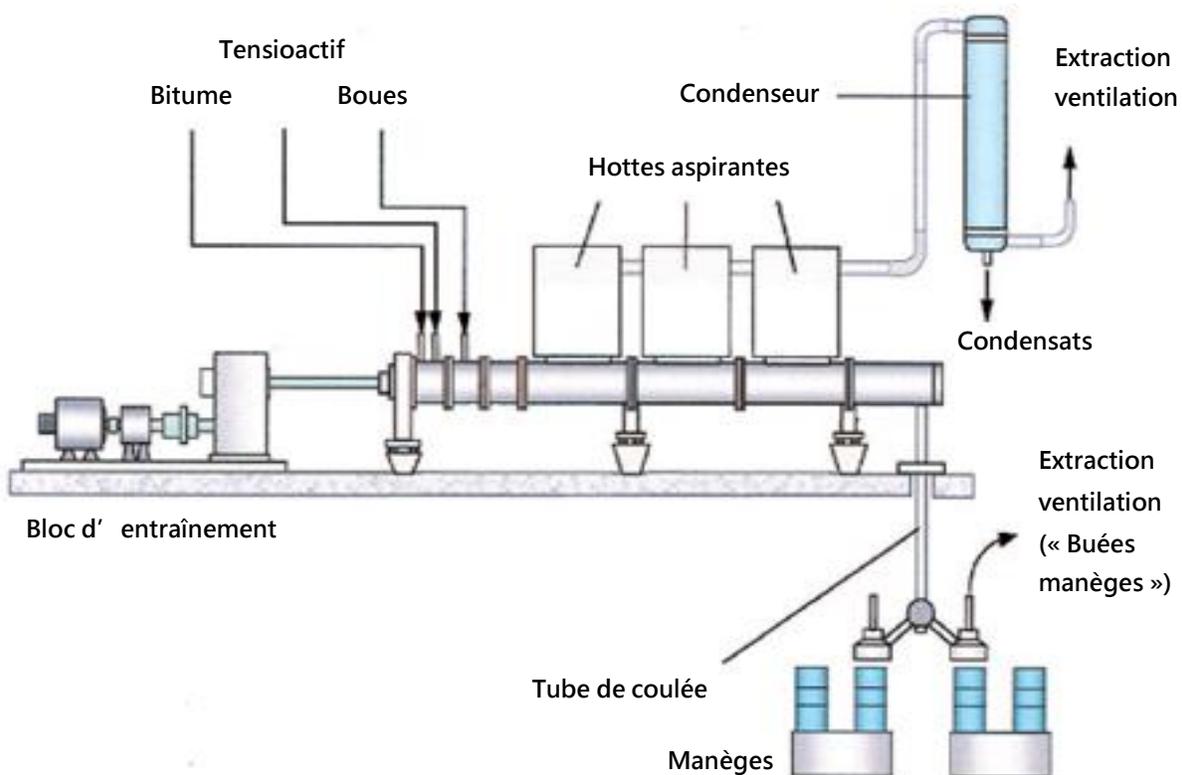
<sup>(5)</sup> Mullite est un silicate d'aluminium ( $3Al_2O_3, 2SiO_2$ ). En notation cimentaire :  $A_3S_2$ .

### I.4.1 Bituminage

De par son fort pouvoir agglomérant, sa grande inertie chimique, son imperméabilité, sa faible solubilité dans l'eau, sa faible température de mise en œuvre, son coût modéré et enfin sa grande disponibilité, le bitume a été souvent choisi comme matrice d'enrobage des effluents liquides de faible et moyenne activités issues de l'industrie nucléaire française.

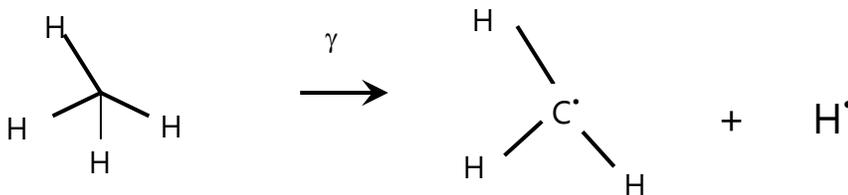
Le procédé d'enrobage des matières radioactives dans une matrice bitume a été développé à la fin des années 1960 par Cogema (actuellement AREVA N.C) dans l'usine STEL (Station de Traitement des Effluents Liquides) de Marcoule mais également dans les usines de retraitement de La Hague, STE2 et STE3 [29].

Le principe d'enrobage consiste à extruder à chaud les déchets radioactifs, sous forme de boue liquide, avec du bitume. La mise en œuvre de ce procédé s'effectue à l'aide d'une extrudeuse. Le mélange obtenu est ensuite déshydraté en ligne puis coulé dans des fûts en acier d'une capacité de 220 litres (Figure I.8).



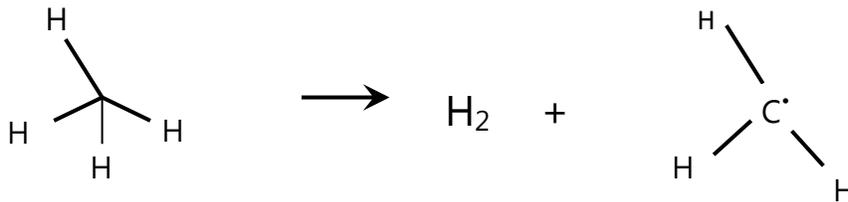
**Figure I.8 : Schéma du procédé industrielisé d'enrobage par le bitume dans une extrudeuse (inspiré de [30]).**

Le bitume étant constitué de composés organiques, il est sensible à l'auto-irradiation. Comme de nombreux matériaux organiques, il a pour particularité de se dégrader sous un rayonnement ionisant (rayons  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ ). Il est ainsi qualifié de matériau radiolysable. La radiolyse est la rupture homolytique ou hétérolytique de liaisons chimiques d'une molécule sous l'effet de rayonnement ionisant. Ce phénomène entraîne la formation d'espèces radicalaires ou chargées, pouvant réagir par la suite entre elles ou avec d'autres molécules environnantes. La réaction entre deux radicaux est appelée recombinaison. Dans le cas du bitume, les radicaux générés sont principalement des  $H^\bullet$ . Ces radicaux sont issus de la coupure d'une liaison C-H (Figure I.9) [29].



**Figure I.9 : Génération de radicaux libres ( $H^\bullet$ ) sous l'effet de l'irradiation (d'après [29]).**

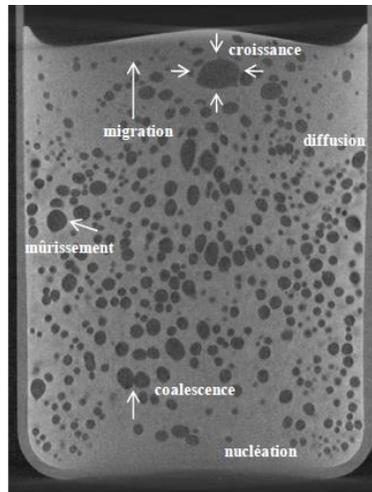
Le radical H ainsi formé est très réactif. Il va pouvoir réagir avec un atome d'hydrogène présent sur un groupement voisin, créant alors un nouveau radical et produisant du dihydrogène gazeux (Figure I.10).



**Figure I.10 : Réaction du radical  $H^\bullet$  avec un atome d'hydrogène. Création d'un nouveau radical et production d'une molécule d' $H_2$  (d'après [29]).**

D'autres substances gazeuses peuvent également être formées telles que le méthane, de l'éthylène ( $C_2H_4$ ) ou encore du dioxyde de carbone (présent en surface).

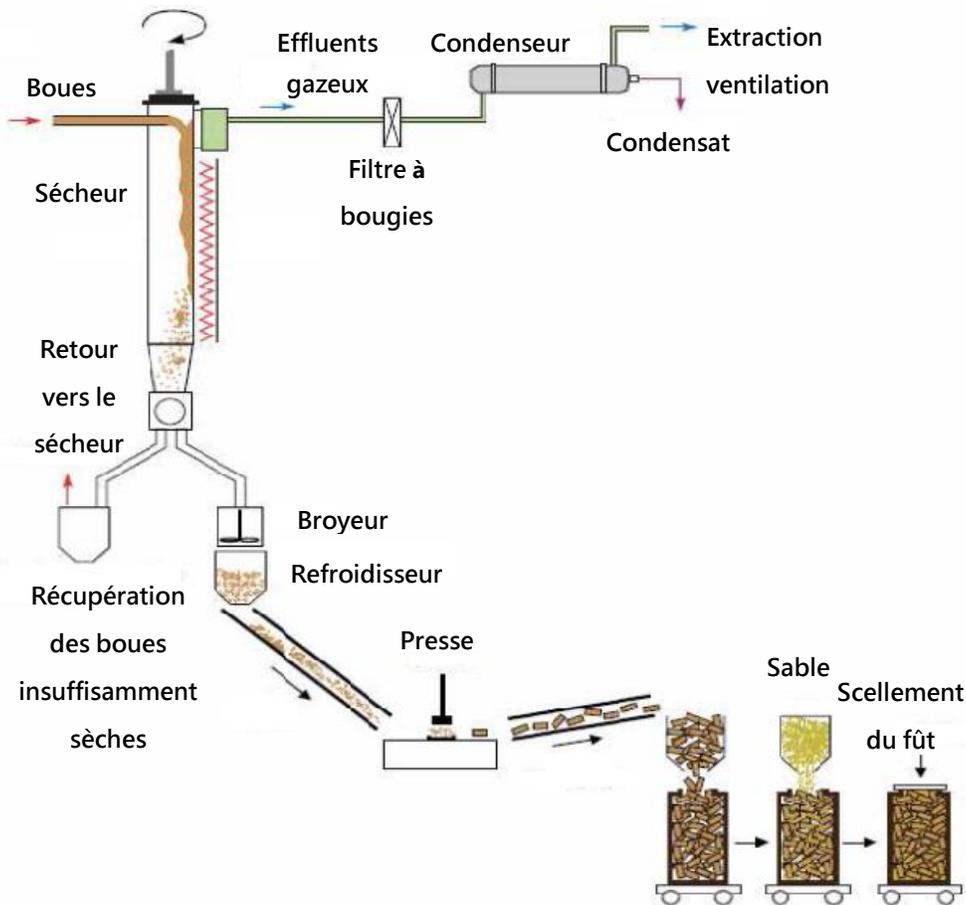
Les gaz générés par radiolyse vont tout d'abord se solubiliser dans la matrice jusqu'à saturation, soit environ 5% en volume. Au-delà, l'hydrogène (principal gaz généré lors de la radiolyse du bitume) forme des bulles de gaz par nucléation. Les matrices « bitumes » étant imperméables, les gaz produits ne peuvent être complètement évacués. Des phénomènes de croissance des bulles, notamment par coalescence vont se produire dans les fûts, entraînant leurs gonflement (Figure I.11).



**Figure I.11 : Observation d'un gonflement radiolytique d'un enrobés de bitume. Image obtenue par Microtomographie X sur un échantillon d'enrobé bitume de type STE3 irradié à 1 MGy et 400 Gy/H) [29].**

D'autres inconvénients tels que le risque d'incendie lors de la fabrication des colis ou encore l'altération des bitumes par l'eau (dissolution locale des sels présents à l'intérieur des enrobés bitumineux), limitent l'emploi de ces matrices dans l'enrobage des effluents liquides actifs [30]. L'arrêt du procédé de bituminage a entraîné la mise en place d'une solution alternative. Celle-ci consiste au séchage des boues suivi par un compactage du résidu solide obtenu sous forme de pastilles. Celles-ci sont ensuite conditionnées dans des fûts cylindriques d'environ 250 l remplis de sable (Figure I.12). L'ensemble des colis obtenus est stocké sur place dans l'attente de la mise en place d'une filière de gestion à long terme de ces déchets classés en catégorie MA-VL<sup>(6)</sup>. Les gaz de séchage des boues sont traités avant rejet. De même, les condensats issus de ce traitement sont rejetés en mer pour l'ensemble des boues à traiter [31].

<sup>(6)</sup> Pour les déchets radioactifs HA et MA-VL, la loi de 2007 relative à la gestion des déchets radioactifs retient comme filière de stockage l'enfouissement en couche géologique profonde. Ce centre de stockage est actuellement en court de réalisation et d'étude. L'ouverture du centre est prévue à l'horizon 2025.

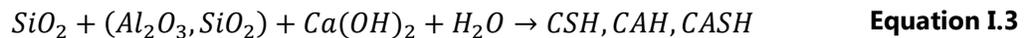


**Figure I.12 : Principe de traitement et de conditionnement des boues de type STE2 - STE3 (inspiré de [31]).**

#### I.4.2 Cimentation

Une des solutions alternatives proposée pour le conditionnement des effluents liquides est la cimentation [30]. Comme vu précédemment, le procédé de cimentation des déchets radioactifs utilise généralement des liants hydrauliques à base de ciment Portland pur ou composé dont font partie les liants dits « bas-pH ». Ces liants ont principalement été développés comme solution pour le scellement des alvéoles du complexe de stockage des déchets nucléaires en site profond [32], [33]. Les liants bas-pH, également désignés comme liants à faible alcalinité, possèdent une solution interstitielle dont le pH est inférieur ou égal à 11 [34]. Ils sont conçus à partir de ciment Portland (CEM I) en grande partie substitué ( $\geq 40\%$  massique) par de la fumée de silice, des cendres volantes pauvres en CaO et/ou du laitier [35]–[37]. Ces différents mélanges ont plusieurs effets :

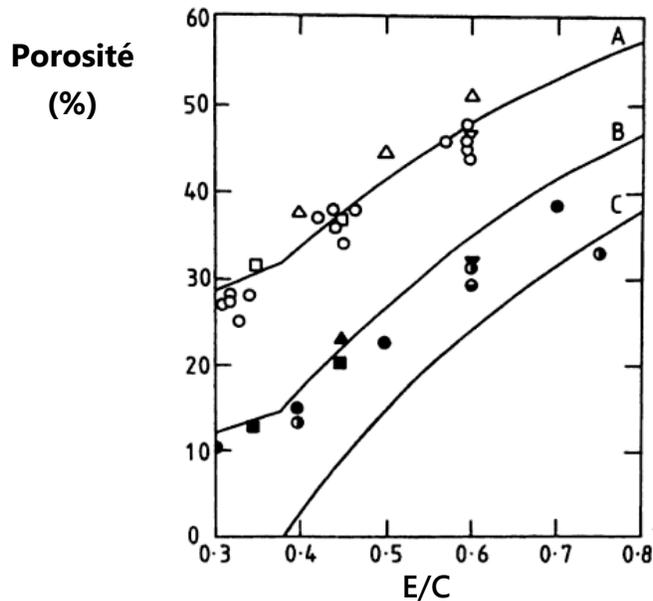
▪ Consommation de la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), hydrate principal formé lors de l'hydratation des ciments Portland. La portlandite est l'hydrate responsable du fort pH des solutions interstitielles des ciments Portland. Lorsque de la fumée de silice (ou autres additions pouzzolaniques) est ajouté au ciment Portland, une réaction pouzzolanique s'effectue lors de l'hydratation du mélange, produisant alors des hydrosilicates de calcium (C-S-H) (Equation I.3). Ces nouveaux hydrates formés vont venir tamponner le pH de la solution interstitielle [34]. Il est intéressant de noter que l'emploi de fumée de silice dans les liant bas pH entraîne un accroissement de la demande en eau [32].



▪ Diminution du ratio  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (C/S) des C-S-H [34] afin de diminuer le pH des solutions interstitielles [32], [38].

▪ Limitation du dosage en ciment (taux de substitution du ciment Portland le plus élevé), mais également choix d'un liant riche en  $\text{C}_2\text{S}$  et pauvre en aluminat de calcium afin de réduire l'échauffement lors de l'hydratation du liant [32].

Toutefois, pour des raisons d'incompatibilité entre la chimie du déchet et celle du ciment, mais également physique (très forte teneur en eau du déchet), cette solution n'est pas toujours adaptée. La problématique de la teneur en eau est illustrée par la Figure I.13. Dans le cas des ciments classiques tels que les ciments Portland, la teneur en eau ajoutée au ciment anhydre doit être limitée. En effet, un excès d'eau ne réagissant pas directement avec les composés anhydres du ciment pour former des hydrates va provoquer une augmentation de la porosité (Figure I.13), détériorant ainsi les propriétés mécaniques du ciment. De plus, l'augmentation de cette porosité favorise la pénétration d'agents extérieurs pouvant conduire à la dégradation de la durabilité des systèmes. A titre d'exemple pour un CEM I, le rapport eau/ciment (E/C) permettant d'optimiser l'hydratation (réaction complète de l'eau avec les anhydres) sans création de porosité supplémentaire est estimé à 0,38. Par conséquent, la cimentation d'un déchet de type boue contenant une grande quantité d'eau ne sera possible qu'après traitement préliminaire du déchet afin de réduire la teneur en eau, ou à l'aide de matrices cimentaires compatibles.



**Figure I.13 : Relation entre la porosité (pourcentage volumique) et le rapport eau/ciment (E/C) pour des pâtes ciments Portland à long terme. Les résultats expérimentaux (tracés sous forme de points) ont été obtenus après 8 mois de cure et les courbes calculées (tracés en trait continu) correspondent à des ciments ayant subi une cure de 18 mois [39].**

Ainsi, des études ont révélé l'intérêt des ciments alumineux couplés à une source de sulfate de calcium pour la cimentation des effluents liquides [5]. Les ciments dits alumineux sont les ciments d'aluminates de calcium (CAC) et les ciments sulfoaluminate de calcium (CSAC). Le potentiel des systèmes à base de ciments CACs – sulfate de calcium et CSACs - sulfate de calcium, appelés systèmes ettringitiques, pour le conditionnement des déchets liquides résulte de nombreux facteurs comme par exemple :

- La possibilité de former les phases AFt, tel que l'ettringite et/ou AFm, le monosulfoaluminate de calcium ainsi que la phase AH<sub>3</sub> (hydroxyde d'aluminium) utilisée pour le piégeage chimique d'éléments néfastes présents dans les déchets [5].
- La demande chimique en eau importante pour la formation de ces hydrates (ex : 32 molécules d'eau dans la structure de l'ettringite).
- La diminution du pH des solutions porales (ex : autour de 11-12 pour les ciments alumineux et autour de 13 pour les ciments Portland) [5], [40].

Les CSACs peuvent avoir une composition très variable, mais tous contiennent de la ye'elinite (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄) et de la bélite (C<sub>2</sub>S) [5], [41], [42]. Les ciments sulfo-alumineux sont produits par la cuisson d'un mélange de calcaire, de gypse et de bauxite dans des fours

rotatifs, comme pour les ciments Portland mais à de plus basse températures (1200 – 1300°C). Le clinker est broyé avec une grande quantité de sulfate de calcium (15 - 25% massique) [43].

Dans le cas des CACs, l'anhydre majoritaire est l'aluminate monocalcique (CA). Les CACs sont obtenus par frittage ou fusion de bauxite et de calcaire (Tableau I.6). Sans ajout de sulfates de calcium, ils forment des hydrates du type  $CAH_{10}$ ,  $C_2AH_8$  et  $C_3AH_6$  s'accompagnant de phénomènes de conversion pouvant conduire à la formation de porosité. L'ajout de sulfate de calcium en quantité importante permet l'obtention de systèmes de type ettringitiques.

Dans cette étude, il a été choisi de se concentrer sur l'intérêt des ciments de type CAC + sulfate de calcium, d'autres études étant menées par ailleurs sur les systèmes de type CSACs.

## II. Les liants ettringitiques à base de ciments alumineux

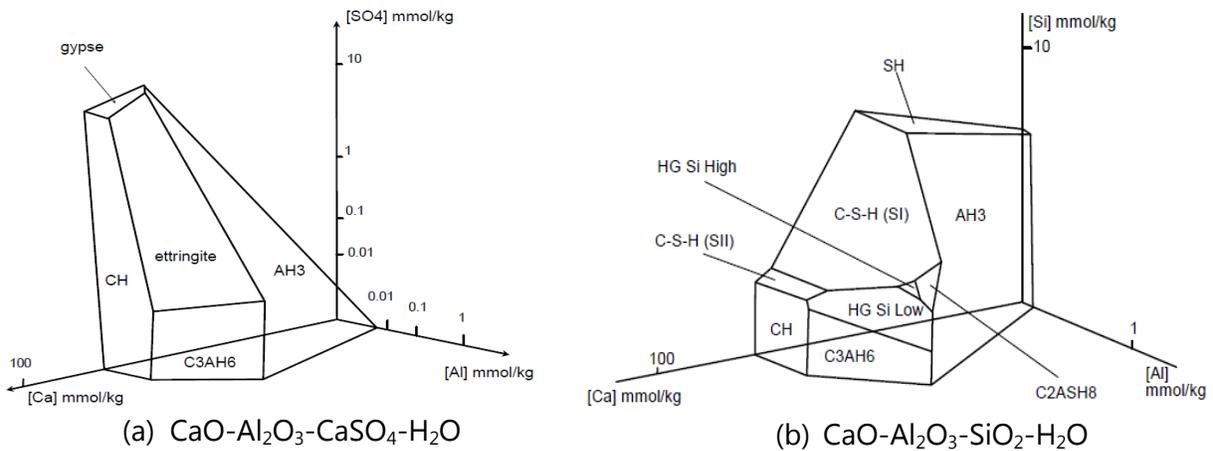
### II.1 Domaines d'application

Le domaine d'application de ces systèmes est très étendu. Ils peuvent être employés dans la construction par temps froid, pour de la réparation urgente, pour de la préfabrication, ou encore comme mortiers et chapes autonivelantes [37], [38], [51], [42], [43]–[48].

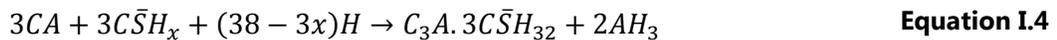
On retrouve notamment l'étude de systèmes ternaires à base de CAC– $C\bar{S}H_x$ –OPC utilisés pour la fabrication de mortier de réparation rapide ou à fixation rapide, mais également pour colle de carrelage [45], [52], [53]. Ces systèmes ternaires possèdent des propriétés spécifiques telles qu'un durcissement rapide et une compensation du retrait. On retrouve également les liants ettringitiques dans des applications plus spécifiques telles que le stockage d'énergie [54], [55], la fabrication de mousse isolante [56] ou encore la solidification de déchets liquides [5]. Comme nous avons pu le voir précédemment, l'un des intérêts des systèmes ettringitiques pour la solidification de déchets liquides résulte dans leurs capacités à former une grande quantité d'hydrates forts consommateurs d'eau telle que l'ettringite.

## II.2 Réactions mises en jeu

L'hydratation des mélanges CAC-sulfate peut être décrite à partir des systèmes  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  (pour les systèmes à base de CAC et de sulfate de calcium) et des systèmes  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (pour les systèmes précédents avec présence d'additions contenant du Si). Damidot et al. [57] ont déterminé les assemblages de phases thermodynamiquement stables en fonction des teneurs en Ca, Al, Si et S. (Figure I.14). Les systèmes contenant une forte teneur en Al (CAC et CSAC) et en  $\text{SO}_4$  (sulfate de calcium) formeront ainsi préférentiellement des phases de types hydroxyde d'aluminium ( $\text{AH}_3$ ) et ettringite, dont la formation peut être schématisée par l'Equation I.4.



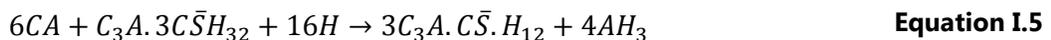
**Figure I.14 : Diagrammes des phases stables du système (a)  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  et (b)  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  à 25°C. Les axes sont gradués en racine 5ème de la concentration [57].**



Avec  $x = 0$  pour l'anhydrite,  $x = 0,5$  pour l'hémihydrate et  $x = 2$  pour le gypse.

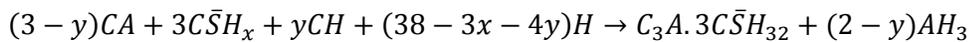
En présence d'une source de Silicium, d'autres phases types C-S-H ou encore  $\text{C}_2\text{A}_5\text{H}_8$  (strätlingite), pourront potentiellement se former.

Lorsque la quantité de sulfate est insuffisante dans les systèmes  $\text{CAC-C}\bar{\text{S}}\text{H}_x$ , il y a consommation de l'ettringite initialement formée et apparition d'une nouvelle phase, le monosulfoaluminate de calcium (Equation I.5).



Afin d'augmenter la quantité d'ettringite, au détriment de la quantité d'hydroxyde d'aluminium, de la chaux peut être ajoutée aux systèmes (Equation I.6) [58]. Toutefois ces

additions sont connues pour entraîner la formation de cristaux d'ettringite pouvant développer un caractère expansif important [45], [58].



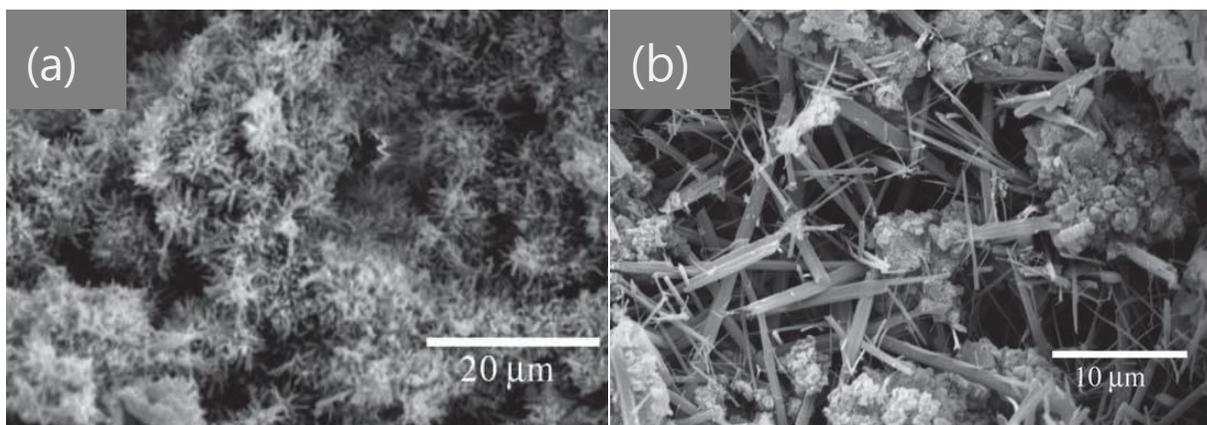
$$0 \leq y \leq 2$$

**Equation I.6**

$$X \in (0, 0,5 \text{ et } 2)$$

La vitesse de dissolution des différentes sources de sulfates de calcium influence la morphologie et la distribution spatiale des hydrates formés. Pour illustrer ce phénomène, deux cas se distinguent [52], [53] (Figure I.15) :

- Mélange CAC - « CaSO<sub>4</sub> rapide » (gypse et/ hémihydrate) : dans ce cas, le sulfate de calcium est plus soluble que l'aluminate monocalcique (élément majoritaire des CACs). Par conséquent, la solution est riche en ions Ca<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et pauvre en ions Al<sup>3+</sup>. Ces conditions entraînent la formation de petits cristaux larges d'ettringite à la surface des grains de CAC (Figure I.15 (a)).
- Mélange CAC - « CaSO<sub>4</sub> lent » (anhydrite) : dans ce cas, le sulfate de calcium se dissout plus lentement que l'aluminate monocalcique. La solution devient alors pauvre en ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Cela conduit à la croissance de longues et fines aiguilles d'ettringite [52] (Figure I.15 (b)).



**Figure I.15 : Fractures observées par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une pâte de ciment composé d'un mélange CAC-hémihydrate-OPC (a) et d'un mélange CAC-anhydrite-OPC (b), après 5 à 6 h d'hydratation [52].**

## II.3 Caractéristiques des constituants anhydres

### II.3.1 Ciments alumineux (CAC)

Les ciments alumineux ont été développés et commercialisés au début du XX<sup>ème</sup> siècle, comme alternative au ciment Portland pour leur résistance aux sulfates [59]. Ils sont caractérisés par une forte augmentation de la résistance mécanique (notamment au jeune âge) et par de bonnes résistances à l'abrasion, par rapport aux ciments Portland. Toutefois des questions de coût notamment liées à l'utilisation de la matière première de type bauxite limitent l'utilisation de ces ciments [60].

#### II.3.1.1 Variétés de composition

D'un point de vue minéralogique, ces ciments sont également caractérisés par la présence d'une phase principale réactive, l'aluminate monocalcique (CA), mais également de la grossite (CA<sub>2</sub>) et/ou de la mayenite (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>) [61]. Les ciments riches en alumine peuvent contenir jusqu'à 40 % de CA<sub>2</sub>, mais également du CA<sub>6</sub> (Hibonite) et de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α (Corindon) (Tableau I.7). La composition chimique du clinker varie notamment en fonction de la qualité des matières premières. La teneur en alumine est comprise entre 38 % et 83 % (Tableau I.7). Contrairement aux ciments Portland, les CACs ne contiennent pas de silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S), mais la silice peut être présente en petite quantité notamment sous forme de silicate bicalcique (C<sub>2</sub>S) et/ou de gehlenite (C<sub>2</sub>AS) (Tableau I.8). Les noms commerciaux Fondu et SECAR sont les plus courants. La différence entre ces deux types de ciments est liée à la teneur en alumine dans le ciment ainsi qu'au processus de formation de leur clinker. Le ciment Fondu est fabriqué par fusion d'un mélange de bauxite (roche riche en alumine) et de calcaire à 1 450 – 1 600 °C dans des fours réverbères. Le SECAR quant à lui est fabriqué par frittage d'un mélange d'alumine et de calcaire (de haute pureté).

		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>
Portland		3 - 8	59 - 67	17 - 25	0,5 - 6	-
CAC	Fondu	38 - 42	37 - 40	3 - 5	14 - 18	-
	SECAR51	51 - 53	37 - 39	4 - 6	-	-
	SECAR71	70 - 72	27 - 29	-	-	-
	SECAR81	80 - 83	16 - 18	-	-	-

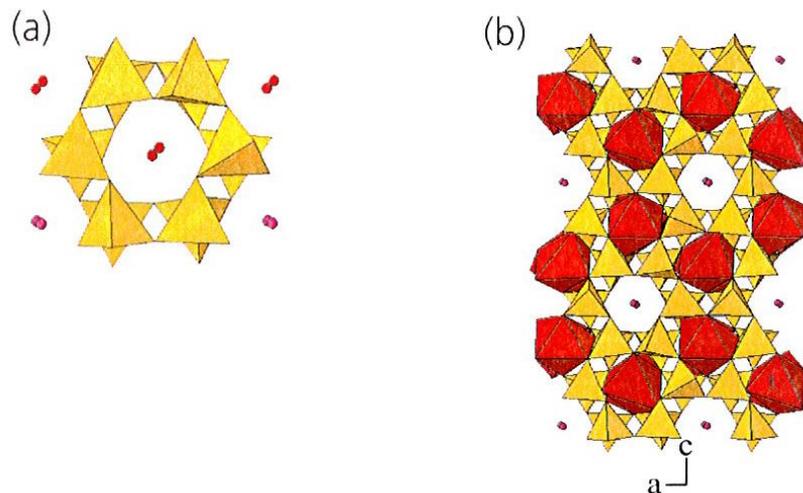
**Tableau I.7 : Comparatif des compositions (% massique) de ciment Portland et d'aluminate de calcium (CAC) (inspiré de [28]).**

		Phases principales	Phases secondaires
Portland		$C_3S$	$C_2S, C_3A, C_4AF, C\bar{S}H_2$
CAC	Fondu	CA	$C_{12}A_7, CA_2, C_2S, C_2AS, C_4AF$
	SECAR51 (Kerneos <sup>®</sup> )	CA	$C_2AS, C_{12}A_7, CT$
	SECAR71 (Kerneos <sup>®</sup> )	CA, $CA_2$	$C_{12}A_7, A\bar{\square}$
	SECAR81 (Kerneos <sup>®</sup> )	CA, $CA_2, Aa$	$C_{12}A_7$

**Tableau I.8 : Comparatif des phases principales et secondaires des ciments Portland et CAC (d'après [28]).**

### II.3.1.2 Caractéristiques cristallographiques

Comme cité précédemment, la principale phase réactive des CACs est l'aluminate monocalcique (CA). Celle-ci est composée d'une succession de tétraèdres d' $AlO_4^-$  liés entre eux par des atomes de calcium (Figure I.16) [62]. Les ions  $Al^{3+}$  présents dans les sites tétraédriques  $AlO_4^-$  peuvent être partiellement remplacés par des atomes de fer. La formule générale de cet anhydre principal a été donnée par Sorrentino [63]. Celle-ci est de la forme suivante :  $Ca_xAl_yFezSi_tO_{x+3/2(x+z)+2t}$ , avec ;  $4,4 < x < 4,8$  ;  $4,7 < y < 5$  ;  $0 < z < 1,3$  et  $0 < t < 0,1$ .

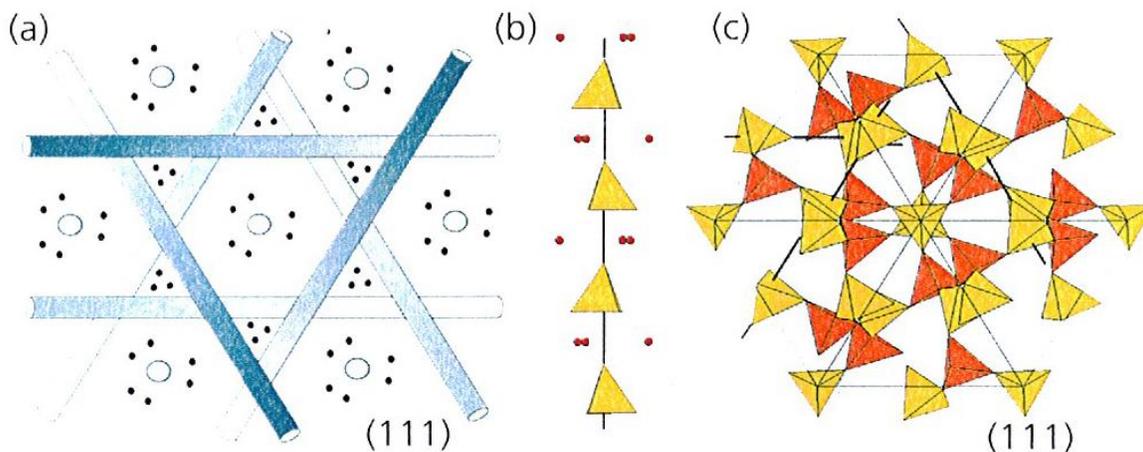


**Figure I.16 : (a) Structure cristalline de la phase CA. Feuilles de six chaînons de tétraèdre d' $AlO_4^-$  (en jaune). Les sphères rouges et roses sont des ions calcium placés entre deux feuilles. (b) Observation de la coordination octaédrique par l'oxygène des deux tiers des ions Ca [52].**

L'anhydre  $CA_2$  est également composé d'une succession de tétraèdres d' $AlO_4^-$  liés entre eux par des atomes de calcium [62]. Cette phase est très peu soluble dans des conditions ambiantes. Toutefois, la solubilité de cette phase augmente avec la température et semble être catalysé par la présence de la phase CA [64].

L'anhydre  $CA_6$  est présent essentiellement dans les ciments riches en alumine. Cet anhydre est peu soluble dans l'eau dans des conditions ambiantes. Il possède une structure cristalline plus complexe composé d'octaèdre d' $AlO_6$  liés entre eux par des atomes de calcium [62].

Le composé  $C_{12}A_7$  (Mayenite) doit être plus précisément écrit sous la forme  $C_{11}A_7Ca(OH)_2$ , où OH peut-être remplacé par du chlorure, du fluorure, du sulfure ou encore de l'oxygène. Cette phase se retrouve très fréquemment dans la composition des CACs. Celle-ci réagit très facilement avec l'eau [65]. La Figure I.17 présente la structure cristalline de la phase  $C_{12}A_7$ . Elle est formée par des tiges cubiques centrées sur le corps d'emballage avec des atomes de calcium dans des positions interstitielles (Figure I.17 (a)). Les tiges sont construites à partir de tétraèdres d' $AlO_4^-$  (en jaune) (Figure I.17 (b)). Les tiges sont reliées entre elles par des ions tétraèdres  $AlO_4^-$  non inclus dans les tiges (en orange) (Figure I.17 (c)).



**Figure I.17 : Structure cristalline de la phase  $C_{12}A_7$  : tige cubique centrée sur le corps d'emballage avec des atomes de calcium dans des positions interstitielles(a), tiges construites à partir de tétraèdres d' $AlO_4^-$  (en jaune) (b), tiges reliées entre elles par des ions tétraèdres  $AlO_4^-$  non inclus dans les tiges (en orange) (c) [52].**

Les phases  $C_2AS$  (gehlenite) et  $\beta-C_2S$  (larnite) sont également présentes dans les CACs à hauteur de 20% et 2% respectivement. D'autres silicates de calcium de type fibreux tels que la wollastonite ( $CaSiO_3$ ) sont présents dans les CACs à haute teneur en alumine [66]. Chacune de ses formes peut être stabilisée à température ambiante par l'incorporation d'ions étrangers. Jost et al. ont décrit la structure cristalline de la phase  $\beta$  [67].

La phase gehlenite ( $C_2AS$ ) peut-être très présente dans la composition des CACs mais également dans celle des laitiers. A température ambiante, elle est faiblement

hydraulique. Toutefois sous conditions hydrothermales, cette phase peut réagir pour former de la strätlingite, quelquefois appelée gehlenite hydratée (C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>).

Suite à la description des principaux anhydres du ciment d'aluminat de calcium, une description détaillée des mécanismes d'hydratation de ces ciments est présentée dans la partie suivante.

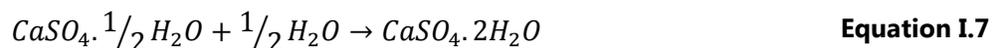
### II.3.2 Sulfates de calcium

Il existe trois formes de sulfate de calcium différentes pouvant être utilisées pour la réalisation des mélanges ettringitiques : le sulfate de calcium dihydraté ou gypse (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), l'hémihydrate (CaSO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O) et l'anhydrite (CaSO<sub>4</sub>).

#### Gypse :

Le sulfate de calcium dihydraté est connu sous le nom de gypse. Présent naturellement dans la croûte terrestre, il est possible de fabriquer de façon synthétique du sulfate de calcium dihydraté, par exemple à partir de la roche de phosphate de calcium traitée avec de l'acide sulfurique. Le sulfate de calcium est alors le produit précipité de cette réaction. On retrouve également une précipitation du sulfate de calcium dans le cas où le fluorure de calcium est traité avec de l'acide sulfurique.

Sa solubilité dans l'eau à 20°C est de l'ordre de 2 g/l. Le pH d'une solution de gypse à 50 g/l est neutre (pH 7). Ce minéral a pour particularité de retrouver sa formulation chimique de départ après réhydratation de sa forme calcinée (hémihydrate et anhydrite) (Equation I.7). Cette réaction est exothermique.



#### Hémihydrate :

L'hémihydrate est formé après chauffage du gypse (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O). Les techniques de fabrication influent sur la taille des grains et par conséquent, sur la réactivité et les propriétés de ce produit. Du fait de la diversité des procédés de fabrication, l'hémihydrate existe sous deux formes :

- α-hémihydrate est produit par le procédé d'autoclavage du gypse à 120 °C, en présence d'eau. Initialement, le gypse est dissout dans l'eau, puis la phase α-hémihydrate cristallise dans la solution. Cette technique permet d'obtenir de larges cristaux d'hémihydrate ayant une faible surface spécifique.

- $\beta$ -Hémihydrate est produit par chauffage du gypse à 140 °C dans un four ouvert et pendant un temps suffisamment long pour permettre le retrait d'eau en excès dans la structure. Ce procédé de fabrication permet l'obtention d'agrégats de petites tailles ayant une plus grande surface spécifique.

Du fait de sa simplicité, le procédé d'obtention de la forme  $\beta$  est principalement employé pour fabriquer des matériaux de construction. La forme  $\alpha$  est quant à elle utilisée pour les sculptures et les moulages médicaux. La pureté des hémihydrates dépend essentiellement de la qualité du gypse initialement utilisée. La teneur en impuretés ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,...) peut varier de 0 à 20 %. La transformation de gypse en  $\beta$ -hémihydrate peut prendre entre cinq minutes et deux heures, selon la nature de l'addition [52].

#### Anhydrite :

L'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) existe sous trois formes ; anhydrite soluble noté AIII, anhydrite insoluble noté AII et l'anhydrite haute température noté AI. L'anhydrite soluble AIII est formée par chauffage de l'hémihydrate à 140-200 °C. Cette forme n'est pas stable et se retransforme en hémihydrate lorsqu'elle est mise en contact avec l'air et l'humidité ambiante.

L'anhydrite naturelle est présente sous la forme AII. Elle peut également être produite par chauffage du gypse (dihydrate), d'hémihydrate ou d'AIII durant une heure à 900 °C.

L'anhydrite haute température AI est obtenue par chauffage à 1 180 °C de la forme AII. Cette forme se décompose en oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ , ou « chaux vive ») et en dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) pour des températures supérieures à 1 450 °C.

L'anhydrite naturelle contient des impuretés telles que du gypse et des argiles. Aucune réaction n'est possible entre l'anhydrite AII et l'eau (pour former du gypse), en l'absence d'agent accélérant [52].

#### Solubilités :

Les trois sources de sulfate de calcium possèdent des vitesses de dissolution différentes, comme représenté sur la Figure I.18. Ainsi, on distingue que l'hémihydrate est la source de sulfate de calcium la plus soluble à 25°C. A l'inverse, le gypse et l'anhydrite II (considéré comme insoluble) possède les vitesses de dissolution les plus faibles à température ambiante (25°C).

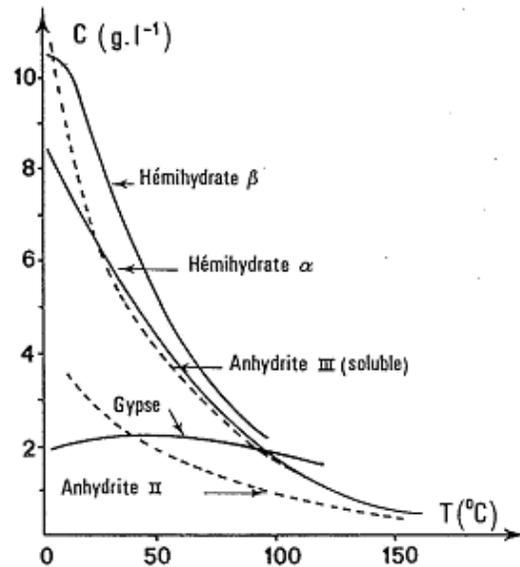
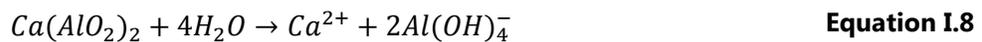


Figure I.18 : Solubilité des sulfates de calcium [68].

## II.4 Produits d'hydratation et domaine de stabilité

Lorsque le ciment alumineux seul est mis en contact avec l'eau, les aluminates de calcium et notamment la phase CA sont rapidement dissouts, entrainant une augmentation de la concentration en ions  $Ca^{2+}$  et  $Al(OH)_4^-$  dans la solution (Equation I.8). Lorsque la sursaturation des ions en solutions est atteinte par rapport à la précipitation des hydrates, les ions aluminiums et calcium se combinent et forment des hydrates de type  $CAH_{10}$ ,  $C_2AH_8$ ,  $C_3AH_6$  et  $AH_3$ .



D'un point de vue thermodynamique, les hydrates métastables  $CAH_{10}$  et  $C_2AH_8$  sont initialement formés pour des températures modérées puis se convertissent progressivement en  $C_3AH_6$  avec la formation d'une phase  $AH_3$  souvent mal cristallisée et un important relargage d'eau. En outre, la différence de densité entre les hydrates stables (plus denses) et les hydrates métastables entraîne également une augmentation de la porosité et par conséquent une diminution des propriétés mécaniques des ciments alumineux. Lorsque de la silice soluble est présente (fumée de silice, laitier), il peut se former de la strätlingite ( $C_2ASH_8$ ) [69]–[73], [74].

L'hydratation des CACs seuls ne permet pas la formation d'hydrates forts consommateurs d'eau tels que l'ettringite (AFt) ou le monosulfoaluminate de calcium

(AFm). Pour obtenir un liant dit « ettringitique », fort consommateur d'eau, il est donc nécessaire d'ajouter une source de sulfate de calcium dont les principaux produits d'hydratation sont décrits dans la suite. La différence de microstructure entre les systèmes contenant du CAC seul et un mélange CAC-Hémihydrate est illustrée dans les Figure I.19.

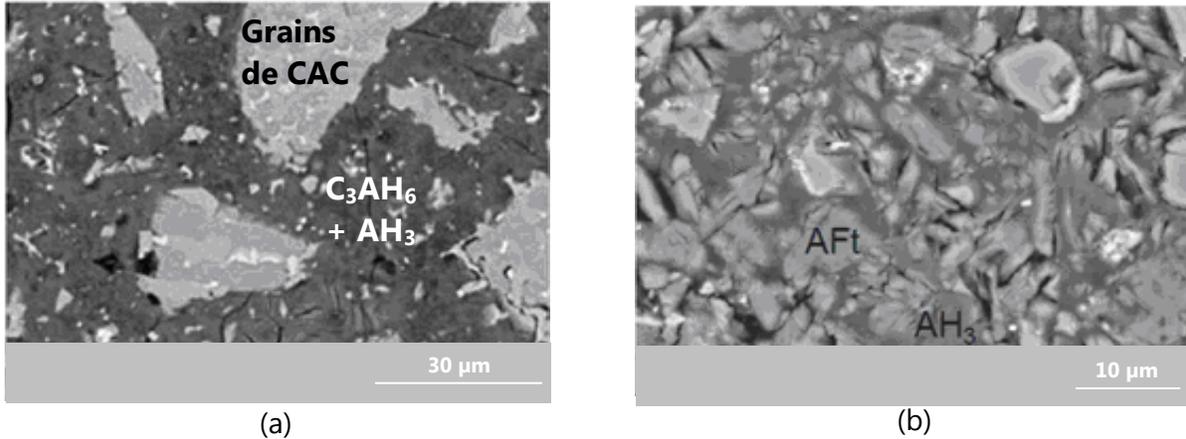
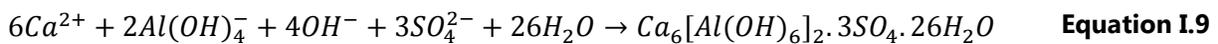


Figure I.19 : Systèmes composés ; CAC seul (a) [75] et mélange CAC-Hémihydrate (b) [45].

#### II.4.1 L'ettringite

La formule générale de l'ettringite est  $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 \cdot X_3 \cdot yH_2O$  où X représente une unité de formule d'un anion doublement chargé. L'ettringite  $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 \cdot 4H_2O$  ou en notation cimentaire  $C_3A \cdot 3\bar{C}\bar{S} \cdot H_{32}$  est une des plus phases les plus communes de la catégorie des phases AFt (Aluminate Ferrite trisubstitué). La formation de cette phase à partir des ions libérés par la dissolutions du CAC et du sulfate de calcium est détaillée dans l'équation suivante [76] :

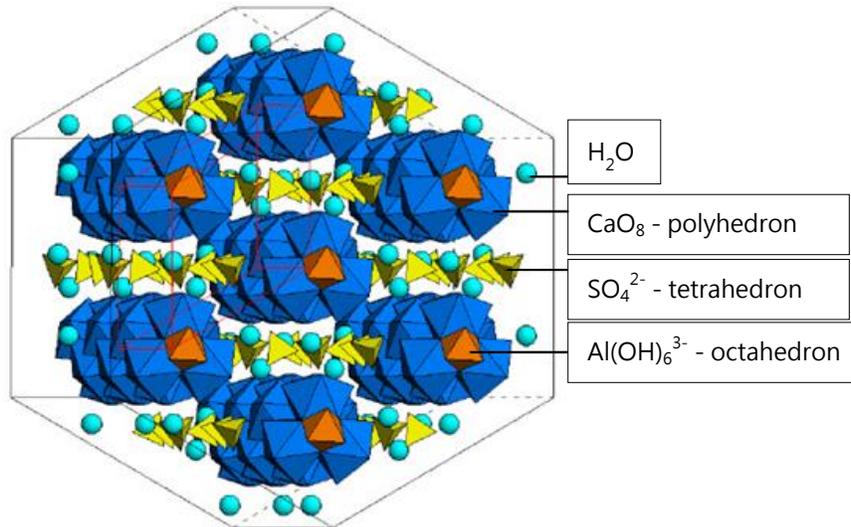


Le produit de solubilité de l'ettringite est faible,  $K_{ett} = 10^{-45,52}$ . La vitesse de nucléation ainsi que la croissance cristalline de cette phase dépendent de nombreux paramètres tels que le coefficient de sursaturation noté  $\beta$ . Celui-ci est relié à l'activité des ions ainsi qu'au produit de solubilité  $K_{ett}$  par la relation suivante ;

$$\beta = \frac{(a_{Ca^{2+}})^6 \times (a_{Al(OH)_4^-})^2 \times (a_{SO_4^{2-}})^3 \times (a_{OH^-})^4}{K_{ett}} \quad \text{Equation I.10}$$

La précipitation de la phase ettringite a lieu lorsque  $\beta > 1$ . L'Equation I.10 montre que la précipitation dépend essentiellement de la concentration en calcium de la solution ainsi que du pH. L'ettringite possède une structure cristallographique hexagonale. Le groupe

d'espace de cette phase est  $P6_3/mmc$  avec  $a = 11,26 \text{ \AA}$  et  $c = 21,48 \text{ \AA}$  [77]. Plus précisément, l'ettringite est composée d'un ensemble de quatre colonnes chargées positivement qui s'étendent selon l'axe (c), et entre lesquelles se trouvent les canaux (Figure I.20). Les anions  $\text{SO}_4^{2-}$  et les molécules d'eau sont présentes dans les canaux intermédiaires sous la composition suivante ;  $[(\text{SO}_4)_3.2\text{H}_2\text{O}]^{6-}$ .



**Figure I.20 : Structure cristalline de l'ettringite (inspiré de [78]).**

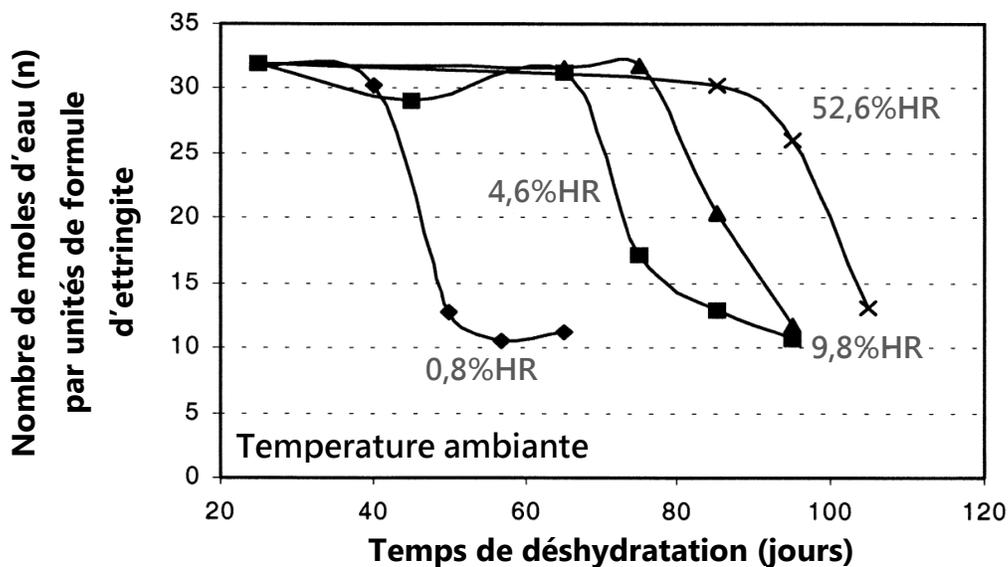
Chaque colonne, de formule empirique  $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6.12\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  est constituée de chaînes de polyèdres alternés : une d'aluminium et trois de calcium. L'atome de calcium est coordonné avec quatre molécules d'eau et quatre ions  $\text{OH}^-$ , en considérant que l'atome d'aluminium est lié à six groupements hydroxyle [79].

L'ettringite est connue pour admettre de nombreux sites de substitutions dans sa structure [5], [80]–[87]. Trois sites de substitution ont été mis en évidence : l'aluminium, le calcium et les canaux situés entre les colonnes (Tableau I.9). La taille limite des sites de substitutions a été déterminée par Gougar [80].

Sites de substitution	Taille des sites (Å)	Ions échangés
Sites $\text{Ca}^{2+}$	0,90 à 1,42	$\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$
Sites $\text{Al}^{3+}$	0,42 à 0,76	$\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Ni}^{3+}$ , $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Ti}^{3+}$ , $\text{Mn}^{3+}$ , $\text{Si}^{4+}$ , $\text{Ga}^{3+}$
Sites $\text{SO}_4^{2-}$	0,62 à 3,71	$\text{B}(\text{OH})_4^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{OH}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{IO}_3^-$ , $\text{MoO}_4^{2-}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{SeO}_3^{2-}$ , $\text{VO}_4^{3-}$ , $\text{I}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{HCOO}^-$

**Tableau I.9 : Les différentes substitutions ioniques possibles pour l'ettringite.**

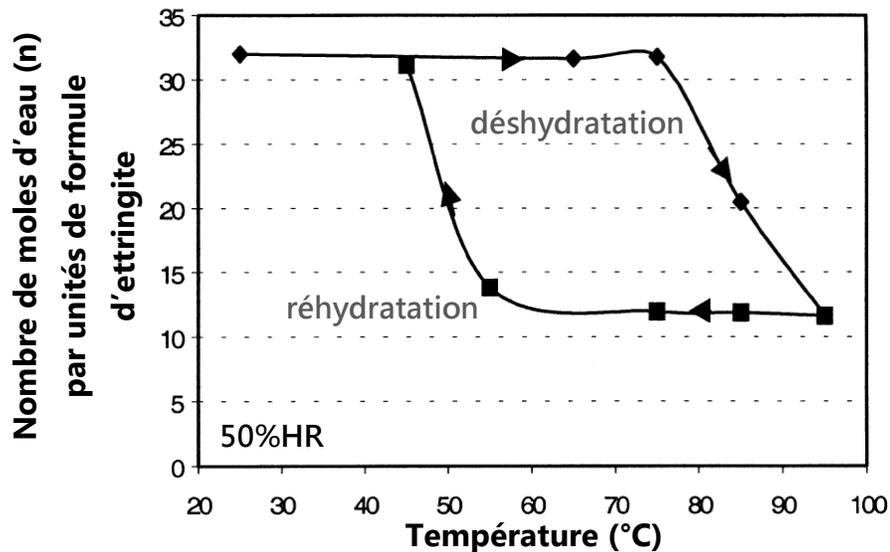
La stabilité de l'ettringite a fait l'objet de plusieurs études [88]–[93]. De ces différentes études, il en ressort l'importance des molécules d'eau. En effet, l'ettringite est sensible à la déshydratation. Ainsi, Zhou et Glasser [92], [93] ont étudié la décomposition de l'ettringite en fonction de la température et de la pression. Différents phénomènes de décomposition ont été décrits. Le premier phénomène correspond à la perte de l'eau dite zéolitique (eau de constitution présente dans les canaux). La teneur en eau diminue et passe de 32 H<sub>2</sub>O à 30 H<sub>2</sub>O par unité de formule d'ettringite. Par la suite, la perte d'eau s'effectue de façon progressive jusqu'à atteindre une teneur en eau de 11-13 H<sub>2</sub>O par unité de formule d'ettringite [93]. Ainsi comme indiqué sur la Figure I.21, l'ettringite perd jusqu'à 20 molécules d'eau à partir de 50 jours à 20°C et pour une humidité relative équivalente à 1%. Il est également intéressant de voir que lorsque l'on passe à 50 % d'humidité relative (HR), l'ettringite reste stable pendant 90 jours puis perd progressivement ses molécules d'eau jusqu'à atteindre 13 H<sub>2</sub>O. On passe alors de la phase ettringite (32 H<sub>2</sub>O) à la phase metaettringite (13-11 H<sub>2</sub>O). La perte des molécules d'eau entraîne une perte de la cristallinité. Toutefois, ces phénomènes de déshydratation sont réversibles et la cristallinité peut être restaurée après réhydratation (Figure I.22) [92].



**Figure I.21 : Décomposition de l'ettringite (perte molécule d'eau) en fonction du temps à température ambiante (inspiré de [92]).**

L'effet de la température pour une humidité relative fixée à 50% est décrit dans la Figure I.22. Pour cette valeur d'humidité relative, l'ettringite est stable jusqu'à une température de 75°C. La quantité d'eau perdue décroît ensuite lorsque la température

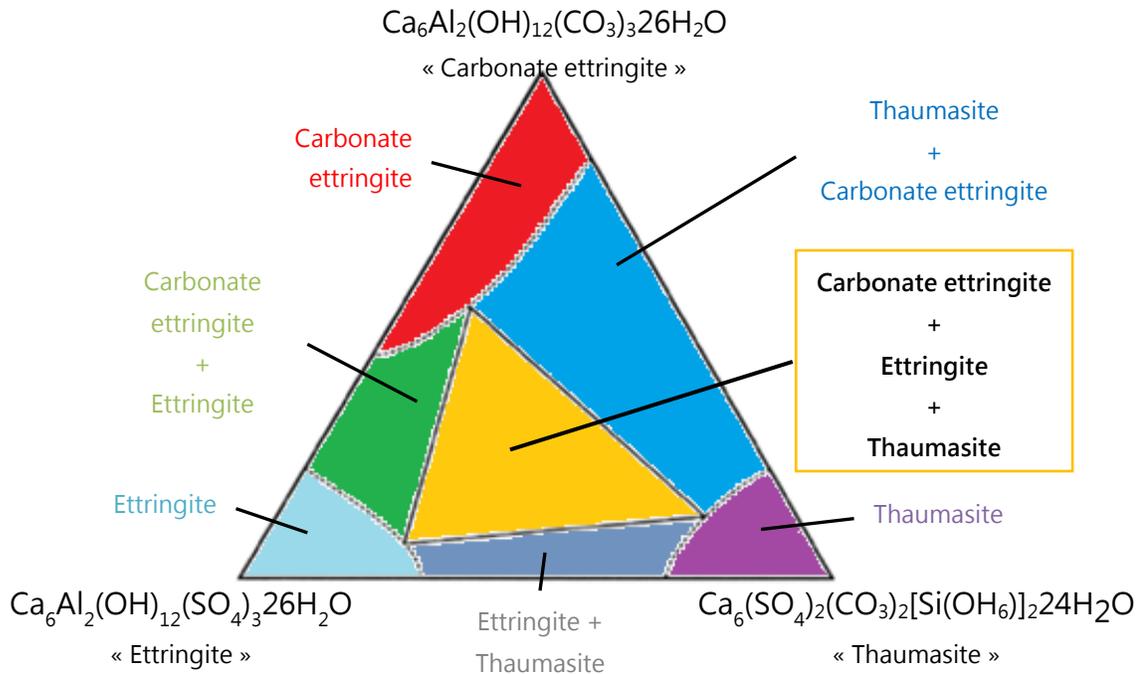
augmente. A température ambiante, il a été observé que l'ettringite est stable dans une gamme de 5% à 100% d'humidité relative [94].



**Figure I.22 : Décomposition de l'ettringite en fonction de la température pour une HR équivalente à 50% (inspiré de [92]).**

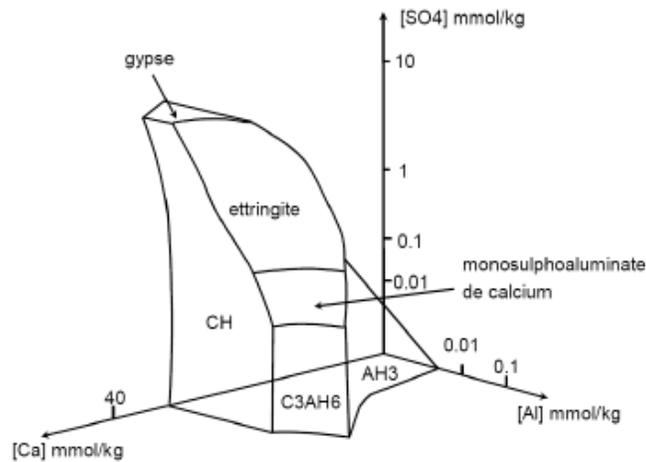
Les études sur la stabilité liée au pH montrent qu'entre 25°C et 85°C, l'ettringite est stable pour des pH de solution compris entre 10,5 et 13 [56], [66].

Il est intéressant de noter que l'ettringite est très sensible au phénomène de carbonatation. En présence d'une atmosphère riche en  $\text{CO}_2$ , du carbonate d'ettringite,  $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$ , peut se former. Le carbonate d'ettringite possède une structure cristalline très proche de celle de l'ettringite. Les ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  remplacent en partie les ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  donnant ainsi le composé suivant ;  $\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{CO}_3)]_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ . Pöllmann et al. [86] ont montré que près de deux tiers des ions sulfates peuvent être remplacés par les ions carbonates. Ils ont également montré que l'incorporation des ions carbonates dans la structure de l'ettringite entraîne une diminution du paramètre de maille  $c$ . Glasser [89] propose un digramme généralisé dans le domaine triphasé  $\text{SO}_4$ -ettringite/ $\text{CO}_3$ -ettringite/Thaumasite pour des températures proches de 20°C (Figure I.23).



**Figure I.23 : Diagramme généralisé des phases ettringitiques à  $T \leq 20^\circ\text{C}$  [53], [89].**

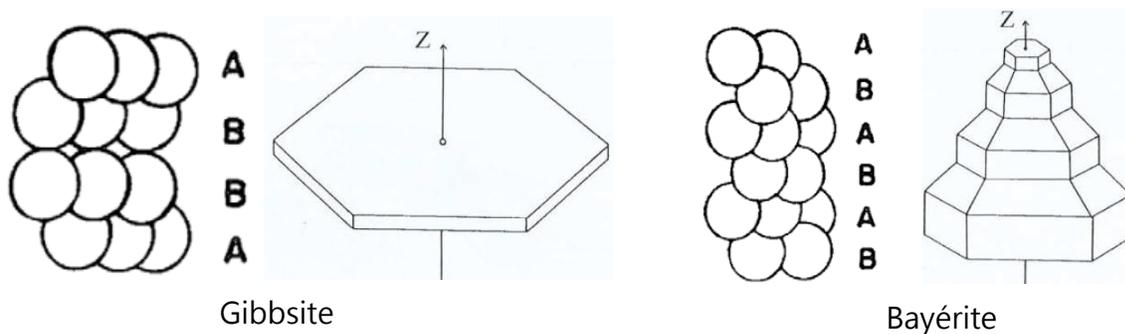
Différentes études thermodynamiques ont été réalisées pour étudier la stabilité des hydrates appartenant au système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  à différentes températures [57], [90]–[93], [95]. Il est intéressant de noter que si à  $25^\circ\text{C}$ , la formation des hydrates  $\text{AH}_3$  et ettringite est favorisée dans les milieux (Figure I.14 (a)), lorsque la température est augmentée ( $T > 45^\circ\text{C}$ ), le monosulfoaluminate devient de plus en plus stable, au dépend de l'ettringite (Figure I.24).



**Figure I.24 : Représentation en 3D du système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  à  $85^\circ\text{C}$  [88] (inspiré de [41]).**

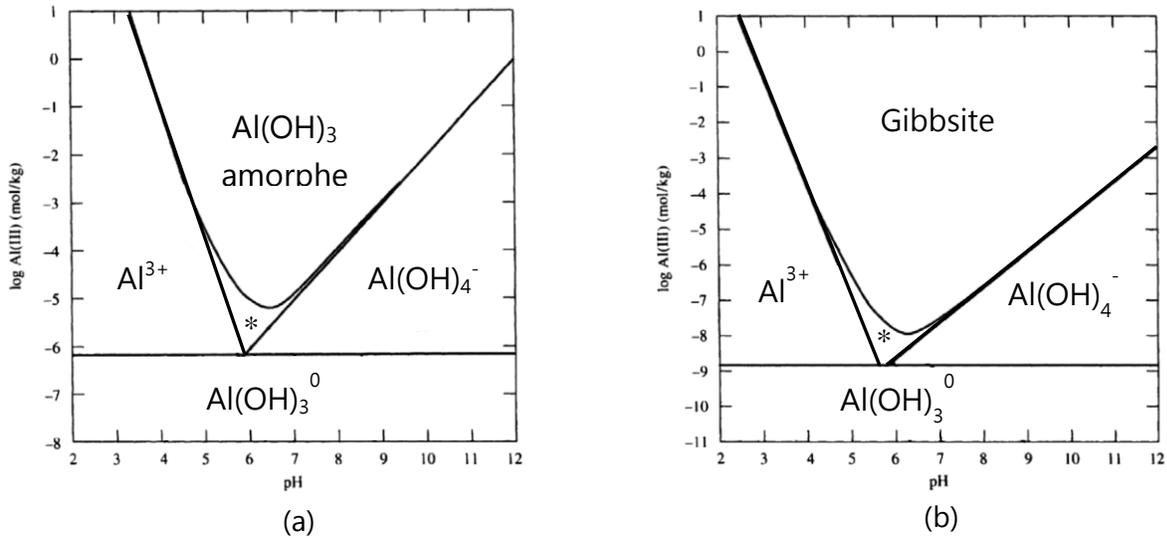
## II.4.2 L'hydroxyde d'aluminium

L'hydroxyde d'aluminium de formule chimique  $\text{Al}(\text{OH})_3$  existe sous trois formes cristallisées : la gibbsite, la bayérite et la nordstandite [96]. La différence entre ces trois structures provient simplement d'un ordre d'empilement différent des feuillets d'hydroxyde d'aluminium (Figure I.25). Chaque atome d'aluminium est entouré de trois voisins en coordinance avec deux groupements hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ). La superposition des feuillets met en évidence un ensemble de canaux hexagonaux perpendiculaires au plan contenant les atomes d'aluminium. La séquence d'empilement de la gibbsite est de type ABBAABBA et celle de la bayérite est de type ABABABAB. La structure de la nordstandite quant à elle est une combinaison des deux précédents arrangement avec une séquence d'empilement des plans d'hydroxydes décrite par ABBABABA [97], [98].



**Figure I.25 : Séquence d'empilement de la gibbsite et de la bayérite. Deux types d'hydroxyde d'aluminium [97], [98].**

Il est communément admis que le type  $\text{AH}_3$  formé au cours de l'hydratation d'un ciment est la gibbsite. Cette phase est mal cristallisée au jeune âge. La formation de cette structure particulière de l' $\text{AH}_3$  dépend fortement du pH et de la température. En effet, cet hydrate est une espèce amphotère qui se dissout en  $\text{Al}^{3+}$  en milieu très acide et en  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  en milieu très basique (Figure I.26). Lorsque la température est inférieure à  $20^\circ\text{C}$ , l' $\text{AH}_3$  possède une structure mal cristallisée, mais lorsque cette température est plus importante, une augmentation de la cristallinité du composé est observée [45].



**Figure I.26 : Solubilité de (a) l’hydroxyde d’aluminium amorphe et de (b) la gibbsite en fonction du pH à 25°C. \* domaine d’existence de  $\text{AlOH}^{2+}$  et  $\text{Al(OH)}^{2+}$  (inspiré de [41], [98]).**

### II.4.3 Le monosulfoaluminate de calcium

Comme nous avons pu le voir précédemment, lorsque la quantité de sulfate est insuffisante, l’ettringite réagit avec les anhydres du ciment résiduels CA pour former du monosulfate de calcium (Equation I.5). La phase monosulfoaluminate appartient à la famille des phases AFm (Aluminate Ferrite monosubstitué), dont la formule générale est  $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6].\text{X.yH}_2\text{O}$  où X correspond à un anion simplement chargé ou un anion doublement chargé. Les anions les plus importants, correspondant à l’unité de formule X sont les anions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  (Figure I.27). Les phases AFm possèdent une structure lamellaire avec le remplacement d’un ion  $\text{Ca}^{2+}$  par trois ions  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ . Les couches principales alternent avec des espaces inter-couches, dans lesquelles se trouvent les molécules d’eau et les ions permettant un équilibre des charges de la structure.

Les échanges d’anion dans la structure des phases AFm s’effectuent facilement, entraînant ainsi la formation d’un grand nombre de solutions solides [99].

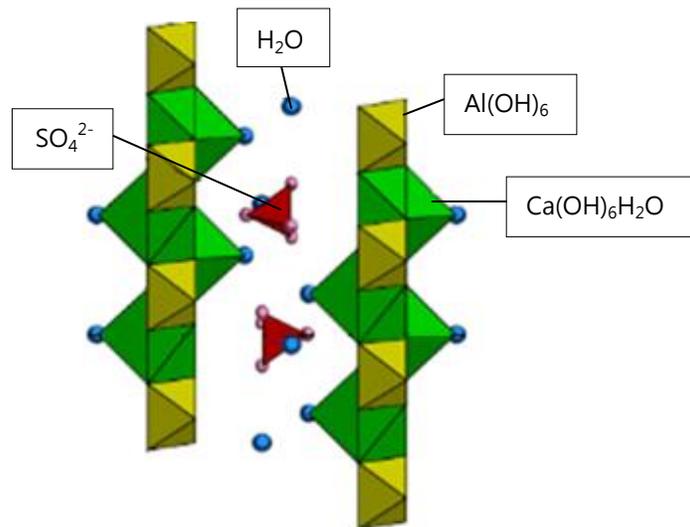
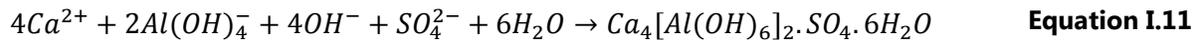


Figure I.27 : Structure cristalline du monosulfoaluminate de calcium [41].

La formulation de cette phase et le coefficient de sursaturation sont détaillés dans les équations suivantes :



$$\beta = \frac{(a_{Ca^{2+}})^4 \times (a_{Al(OH)_4^-})^2 \times (a_{SO_4^{2-}})^1 \times (a_{OH^-})^4}{K_{monosulfo}} \quad \text{Equation I.12}$$

Avec  $K_{monosulfo} = 2,9 \times 10^{-30}$ . La formation de cette phase (nucléation) dépend principalement du pH et de la concentration en ions calcium.

Tout comme l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium possède des propriétés d'échanges ioniques. Ainsi, il a été montré qu'il est possible d'incorporer les ions borates dans la structure des phases ettringitiques (AFt) ou des phases AFm [100]. Mesbah et al. [101] ont montré que le monosulfoaluminate de calcium et les ions carbonates peuvent réagir pour former du monocarboaluminate de calcium et/ou de la calcite, selon le ratio entre les ions  $CO_3^{2-}$  et la phase AFm. Les ions chlorures en revanche réagissent plus lentement avec la phase AFm. Les produits issus de la réaction entre les ions chlorures et la phase AFm sont le sel de Kuzel et /ou le sel de Friedel. Le Tableau I.10 présente les différentes substitutions ioniques possibles à l'intérieur de la structure du monosulfoaluminate de calcium.

Sites de substitution	Ions échangés
Site Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , Ti <sup>3+</sup> , Mn <sup>3+</sup>
Site SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HBO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>

**Tableau I.10 : Les différentes substitutions ioniques possible pour le monosulfoaluminate de calcium (inspiré de [5], [41]).**

## II.5 Systèmes ternaires à base de CAC-sulfates de calcium.

Très peu d'études ont été publiées sur des mélanges ternaires à base de CAC-C $\bar{S}$ H<sub>x</sub> [45], [102], [103]. Ces additions sont généralement utilisées en vue de contrôler les temps de prise associés à l'hydratation parfois très rapide de ces mélanges ou diminuer les coûts/impacts environnementaux des clinkers à base de CAC [104].

### II.5.1 Les systèmes ternaires CAC-C $\bar{S}$ H<sub>x</sub>-OPC :

Les systèmes CAC-C $\bar{S}$ H<sub>x</sub>-OPC, étudiés par divers auteurs tels que Lamberet et Evju [52], [53] développent une microstructure différente. Ainsi, l'ajout d'une faible quantité de CAC et de sulfate de calcium entraîne la consommation de la chaux pour former de l'ettringite. La consommation de la chaux entraîne une réduction de la portlandite. De même, lors de l'ajout de CAC et de sulfate de calcium, l'hydratation des silicates de calcium semble temporairement « bloquée ». Cela se traduit par un retard dans l'hydratation des silicates [53]. Lorsqu'un ajout plus important de CAC et de sulfate est réalisé, le mécanisme d'hydratation devient plus complexe. Il se produit une précipitation d'ettringite et de monosulfoaluminate de calcium en grande quantité [52], [53]. La Figure I.28 présente les intensités relatives des principaux produits formés au cours de l'hydratation de ces systèmes ternaires. D'après cette figure on constate que la formation de l'ettringite débute dès les premières minutes après l'ajout d'eau. Quand l'hémihydrate est totalement dissout, le maximum de gypse est alors atteint. Celui-ci va à son tour se dissoudre libérant alors des ions Ca<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et permettant la formation d'un réseau d'ettringite à la place du gypse [53]. Dans le cas de ce mélange ternaire, la dissolution rapide (au bout de trois heures) et totale du gypse entraîne l'arrêt de la formation d'ettringite à très jeune âge [52]. De même, dans le cas de ce mélange ternaire les ions silicates se trouvent à présent dans la strätlingite et à l'extérieur des C-S-H [53].

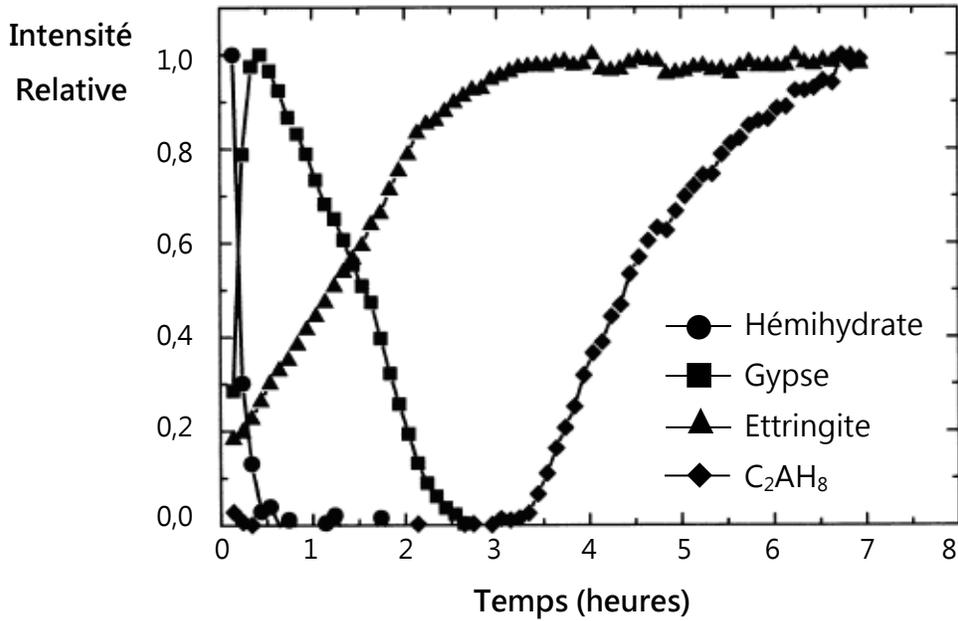


Figure I.28 : Intensité relative des différentes phases identifiées par DRX pour un mélange CAC-β-hémihydrate-OPC (inspiré de [52]).

Des études de durabilité ont permis de voir que l'ajout de Portland au système CAC-C $\bar{S}$ H<sub>x</sub> permet d'augmenter les résistances à la carbonatation (Figure I.29). De part ces propriétés spécifiques ce mélange est utilisé pour réaliser des systèmes autonivelants mais également des mortiers de réparation.

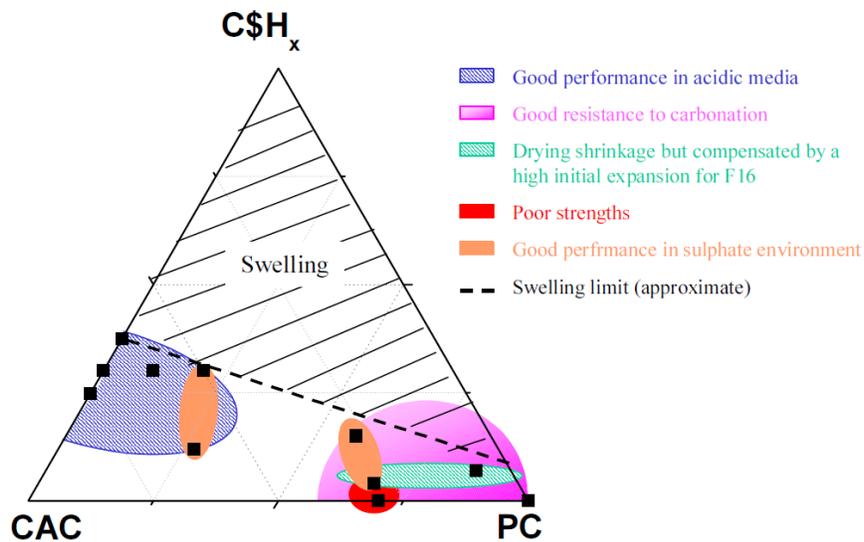


Figure I.29 : Résumé des performances observées pour les différents mélanges ternaires CAC-C $\bar{S}$ H<sub>x</sub>-OPC testés [53].

### II.5.2 Les systèmes ternaires CAC-C $\bar{S}$ H<sub>x</sub>-Calcite :

D'autres systèmes ternaires composé d'un mélange de CAC-C $\bar{S}$ H<sub>x</sub>-Calcite ont également étudié, notamment par Bizzozero [45], [105]. Ces travaux ont montré que la réaction de la calcite dans les systèmes CAC-C $\bar{S}$ H<sub>x</sub> dépend de la quantité d'alumine et de sulfate. En effet, lorsque du sulfate de calcium est présent en faible quantité, la phase CA des CACs réagit avec les ions carbonates provenant de la calcite pour former de l'hémicarboaluminate et du monocarboaluminate. La formation de ces deux hydrates empêche la formation de monosulfoaluminate selon l'Equation I.5 et par conséquent assure la conservation de l'ettringite initialement formée. En revanche, lorsqu'il y a excès en sulfate, la phase CA réagit totalement avec les ions sulfates pour former de l'ettringite et de l'hydroxyde d'aluminium (Equation I.4). Ainsi dans ce cas, la calcite agit comme simple charge filler.

### II.5.3 Les systèmes ternaires CAC-C $\bar{S}$ H<sub>x</sub>-Laitier :

Le laitier de hauts-fourneaux est connu pour avoir une réactivité relativement faible à jeune âge s'il n'est pas activé. Ainsi dans les premiers jours d'hydratation, il peut quelquefois agir comme simple charge filler<sup>(7)</sup>. Cet effet filler, largement étudié dans les systèmes à base de Portland, permet une augmentation de la réactivité du clinker à jeune âge, grâce à une augmentation de la quantité d'eau disponible pour l'hydratation (effet de dilution) ainsi qu'une augmentation de la surface de nucléation [45], [106]–[109].

Les systèmes avec laitiers, étudiés également par Bizzozero au cours de ses travaux de thèse ([45]) pour un E/L = 0,4 présente un mécanisme d'hydratation différent aux deux précédents systèmes. En effet, dans le cas de mélange avec laitier, celui-ci semble agir comme simple charge filler durant les quatre premiers jours d'hydratation. Au-delà de ces quatre jours d'hydratation, dans le cas des systèmes à faible teneur en sulfate (< 40% mol.), le laitier réagit et de la strätlingite se forme. Dans le cas des systèmes à plus forte teneur en sulfate de calcium (> 40% mol.), la réaction du laitier est ralentie par la présence d'ions sulfates en solution qui tamponne le pH à des valeurs inférieures à 11,5. Par conséquent, les sulfates réagissent uniquement avec la phase CA pour former des hydrates plus stables tels que l'ettringite (Equation I.4).

---

<sup>(7)</sup> *Filler : Matière inerte chimiquement.*

### II.5.3.1 Le laitier de haut fourneau

Le laitier est un sous-produit de l'industrie de l'acier. Il est produit lors du processus de fabrication de la fonte, à partir de la fusion du calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ) avec de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). L'ensemble de ces oxydes sont des résidus du minerai de fer initialement utilisé pour la fabrication de la fonte. Le laitier est principalement composé de  $\text{SiO}_2$  et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . D'autres éléments tels que l'oxyde de magnésium, de fer et des composés sulfurés sont présents en faible quantité. Le Tableau I.11 donne un exemple de composition chimique de laitier.

Eléments	Proportions (%)
CaO	30 - 50
$\text{SiO}_2$	28 - 38
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8 - 24
MgO	1 - 18
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ et MnO	1 - 3
S	1 - 2,5
$\text{TiO}_2$	< 4
$\text{Na}_2\text{O}$ et $\text{K}_2\text{O}$	< 2

**Tableau I.11 : Composition chimique d'un laitier [110].**

Il existe deux principaux types de laitiers :

- Le laitier refroidit à l'air. Ce type de laitier a refroidi lentement, lui conférant ainsi une structure cristalline. Ce laitier ne possède aucune propriété hydraulique et est essentiellement composé de silicates ou de silico-aluminates de calcium.
- Le laitier de haut fourneau. Ce type de laitier a subi une trempe (refroidissement brutal) à l'eau ou à l'air, lui conférant ainsi une structure amorphe (laitier vitrifié). Il est utilisé dans l'industrie du ciment (NF EN 15167-1 et 15167-2) notamment en raison de ses propriétés hydrauliques latentes [111].

### II.5.3.2 Principe d'activation du laitier de haut fourneau

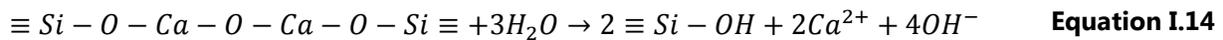
Pour être réactif, le laitier doit être vitreux. Sa réactivité dépend du degré de désordre du verre. Ainsi, plus le désordre dans la structure est grand, plus l'énergie emmagasiné lors de la trempe du laitier et plus la réactivité du laitier augmentent [112].

Le laitier de haut fourneau ou laitier vitrifié ne possède pas de propriétés hydrauliques s'il est en contact avec l'eau. Ceci est dû à la formation d'une couche d'acide quasi

impermeable à la surface du grain [113]. Toutefois, en présence d'eau alcalinisée, le laitier peut faire prise [114]. Ceci est dû à la présence d'alcalins permettant d'augmenter le pH de l'eau à 12. Ainsi, en milieu basique il y a dissolution de la couche d'acide et par conséquent accélération de la dissolution du laitier. C'est le rôle des agents activateurs.

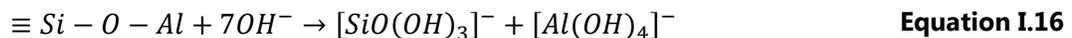
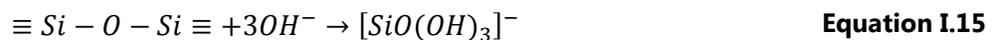
Deux types de réaction sont à l'origine de la dissolution de la phase vitreuse du laitier :

- L'hydrolyse, correspondant à la désalcalinisation du verre par rupture des liaisons Ca-O (Equation I.13) et échanges des ions  $H^+$  par les ions  $Ca^{2+}$  (Equation I.14).



Ce mécanisme est prépondérant dans les milieux acides ( $pH < 7$ ), neutres ou moyennement basiques ( $7 < pH < 10$ ). En milieu neutre ou moyennement basique, la cinétique de dissolution du laitier est excessivement lente.

- L'hydroxylation, correspondant à la rupture des liaisons covalentes Si-O (Equation I.15) et ioniques Al-O (Equation I.16).

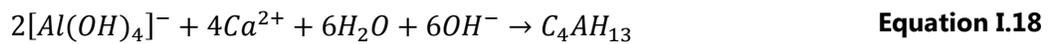
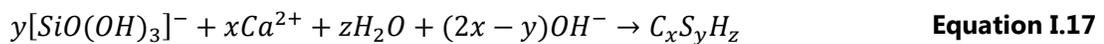


En milieu basique soit pour un  $pH > 10$ , la dissolution du laitier est amorcée par la réaction des ions  $OH^-$  avec les sites acides tels que les sites Al et Si. L'attaque des ions  $OH^-$  sur les sites acides provoque la destruction du réseau alumino-silicaté [115] (Equation I.15 et Equation I.16), entraînant la solubilisation de certains éléments constitutifs du laitier tels que le calcium, le magnésium ou encore le sodium.

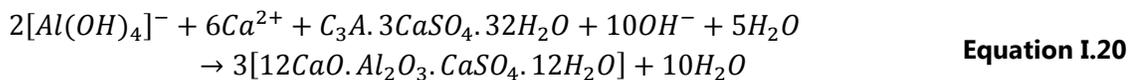
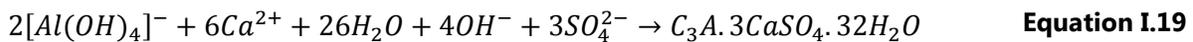
Lorsque le pH de la solution atteint la valeur de 12, une dissolution rapide des grains de laitier est observée [116], [117]. Le pH 12 constitue le « seuil d'attaque » en milieu basique du laitier [45]. Ce milieu fortement basique peut-être obtenu en utilisant des agents activateurs tels qu'une base forte (NaOH ou KOH), de la chaux ou encore du clinker Portland. Celui-ci en s'hydratant libère des ions  $Ca^{2+}$  qui permettent de maintenir le pH de la solution porale au-dessus du seuil d'attaque. Le principe de fonctionnement des agents activateurs est de fournir des ions  $OH^-$  à la solution afin de transformer l'attaque hydrolytique du laitier (réaction lente) en attaque hydroxylique. L'activation du laitier est obtenue à l'aide d'un agent activateur basique qui peut-être soit un agent alcalin (soude, carbonate de sodium, silicate de soude ou chaux) ou un agent sulfatique

(gypse, hémihydrate, l'anhydrite ou le phosphogypse). Il peut également être une combinaison des deux tels que les mélanges soude – gypse ou encore chaux – gypse [113]. L'activation du laitier peut également être obtenu par mélange du laitier avec du clinker Portland. En effet, ce dernier possède un activateur sulfatique (gypse) et un activateur alcalin (chaux).

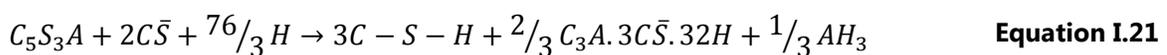
Après dissolution et augmentation des concentrations en ions dans la solution, un phénomène de précipitation en hydrates stables est observé. Celui-ci est régi par les ions  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$ . Lorsque ces ions sont mis en contact avec les espèces dissoutes  $[SiO(OH)_3]^-$  et  $[Al(OH)_4]^-$  présentes en solution, des aluminosilicates de calcium hydratés (Equation I.17) et des aluminates de calcium (Equation I.18) se forment.



En présence de sulfates, des sulfoaluminates de calcium (Equation I.19) se forment puis des monosulfoaluminates de calcium (Equation I.20).

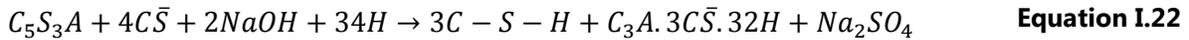


L'activation sulfatique fait intervenir le gypse comme un réactif en réagissant avec les éléments du laitier solubilisés par l'eau. Cette réaction provoque la formation d'ettringite, d'hydroxyde d'aluminium et de silicate de calcium hydraté (Equation I.21). Dans cette équation de réaction, le laitier est représenté suivant la répartition courante des trois oxydes qui le constituent, à savoir  $C_5S_3A$ .



La cinétique de cette réaction est lente. Il a été observé qu'à 28 jours, les grains de laitiers sont entourés d'une couche de C-S-H et d'aiguilles d'ettringite. Toutefois, le gel de C-S-H formé adhère mal à la surface des grains de laitier [42].

L'activation sodo-sulfatique provoque la transformation de l'hydroxyde d'aluminium ( $AH_3$ ), formé selon l'Equation I.21 en ettringite. Le sodium ajouté au mélange comme activant se combine avec les sulfates pour produire du sulfate de sodium  $Na_2SO_4$  selon l'Equation I.22.



Dans le cas des ciments d'aluminat de calcium, l'activation du laitier est en partie assurée par les phases mineures du ciment telles que les hydroxydes des métaux alcalins ( $Na^+$  et  $K^+$ ) [118].

D'autres facteurs permettent l'activation du laitier sont sa finesse (surface spécifique) [119], [120], [121] et la température de cure [122].

Si la formation d'ettringite (voire de monosulfoaluminate) est intéressante dans la perspective de consommer une grande quantité d'eau, lors de la cimentation d'effluents liquides, certaines précautions doivent être prises concernant la sensibilité de ces systèmes aux phénomènes d'expansion, liées notamment à la disponibilité des sulfates lors de l'hydratation.

## II.6 Phénomènes d'expansion associés aux liants ettringitiques

La précipitation de cristaux d'ettringite entraîne le plus souvent une expansion du système. Plusieurs théories ont été avancées afin d'expliquer ce phénomène [45], [52], [58], [123] :

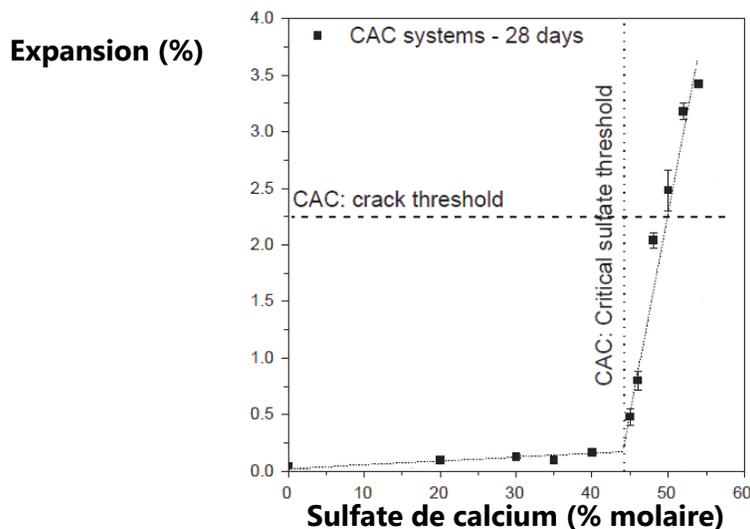
- La théorie de la croissance cristalline ;
- La théorie du gonflement ;
- La théorie de la pression de cristallisation.

La théorie sur l'expansion liée à la croissance cristalline repose sur le fait que l'ettringite croît à la surface des grains de ciments anhydres. La croissance de ces cristaux induit une pression de cristallisation à l'intérieur du réseau cristallin, entraînant ainsi un phénomène d'expansion. L'ettringite initialement formé est composé de petits cristaux irréguliers présents à la surface des grains de ciments. Lorsque l'hydratation se poursuit, les cristaux d'ettringite croient de façon radiale autour des grains de ciments et l'expansion commence lorsque les différents cristaux d'ettringite entrent en contact les uns avec les autres [124], [125].

Les travaux de Bizzozero et al. [46] [59] ont montré qu'au-delà d'une teneur en sulfate de calcium (gypse) dans le système  $CAC-C\bar{S}H_x$ , une expansion est observée. Cette valeur critique est située autour de 45% mol. de gypse pour les systèmes contenant du CAC (Figure I.30). D'après Bizzozero [46] [59], le phénomène d'expansion dans ces systèmes est lié à la pression de cristallisation exercé par l'ettringite à l'intérieur du réseau. Cet

hydrate, et par conséquent cette pression, ne peut se développer qu'à partir d'une solution sursaturée. D'après ces essais, Bizzozero [58] a conclu que l'expansion dans ces mécanismes est liée à l'effet de sursaturation de l'ettringite qui détermine la gamme de distribution de pores où cet hydrate peut précipiter et par conséquent la pression exercée sur le système solidifié. Ainsi, lorsque la teneur en gypse se situe en dessous de la valeur critique, la croissance de l'ettringite n'exerce une pression que dans un petit nombre de pores isolés. En revanche, lorsque la quantité de gypse est supérieure à la valeur critique, l'ettringite peut se former dans un plus grand nombre de pores entraînant alors une augmentation du volume d'ettringite dans le système. Cette augmentation génère une forte pression dans le système et conduit à une expansion de celui-ci. Pour finir, dans les systèmes à forte expansion, la pression exercée par la croissance d'ettringite confiné est supérieure à la limite d'élasticité du système. Le dépassement de cette limite conduit à une forte fissuration voir à une destruction du système [51].

La théorie sur l'expansion liée au gonflement de la pâte repose sur l'influence de la chaux lors de la dissolution des aluminates [126]. La présence de chaux provoque une diminution de la dissolution des aluminates, entraînant ainsi la formation d'une ettringite de forme colloïdale, peu cristalline (sous forme de gel) et dont la surface spécifique est grande. Cette grande surface spécifique entraîne une facilité d'adsorption de l'eau présente dans le système conduisant à l'expansion globale du système [52]. En l'absence de chaux, les aluminates réagissent rapidement et forment de longs cristaux d'ettringite [127].



**Figure I.30 : Résultats d'expansion des systèmes CAC- $\bar{C}\bar{S}H_x$  en fonction de la teneur en gypse dans le mélange après 28 jours de cure humide (inspiré de [58]).**

### III. Conclusion et cheminement de l'étude

Ce chapitre nous a permis de faire le point sur l'ensemble des connaissances nécessaires afin de répondre aux différentes problématiques imposées par le cahier des charges. Pour rappel, celui-ci est défini selon trois principaux critères :

- Comportement rhéologique des matrices développées :
  - Bonne maniabilité (écoulement continue de la pâte) et stabilité (absence de ségrégation) des mélanges avant prise,
  - Pas de ressuage permis 24 h après la mise en place.
- Caractéristiques de la matrice durcie :
  - Résistance mécanique à la compression de 8 MPa à atteindre à 91 jours,
  - Minimisation du flux thermique (la température maximale dans le cœur d'un colis doit être inférieure ou égale à 80°C).
- Stabilité chimique du sorbant utilisé :
  - Garantir une faible alcalinité ( $\text{pH} \leq 11$ ) des mélanges cimentaires,
  - Garantir un faible dégagement de chaleur lors de l'hydratation des mélanges cimentaire (sensibilité du sorbant à la température).

Afin de répondre à l'ensemble des problématiques posées par le cahier des charges, le plan de thèse s'organise selon l'organigramme ci-dessous :

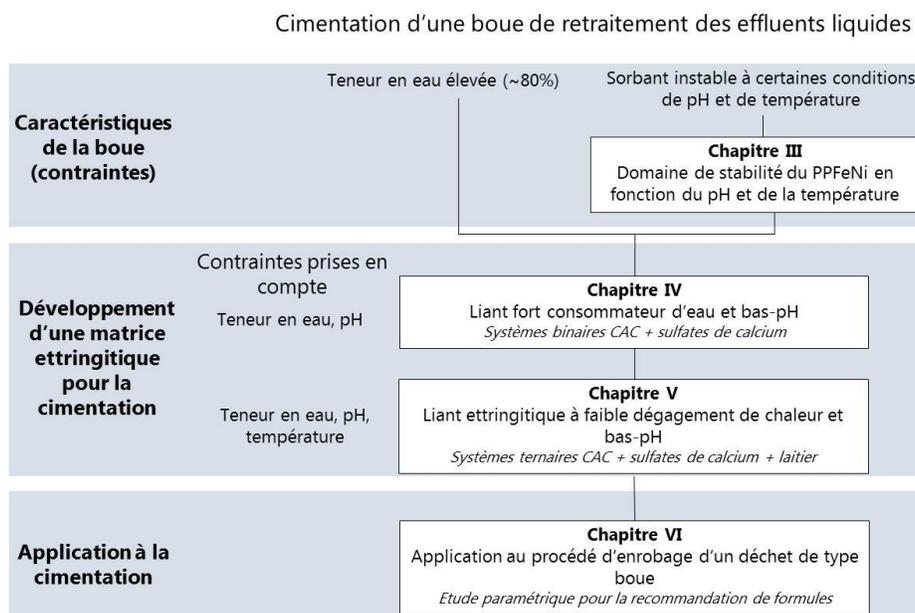


Figure I.31 : Organigramme du plan de thèse.

Les connaissances recherchées ont été axées sur la nature du déchet à conditionner, sur la sensibilité au pH et à la température d'un sorbant contenu dans le déchet, mais également sur les limites des matrices actuellement utilisées pour le l'enrobage de ce dernier. Les recherches bibliographiques menées sur les liants ettringitiques à base de ciment d'aluminate de calcium ont révélé leurs intérêts pour cette application spécifique au domaine du nucléaire. Un résumé de l'ensemble des points présenté dans ce chapitre est réalisé ci-dessous.

- La nature du déchet à conditionner

Les déchets à conditionner sont de types effluents liquides. Ils sont composés d'un ensemble de radionucléides tels que le strontium ( $^{90}\text{Sr}$ ) et le césium ( $^{137}\text{Cs}$ ). Avant de procéder au conditionnement de ce déchet il est nécessaire d'effectuer à un traitement spécifique de celui-ci. Ce traitement repose sur le procédé de coprécipitation d'un ensemble de réactifs dans l'effluent liquide, formant alors des sels fortement insoluble. Les radionucléides présents dans l'effluent se retrouvent piégés par différents mécanismes dans ces sels (aussi appelé sorbants) assurant ainsi la décontamination du déchet. Le sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) est employé pour le piégeage du Sr et le précipité préformé de ferrocyanure de nickel (ou PPFéNi) est utilisé pour le piégeage du Cs. Sachant que le  $\text{BaSO}_4$  est un composé très peu soluble, l'étude bibliographique s'est axée exclusivement sur la stabilité du PPFéNi.

- La stabilité du PPFéNi en fonction du pH et de la température

Il existe un large éventail de travaux menés sur les mécanismes de piégeage du Cs dans la structure ou à la surface du PPFéNi, mais très peu sont accessibles concernant sa stabilité en fonction du pH et de la température. Quelques-uns montrent cependant que les hexacyanoferrates de nickel (proche du PPFéNi) se dissolvent pour des solutions fortement alcalines ou encore qu'ils semblent stable jusqu'à une concentration en soude équivalente à 0,1 M soit un pH égal à 13. Ainsi dans un premier temps **nous chercherons à combler les lacunes de connaissances sur la stabilité et la capacité de rétention des ferrocyanures de type PPFéNi en fonction du pH et de la température (Chapitre III)** (Figure I.31).

Par la suite, l'étude bibliographique s'est axée sur les matrices pouvant être employées afin de procéder au conditionnement du déchet étudié.

- Les liants ettringitiques

Suite à l'arrêt du procédé actuel de conditionnement de ce déchet liquide, des études se sont orientées vers de nouvelles matrices telles que les matrices cimentaires. Plus précisément, de par leurs capacités à former des hydrates forts consommateurs d'eau et leurs faible pH de solutions, les liants ettringitiques ont été retenus pour cette application. Ces liants sont obtenus à partir d'un mélange de Ciment d'Aluminate de Calcium (CAC) et d'une source de sulfate de calcium (Equation I.4). Le principal produit d'hydratation formé à partir de ce mélange est l'ettringite. Celui possède de nombreux avantages : il est constitué de 32 molécules en faisant un hydrate fort consommateur d'eau et il comporte de nombreux sites de substitution ionique (Tableau I.9).

Une étude thermodynamique a permis d'observer que la formation de l'ettringite est favorable lorsque la température est de l'ordre de 25°C. Lorsque celle-ci augmente au-dessus de 45°C, le monosulfoaluminate de calcium est préférentiellement formé au dépend de l'ettringite. De même, une étude sur la stabilité de cet hydrate a permis de mettre en avant l'importance des molécules d'eau qui le constituent. **Malgré la grande quantité d'étude accessible sur les mélanges CAC-C $\bar{S}$ H $_x$ , peu traite de la problématique d'un E/L élevée. Notre étude future sur ces systèmes s'orientera sur ce point manquant (Chapitre IV), par l'étude des systèmes binaires** (Figure I.31).

Cette étude menée sur ces systèmes ettringitiques présente néanmoins l'inconvénient de ne pas considérer la forte élévation de température au cours de leur l'hydratation. **Afin de réduire la température des systèmes ettringitiques sans pénaliser trop fortement les résistances mécaniques à long terme, l'emploi d'additions minérales telles que les laitiers a été envisagé (Chapitre V)** (Figure I.31). Très peu d'études ont été réalisées sur ces systèmes avec laitier. Les études accessibles ont révélé que la microstructure de ces systèmes dépend de la teneur en sulfate de calcium utilisé dans le mélange CAC-C $\bar{S}$ H $_x$  :

- Lorsque celle-ci est insuffisante, de la strätlingite se forme après 4 jours d'hydratation.
- Lorsque celle-ci est en excès, l'ettringite ainsi que l'hydroxyde d'aluminium sont les principaux hydrates formés.

**L'ensemble de ces données ont servi de base afin de mieux appréhender les différentes études réalisées avec ces systèmes ayant des rapports E/L très élevés (E/L > 1) et ainsi permettre la cimentation du déchet à conditionner (Chapitre VI)** (Figure I.31).

# CHAPITRE II

## Matériaux & Méthodes

---

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matières premières utilisées ainsi que les protocoles de mise en forme du déchet liquide simulé (contenant notamment le PPF<sub>e</sub>Ni), de fabrication des éprouvettes cimentaires et de la mise en place de la cimentation d'un déchet liquide. Dans une seconde partie, les différentes techniques utilisées pour caractériser ces ensembles seront détaillées en distinguant quatre domaines : l'analyse des solutions, le suivi de dégagement de chaleur (calorimétrie), la caractérisation microstructurale et enfin les propriétés physiques macroscopiques telles que résistances mécaniques et écoulement.

## Sommaire

---

I. Déchet et sorbant .....	62
I.1 Déchet expérimental de type effluent liquide.....	62
I.1.1 PPFéNi (sorbant) .....	62
I.1.2 Autres constituants .....	66
I.1.2.1 Sulfate de baryum néoformé ( $\text{BaSO}_4$ ).....	66
Le sulfate de baryum est un composé stable en solution [3], [4]. L'étude de la stabilité du déchet en fonction du pH et de la température ne sera réalisée que sur le PPFéNi (voir Chapitre III).....	66
I.1.2.2 Nitrate de césium ( $\text{CsNO}_3$ ).....	66
I.1.2.3 Sable siliceux ( $\text{SiO}_2$ ) .....	67
I.2 Préparation du déchet .....	67
I.2.1 Protocole de préparation d'une boue siliceuse.....	67
I.2.2 Protocole de préparation d'une boue de type Fukushima.....	68
II. Matériaux cimentaires.....	70
II.1 Présentation des matériaux.....	70
II.2 Caractéristiques physiques.....	70
II.3 Caractéristiques chimiques et minéralogiques .....	75
II.4 Préparation des éprouvettes : mise en forme et arrêt d'hydratation .....	78
II.4.1 Préparation des échantillons pour le suivi d'hydratation .....	78
II.4.2 Préparation des échantillons pour la caractérisation des propriétés macroscopiques.....	78
II.4.3 Procédures d'arrêt d'hydratation.....	79
II.5 Procédé de cimentation du déchet à l'échelle laboratoire.....	80
III. Techniques de caractérisation .....	80
III.1 Caractérisation des solutions chimiques.....	80
III.1.1 Extractions porales .....	81

III.1.2	ICP-OES .....	82
III.1.3	Spectrométrie d'adsorption atomique à flamme (AAS-Flamme).....	82
III.1.4	Chromatographie ionique.....	83
III.2	Calorimétrie.....	83
III.2.1	Calorimétrie isotherme.....	83
III.2.2	Calorimétrie semi-adiabatique Langavant .....	85
IV.	Caractérisation microstructurale.....	85
IV.1	Spectrométrie infrarouge (FTIR) .....	85
IV.2	Diffraction de rayons X (DRX).....	86
IV.3	Analyse thermique (ATG/DSC).....	86
IV.4	Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyses chimiques par EDS/EPMA .....	87
V.	Propriétés physiques macroscopiques.....	89
V.1	Essai d'écoulement.....	89
V.2	Résistances mécaniques.....	89
V.3	Variations dimensionnelles .....	90
V.4	Modélisation Thermo-Hydro-Chimique (THC).....	91
V.4.1	Principe général du modèle d'hydratation.....	91
V.4.2	Stœchiométrie de l'hydratation des anhydres du ciment .....	93
V.4.3	Lois des cinétiques d'hydratation.....	94
V.4.4	Les paramètres du modèle.....	97

## I. Déchet et sorbant

La première partie du chapitre est dédiée à la présentation des différents éléments du déchet type effluent liquide et de la matrice cimentaire utilisés durant ces travaux. Le mode de préparation de ces différents matériaux y sera également détaillé. Le procédé de cimentation du déchet à l'échelle laboratoire sera présenté à la fin de cette partie.

### I.1 Déchet expérimental de type effluent liquide

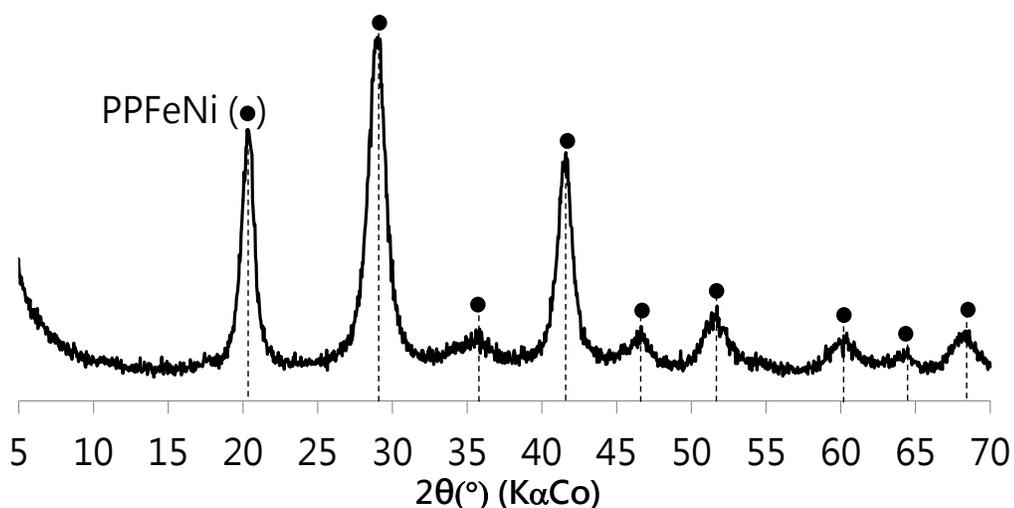
Afin d'être représentatif de situations réelles, le déchet type effluent liquide de cette étude est composé d'un mélange de PPFéNi, de sulfate de baryum formé à partir de la réaction du chlorure de baryum dihydraté ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et du sulfate de fer hydraté ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Du flocculant de type AN 910 SH, commercialisé par la société SNF Floerger et servant à emprisonner les matières colloïdales telles que le PPFéNi et le sulfate de baryum néoformé, est ajouté au mélange.

Afin de simuler la présence d'un déchet inerte pour l'étude de la faisabilité du procédé de cimentation à l'échelle laboratoire, un sable siliceux ayant un  $D_{50}$  de 3  $\mu\text{m}$  a été utilisé.

#### I.1.1 PPFéNi (sorbant)

Le PPFéNi de cette étude est conditionné sous forme d'une poudre en solution dans une suspension aqueuse. La Figure II.1 présente le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de cette poudre de PPFéNi provenant du site AREVA de la Hague. Le diagramme DRX obtenu est semblable à celui décrit par Gelling [128]. Il correspond à un ferrocyanure mixte de nickel et de potassium de formule  $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$  et de structure cristalline cubique à face centrée. Un essai complémentaire a été réalisé à l'aide de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier afin de vérifier si d'autres structures tel que le ferrocyanure pur de nickel  $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  coexistent avec le composé PPFéNi.

Le Tableau II.1 recense les bandes de vibrations caractéristiques observées dans le cadre de l'étude sur la stabilité du « sorbant » pour un domaine allant de 4 000  $\text{cm}^{-1}$  à 600  $\text{cm}^{-1}$ . De même, la Figure II.2 présente le spectre infrarouge obtenu sur un échantillon de PPFéNi « témoin » ou aussi appelé échantillon de référence.

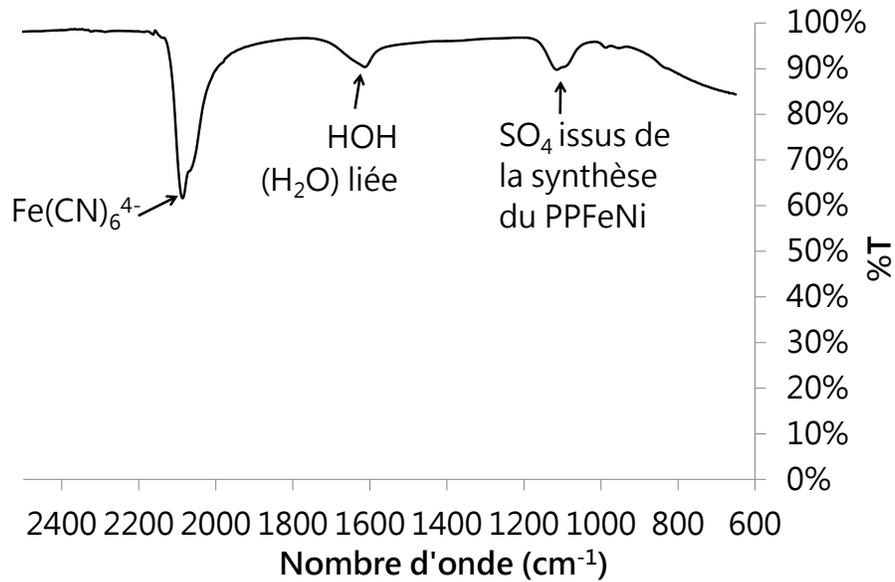


**Figure II.1 : Diagramme de diffraction de rayons X d'un échantillon de PPFenNi provenant du site d'AREVA N.C, de La Hague.**

Composés	Bandes de vibrations (cm <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> O libre (HOH)	3 400 – 3 450
H <sub>2</sub> O liée (OH)	1 620
NiOH <sub>2</sub> (OH <sup>-</sup> )	3 641
PPFeNi = ferrocyanure (Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> )	2 093
ferricyanure (Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> )	2 165

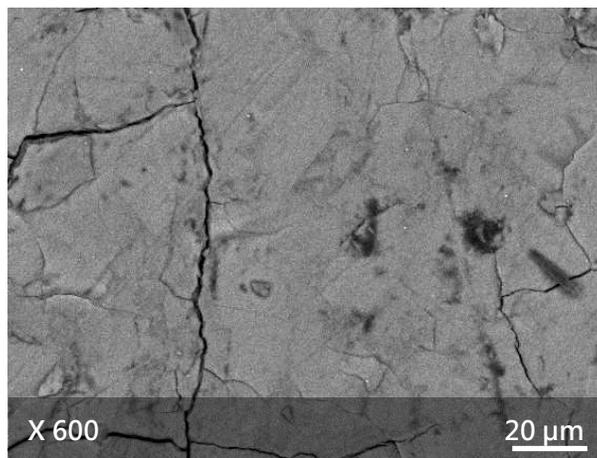
**Tableau II.1 : Bandes de vibrations caractéristiques de quelques liaisons chimiques.**

La bande située à environ 2 090 cm<sup>-1</sup> caractérise la présence de ferrocyanure Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> dans l'échantillon [129]. Il est intéressant de noter l'existence d'une double bande de vibration autour de 2 090 cm<sup>-1</sup>, suggérant la présence d'une composition multiple de ferrocyanures (Figure II.2). Les deux autres bandes de vibrations situées à 1 605 cm<sup>-1</sup> et autour de 1 100 cm<sup>-1</sup> correspondent respectivement aux bandes vibrations de l'eau liée et des résidus de sulfates issus du sulfate de nickel servant à la synthèse du PPFenNi.

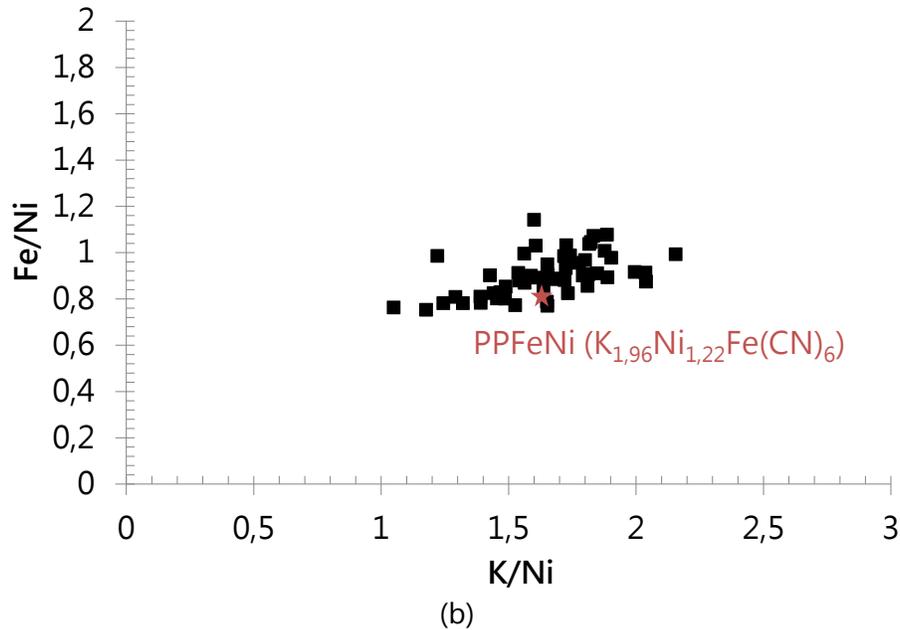


**Figure II.2 : Spectres infrarouge d'un échantillon de PPFenNi.**

L'observation du PPFenNi par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés (sensible aux variations de numéro atomique, Figure II.3 (a)) permet de voir que la composition chimique du composé est homogène (absence de nuance de gris). Les fissures observées sont dues au mode de préparation des échantillons. Une étude de la composition chimique sur 50 points d'analyse EDS (Figure II.3 (b)), montre un rapport K/Ni proche de 1,6 et un rapport Fe/Ni proche de 0,8. L'importante dispersion des 50 analyses EDS montre une hétérogénéité dans la composition du PPFenNi, confirmant ainsi les précédentes observations faites par FTIR (Figure II.2).

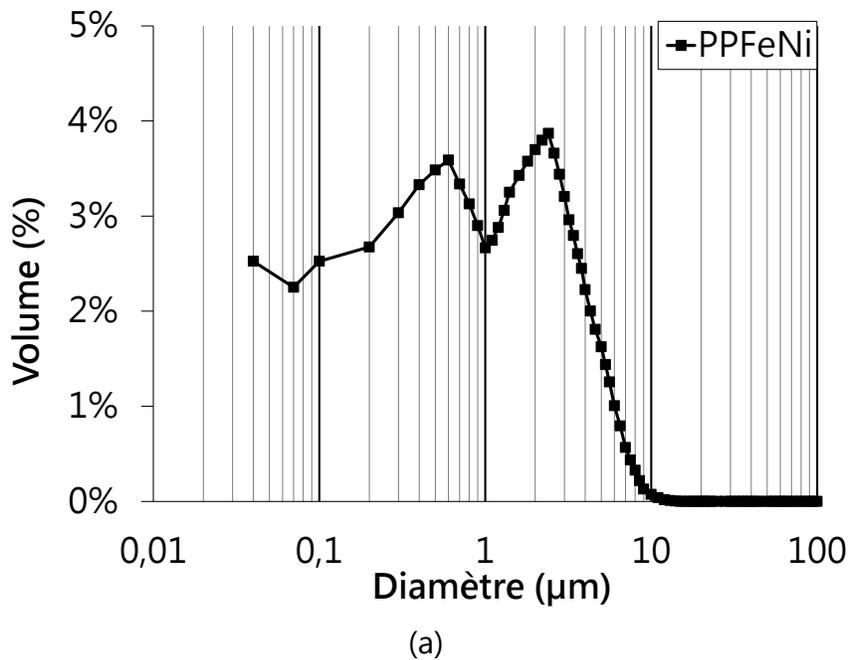


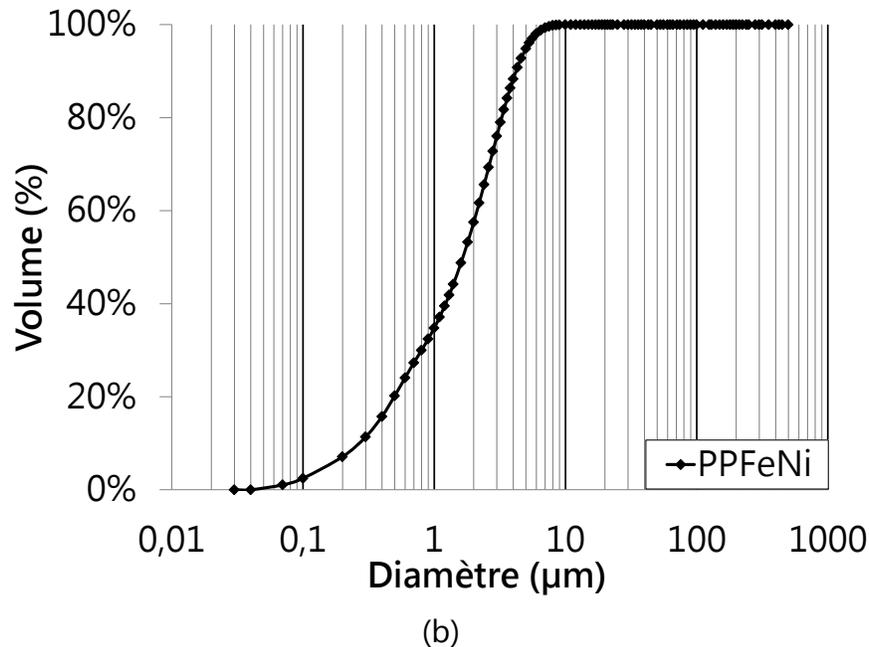
(a)



**Figure II.3 : Image en électrons rétrodiffusés (a) d'un échantillon de PPFenNi et composition du PPFenNi (b), obtenue après différents pointés EDS (50 analyses).**

La distribution granulométrique du PPFenNi a été réalisée par granulométrie laser (Figure II.4). Elle se répartit selon deux populations. La première possède un diamètre moyen centré autour de 0,04  $\mu\text{m}$ , soit 40 nm. La seconde possède un diamètre moyen centré autour de 0,18  $\mu\text{m}$ , soit 180 nm. De même, ce composé possède un  $D_{90}$  égal à 4,2  $\mu\text{m}$ , un  $D_{50}$  égal à 1,7  $\mu\text{m}$  et un  $D_{10}$  égal à 0,3  $\mu\text{m}$ .



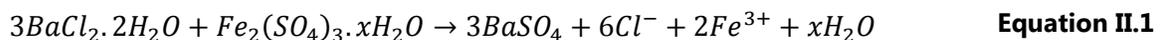


**Figure II.4 : Répartition granulométrique (a) et Courbe cumulée (b) du PPFéNi.**

## I.1.2 Autres constituants

### I.1.2.1 Sulfate de baryum néoformé ( $\text{BaSO}_4$ )

L'étude bibliographique réalisée précédemment a révélé l'utilisation d'un second sorbant, utilisé pour le piégeage du strontium ( $^{90}\text{Sr}$ ), le sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ). Selon le procédé de coprécipitation détaillé en Figure I.3, celui-ci est formé en solution par réaction entre le chlorure de baryum dihydraté ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et le sulfate de fer ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) (Equation II.1)



Le sulfate de baryum est un composé stable en solution [7], [8]. L'étude de la stabilité du déchet en fonction du pH et de la température ne sera réalisée que sur le PPFéNi (voir Chapitre III).

### I.1.2.2 Nitrate de césium ( $\text{CsNO}_3$ )

Dans le but d'étudier les capacités de rétention du césium dans le PPFéNi, du nitrate de césium a été utilisé, comme source de césium. Cette source a été choisie principalement pour sa non toxicité radiologique permettant ainsi la réalisation d'essais en laboratoire.

Le nitrate de césium sélectionné pour l'étude possède une pureté de 99,8% et est commercialisé par la société Alfa Aesar. Ce composé, dont la densité est de 3,68 à 20°C, est soluble dans l'eau (solubilité > 91,6 g/l à 20°C).

### I.1.2.3 Sable siliceux (SiO<sub>2</sub>)

Face à la complexité de synthétiser une boue de type « Fukushima » (détail dans le § I.2.2), un sable siliceux, possédant un D<sub>50</sub> de 3 µm (caractéristiques physiques seront détaillée dans le § II.2), ont été utilisés pour simuler la présence d'un copécipitant dans la matrice cimentaire. La boue préparée avec ce sable siliceux a notamment servi à l'élaboration d'une étude paramétrique visant à déterminer les formulations susceptibles de répondre au mieux au cahier des charges proposé par l'entreprise (voir Chapitre VI).

## I.2 Préparation du déchet

Dans cette partie seront détaillés les différents protocoles de préparation des déchets de type boue inerte et boue de « Fukushima », utilisées lors de ce projet.

### I.2.1 Protocole de préparation d'une boue siliceuse

La préparation d'une boue siliceuse s'effectue en deux étapes. La première consiste à peser une quantité de quartz (sable siliceux sous forme de poudre) correspondant à la quantité de déchet sec à cimenter. On rajoute ensuite l'eau correspond à la phase liquide du déchet, dont la quantité varie en fonction de l'extrait sec du déchet choisi. Pour finir, l'ensemble eau et quartz est mis sous agitation lente à l'aide d'un malaxeur à mortier normalisé (Figure II.5) afin d'être homogénéisé.



**Figure II.5 : Malaxeur à mortier normalisé de capacité 5 l.**

### I.2.2 Protocole de préparation d'une boue de type Fukushima

La préparation d'une boue dite de type « Fukushima » s'effectue en une succession d'étapes. La procédure expérimentale mise en place est illustrée sur la Figure II.6.

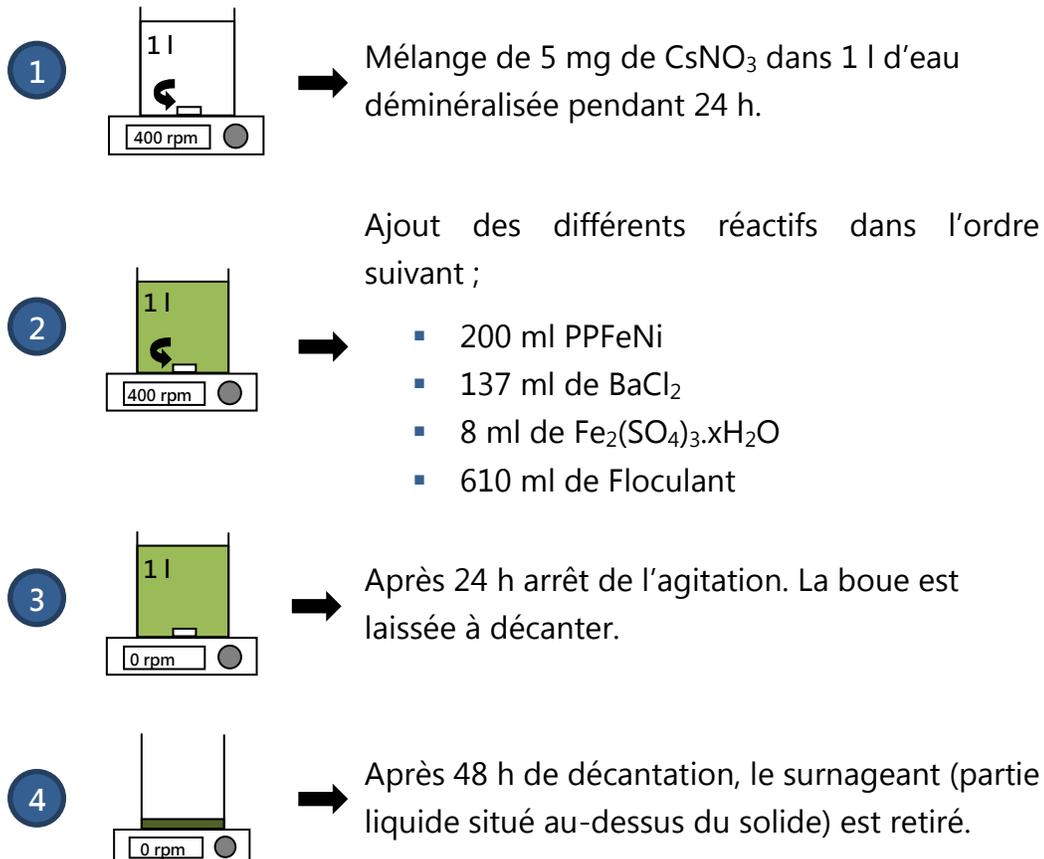
Dans un premier temps l'effluent ou déchet à traiter est synthétisé ( **1** ). Celui-ci est composé d'1 l d'eau déminéralisée et de 5 mg de  $\text{CsNO}_3$ . Afin de procéder au traitement de ce volume de déchet, il est nécessaire d'ajouter après dissolution du  $\text{CsNO}_3$  dans l'eau, 200 ml de PPFenNi ayant une concentration proche de 18,6 g/l, 137 ml de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dont la concentration est équivalente à 200 g/l, mais également 8 ml de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  à 682 g/l. Pour finir, 610 ml de flocculant à 0,5 g/l est ajouté à la boue ( **2** ). L'ensemble des concentrations est répertorié dans le Tableau II.2.

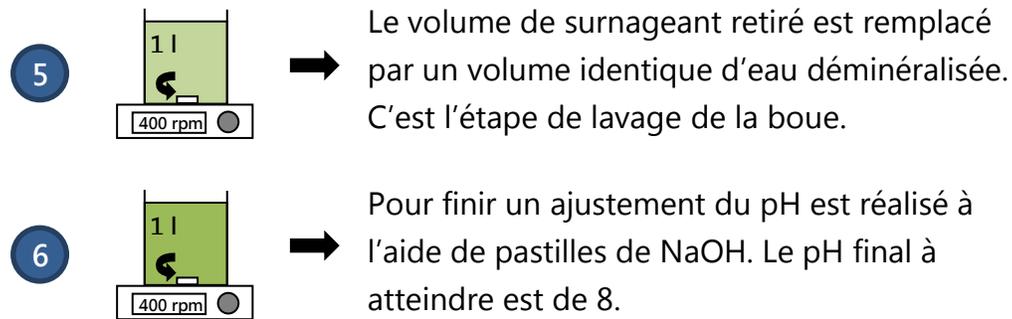
Une fois tous les réactifs ajoutés au déchet, le mélange est laissé 24 h sous agitation. Après ces 24 h, l'agitation est arrêtée et le déchet est laissé à décanter pendant au moins 48 h ( **3** ). Après décantation on procède aux étapes **4** et **5** qui correspondent aux étapes de lavage de la boue. Cette étape consiste à retirer le surnageant, puis à le remplacer par de l'eau déminéralisée. Cette étape est essentielle pour la suite des travaux de cimentation car elle permet de retirer l'ensemble des espèces en solutions telles que les ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  résiduels n'ayant pas réagi pour former du  $\text{BaSO}_4$ .

Pour finir, on procède à un ajustement du pH de la boue de telle sorte que celui-ci atteigne la valeur de 8 (6). Cette dernière étape n'est réalisée que dans l'objectif d'effectuer par la suite des travaux de cimentation (voir Chapitre VI). Dans le cadre des études concernant l'influence du pH et de la température sur la stabilité de ce déchet, cette dernière étape n'est pas réalisée (voir Chapitre III).

Effluent liquide à traiter		
	Quantité (g)	Volume (l)
Eau déminéralisé	1 000	1
CsNO <sub>3</sub>	0,003	-
Réactifs à insérer		
	Quantité (g)	Volume (l)
PPFeNi – 18,6 g/l	0,3	0,016
BaCl <sub>2</sub> – 200 g/l	1,8	0,01
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O – 682 g/l	0,36	5,24.10 <sup>-4</sup>
Floculant – 0,5 g/l	0,02	0,04

**Tableau II.2 : Composition d'une boue de type « Fukushima ».**





**Figure II.6 : Description du protocole de préparation de la boue dite de type Fukushima.**

## II. Matériaux cimentaires

### II.1 Présentation des matériaux

Le ciment d'aluminat de calcium, référencé SECAR51 (noté CAC), utilisé au cours de ces travaux est produit par la société Kerneos. Les deux types de sulfates de calcium utilisés sont : l'hémihydrate ou sulfate de calcium hémihydraté, référencé MOLDA 3 FIN<sup>®</sup> (noté HH) et l'anhydrite, référencé MicroB<sup>®</sup> (noté A). Ces deux types de sulfates de calcium sont fournis par la société Saint Gobain. De même, dans le cadre de la présente recherche, deux types de laitiers ont été employés. Le premier est un laitier de haut fourneau produit par la société ARCELOR et commercialisé par Ecocem sur le site de Fos sur mer (noté SI1). Le second est également du laitier de haut fourneau mais provenant cette fois-ci du site Ecocem de Dublin (noté SI2). Pour finir, deux quartz de la société Sibelco de différentes granularités ont été utilisés afin de simuler la présence de déchets inertes (C800), mais également dans le but de dissocier les effets physiques et chimiques du laitier sur l'hydratation des matrices cimentaires (E450) (voir Chapitre V).

### II.2 Caractéristiques physiques

L'ensemble des matières premières se présente sous forme de poudres. Les techniques couramment utilisées pour déterminer les caractéristiques physiques des poudres sont la mesure de la surface spécifique (test de Blaine) et l'analyse granulométrique. La détermination de la surface spécifique, équivalente à la surface totale des grains contenus dans une quantité contenue de poudre, permet de caractériser la finesse du liant. L'analyse granulométrique permet d'obtenir la répartition granulaire d'une poudre. L'appareil utilisé pour réaliser cette mesure est un CILAS, modèle 1090 LD. Le plus

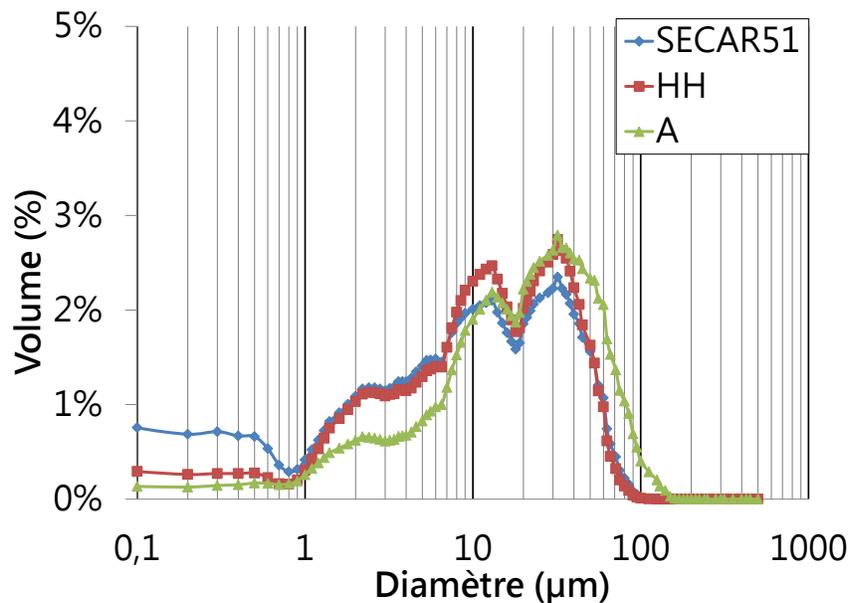
souvent, différents diamètres caractéristiques tels que le diamètre moyen noté  $D_{50}$ , correspondant au diamètre pour lequel 50% des grains « en volume » ont un diamètre inférieur, le  $D_{10}$ , le  $D_{90}$  et la répartition granulométrique sont des données significatives pour déterminer la réactivité des produits constitutifs du liant.

Le Tableau II.3 résume les différents paramètres physiques des matières premières utilisées au cours de ces travaux.

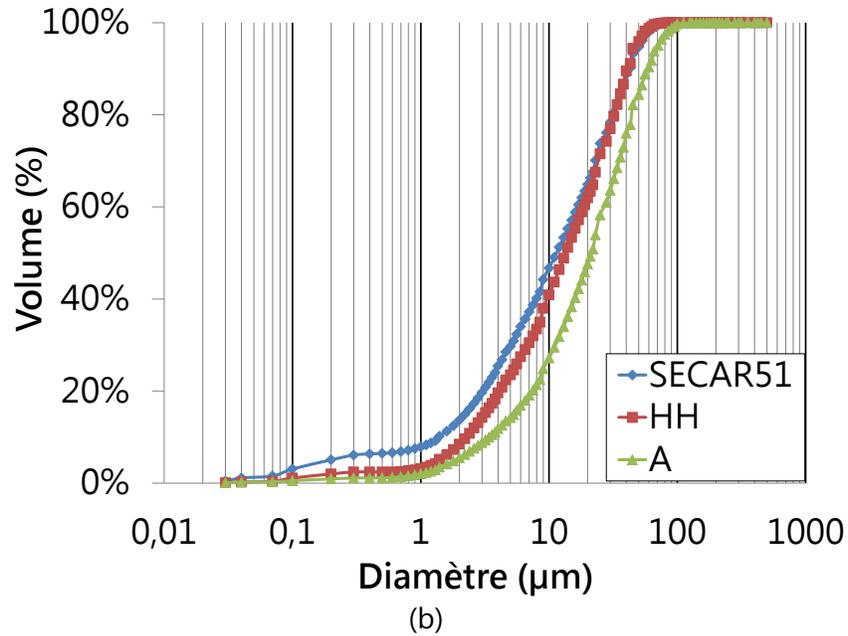
Paramètres		SECAR51	HH	A	SI1	SI2	E450	C800
Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		2,95–3,05	2,32	2,96	2,85–2,95			2,65
Surface spécifique	Blaine	3 750–			4 300	6 800	4 750	22 000
	( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	4 250						
Répartition granulométrique	$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	1,5	2,4	3,62	2,1	1,3	2,3	1,0
	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	12,4	15,3	27,5	10,8	5,9	10,4	2,6
	$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	44,8	48,6	62,7	26,05	17,6	23,5	6,2

**Tableau II.3 : Principales caractéristiques physiques des matières premières.**

La Figure II.7 présente la répartition granulométrique du ciment d'aluminate de calcium (SECAR51) et des différentes sources de sulfates de calcium (HH et A). Pour l'ensemble de ces matières premières, la répartition granulométrique s'effectue selon quatre populations. La première possède un diamètre moyen centré autour de  $2 \mu\text{m}$ , la seconde, la plus faible, autour de  $5,3 \mu\text{m}$ , la troisième autour de  $10 \mu\text{m}$  et enfin la quatrième autour de  $32 \mu\text{m}$ .

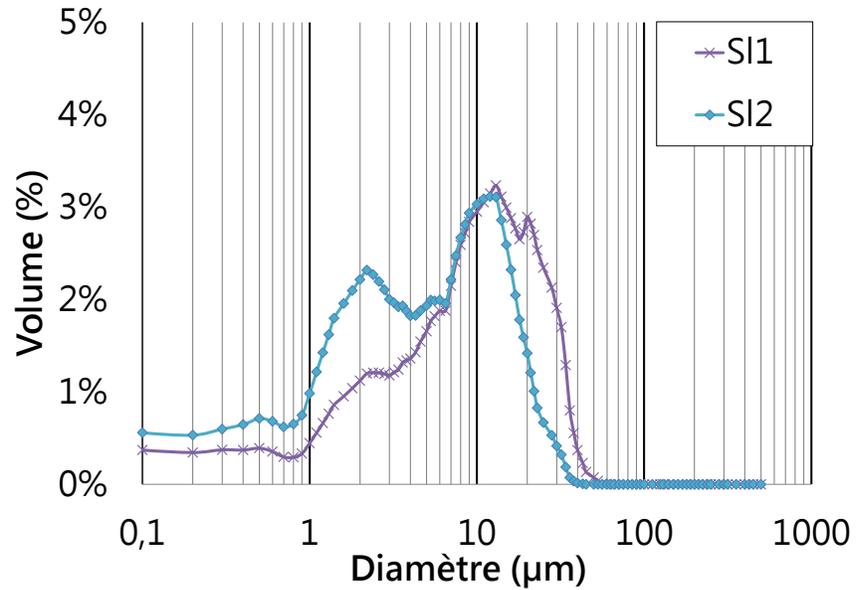


(a)

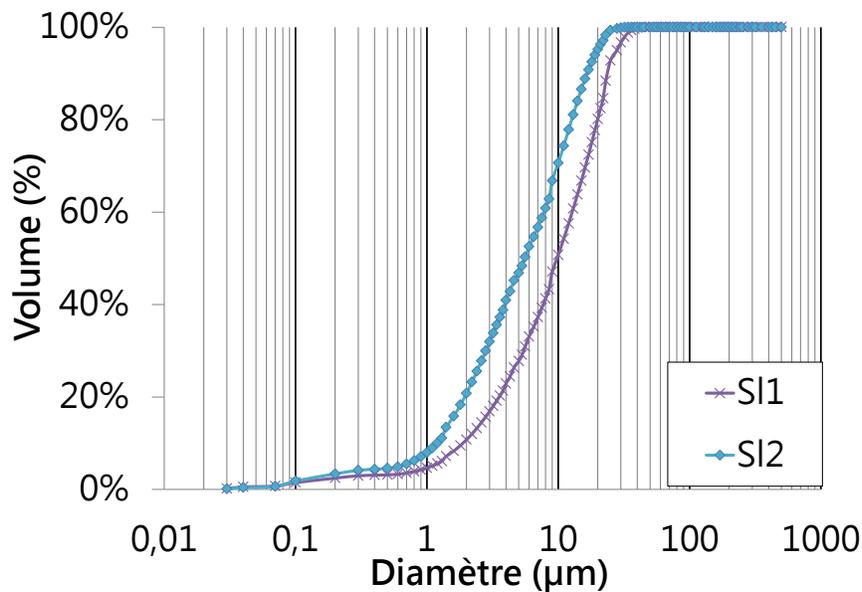


**Figure II.7 : Répartition granulométrique (a) et Courbes cumulées des principales matières premières (b) ; SECAR51 (noté CAC), l'hémihydrate (noté HH) et l'anhydrite (noté A).**

La répartition granulaire des laitiers utilisés, le laitier dit fin provenant de l'usine de Dublin (noté SI2) et celui plus classique provenant de Fos-sur-Mer (noté SI1), se fait selon trois populations (Figure II.8). La première relativement importante possède un diamètre moyen centré autour de 2 µm, la deuxième, la moins importante, autour de 5 µm et pour finir, la troisième un diamètre moyen de grains centré autour de 10 µm. D'une manière générale, le laitier de haut fourneau est plus fin que le ciment d'aluminat de calcium.



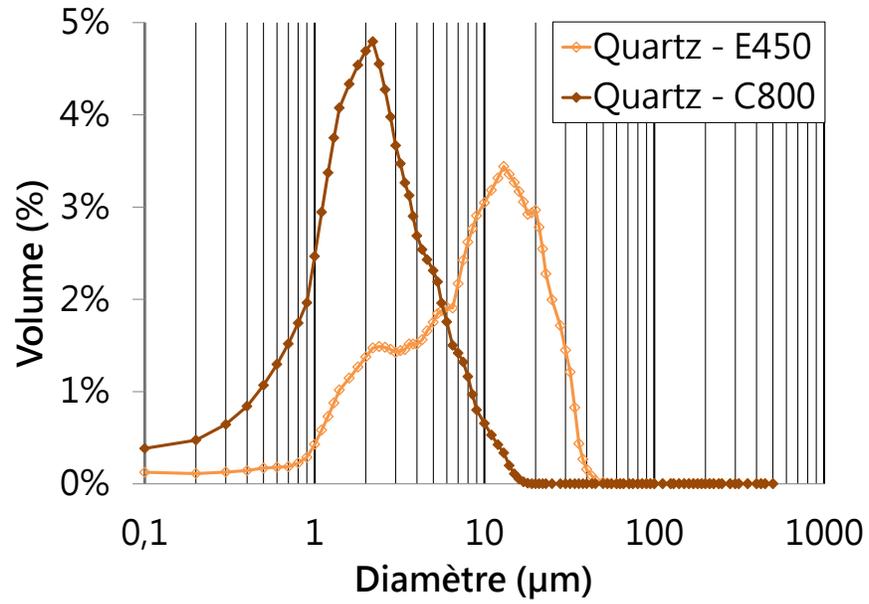
(a)



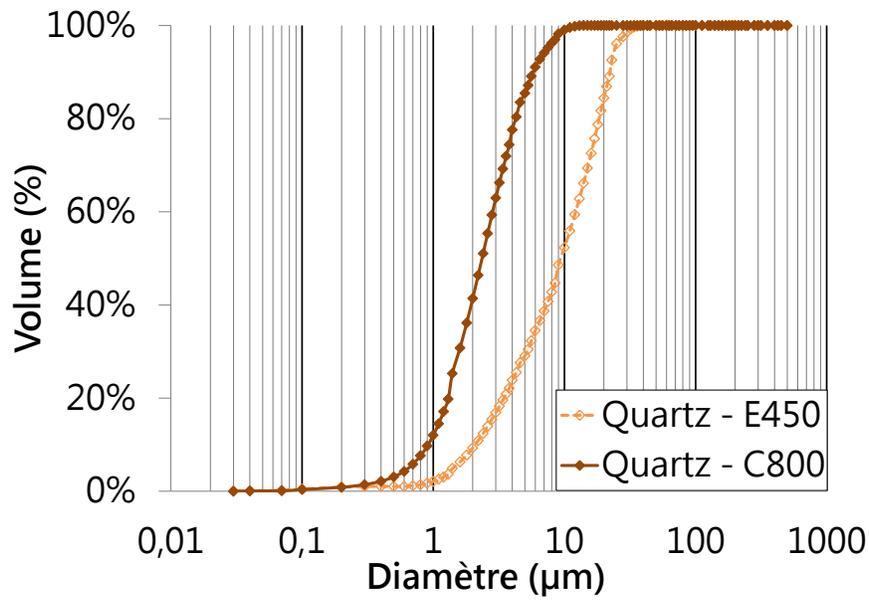
(b)

**Figure II.8 : Répartition granulométrique (a) et courbes cumulées des différents laitiers (b).**

Enfin, la Figure II.9 présente la répartition granulométrique du quartz utilisé. Tout d'abord, le quartz – E450, utilisé pour l'étude de la réactivité du laitier, possède une répartition semblable au laitier de Fos sur mer (SI1). Le quartz – C800, utilisé pour simuler la matière solide contenue dans le déchet type effluent liquide, possède une seule gamme de taille de grains dont le diamètre moyen est centré autour de 2 μm.



(a)



(b)

Figure II.9 : Répartition granulométrique (a) et courbes cumulées des différents quartz utilisés (b).

## II.3 Caractéristiques chimiques et minéralogiques

### Caractéristiques chimiques :

Le Tableau II.4 présente les compositions chimiques du SECAR51 et du laitier (SI1) obtenues par EPMA (Electron Probe Micro-Analyzer) et par ICP-OES.

L'ensemble des résultats sont présentés dans le Tableau II.4 sous forme d'oxydes. Le ciment alumineux de type SECAR 51 contient essentiellement de l'oxyde d'aluminium (proportion voisine de 50%) et de l'oxyde de calcium. Le silicium (5,6% masse de SiO<sub>2</sub>) est contenu dans les phases type C<sub>2</sub>S (notation cimentaire) et géhlénite (C<sub>2</sub>AS, en notation cimentaire). D'autres oxydes dits secondaires, tels que l'oxyde de fer ou encore l'oxyde de titane, sont présents dans sa composition.

Le laitier est riche en oxyde de calcium et en silice, et contient de l'aluminium et du magnésium en proportion conséquente. La présence de Mg plus importante que dans le ciment alumineux est notamment utilisée lors de la quantification du degré de réaction du laitier [45].

Oxydes	CAC <i>EPMA</i>	SI1 <i>ICP-OES</i>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mass.)	52,9	10,7
SiO <sub>2</sub> (% mass.)	5,6	36,1
CaO (% mass.)	37,1	44,0
MgO (% mass.)	0,2	7,25
MnO (% mass.)	-	0,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mass.)	1,47	0,41
TiO <sub>2</sub> (% mass.)	1,97	0,43
Na <sub>2</sub> O (% mass.)	0,23	0,25
K <sub>2</sub> O (% mass.)	0,37	0,25
SO <sub>3</sub> (% mass.)	< 0,2	< 0,2

**Tableau II.4 : Caractéristiques chimiques du CAC (SECAR51) et du laitier (SI1).**

### Caractéristiques minéralogiques :

Comme le montre le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) présenté à la Figure II.10, le ciment alumineux est constitué d'une phase principale, le monoaluminate de calcium (noté CA), dont le pic principal de diffraction se situe à 35° en 2θ(°) (KαCo). La seconde phase principale est l'akermanite (noté C<sub>2</sub>AS-Mg) dont la raie principale de

diffraction est à  $36,5^\circ$  en  $2\theta$ . Le CAC est composé d'autres phases dites secondaires telles que la merwinite ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ) et la larnite (noté  $\text{C}_2\text{S}$ ).

Une étude par affinement Rietveld a été réalisée afin de quantifier les principales phases minéralogiques du ciment. L'ensemble des résultats est recensé dans le Tableau II.5.

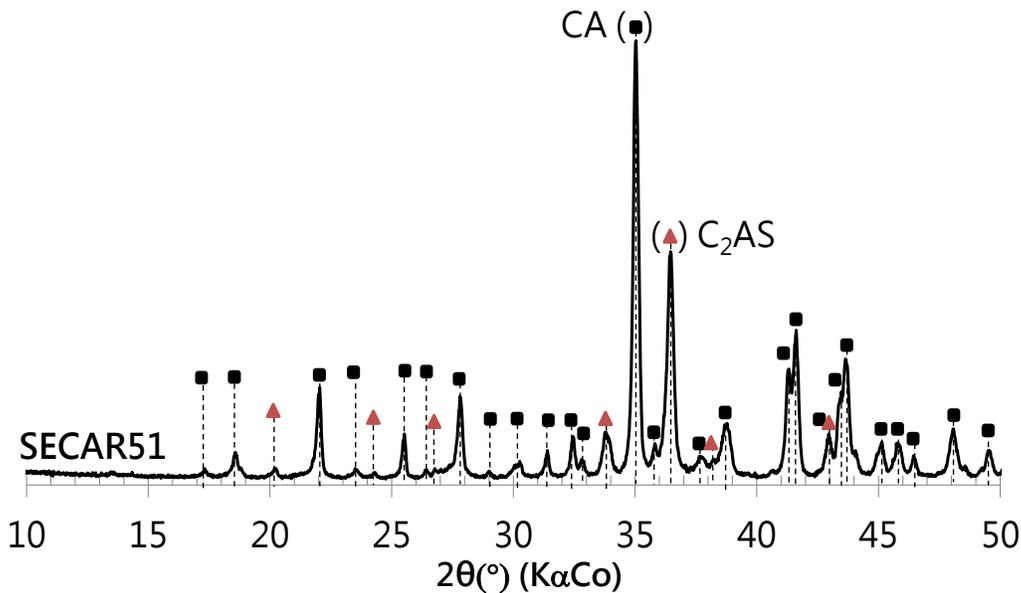


Figure II.10 : Diagrammes de diffraction des rayons X du ciment alumineux (SECAR51).

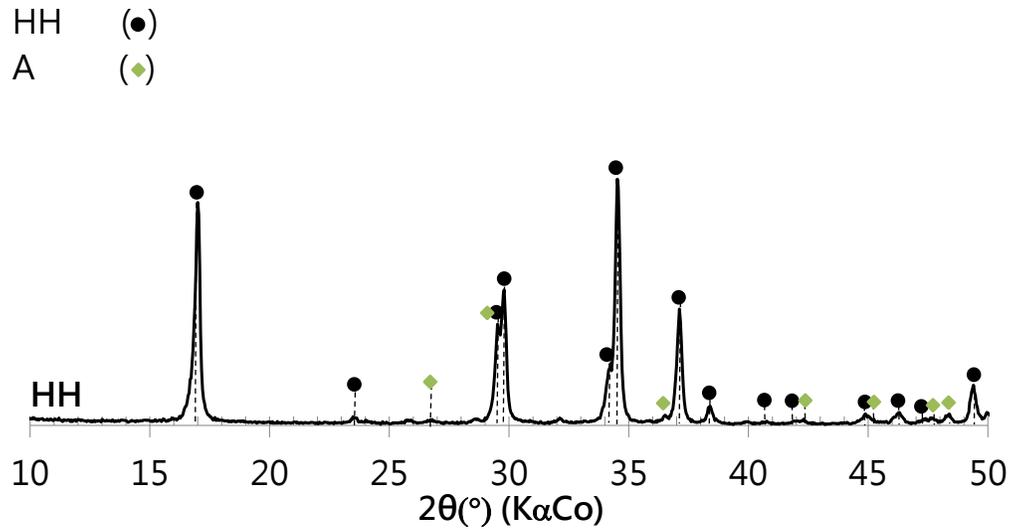
Phases (% mass.)	CA	$\text{C}_2\text{AS-Mg}$	Merwinite	$\text{C}_2\text{S}$	Phase Q <sup>(8)</sup>	CT <sup>(9)</sup>
	68,0	17,5	5,5	4,8	3,8	0,04

Tableau II.5 : Quantification des phases minéralogiques principales du CAC obtenues par affinement Rietveld.

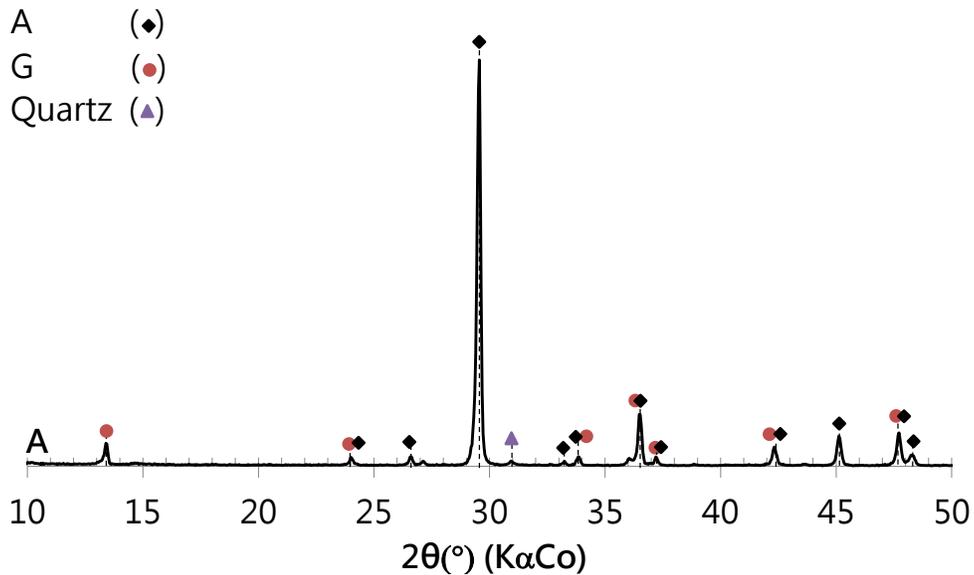
La Figure II.11 présente les diagrammes de diffraction des rayons X pour les deux types de sulfate de calcium utilisés. Les deux sources de sulfates sont principalement composées d'hémihydrate (Figure II.11 (a)) ou d'anhydrite (Figure II.11 (b)), toutefois la présence de phases secondaires telles que du gypse ou du quartz est détectée en faible proportion.

<sup>(8)</sup> Phase Q aussi appelée Pleochroite (notation cimentaire :  $\text{C}_6\text{FA}_4\text{S}$ ).

<sup>(9)</sup> CT : Notation cimentaire désignant la Pérovskite.



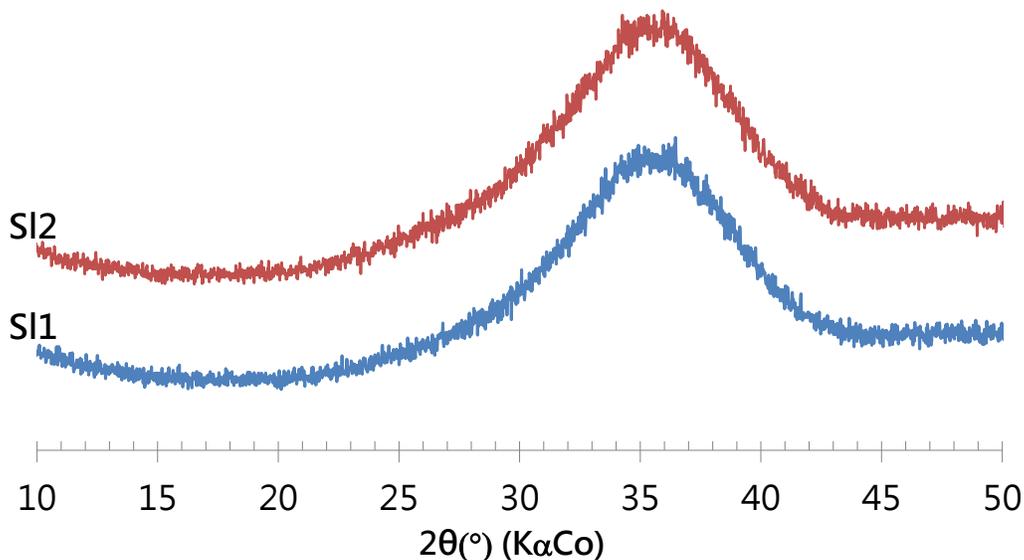
(a)



(b)

**Figure II.11 : Diagrammes de diffraction des rayons X de ; (a) l'hémihydrate et (b) l'anhydrite. La notation (HH) désigne l'hémihydrate, (G) désigne le gypse et (A) désigne l'anhydrite.**

Les diagrammes de diffraction des rayons X de la Figure II.12 permettent de voir que les deux types de laitiers de haut fourneau possèdent une phase vitreuse qui apparaît pour des angles en  $2\theta (^{\circ})$  compris entre  $21^{\circ}$  et  $44^{\circ}$ .



**Figure II.12 : Diagrammes de diffraction des rayons X des deux types de laitiers utilisés.**

## II.4 Préparation des éprouvettes : mise en forme et arrêt d'hydratation

### II.4.1 Préparation des échantillons pour le suivi d'hydratation

Les pâtes de ciment destinées aux études calorimétriques et microstructurales ont été préparées avec un rapport eau-liant (E/L) égal à 0,6. Dans un premier temps, l'ensemble des anhydres est pesé puis mélangé pendant une minute jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène (appréciation visuelle). Par la suite, l'eau est ajoutée à la poudre et l'ensemble est mélangé à l'aide d'un mixeur de cuisine pendant deux minutes à une vitesse de 2 000 tours/min. Les éprouvettes destinées à ces études sont de formes cylindriques (30 mm  $\varnothing$  x 60 mm). Après 24 h de conservation à 20°C, les éprouvettes sont démoulées puis mises sous eau (cure saturée) à cette même température. A chaque âge, trois tranches de 2 à 3 mm d'épaisseur sont découpées du cylindre puis immergées sous isopropanol ou lyophilisées pour procéder à l'arrêt d'hydratation (détail des procédures dans le § II.4.3).

### II.4.2 Préparation des échantillons pour la caractérisation des propriétés macroscopiques

La préparation des éprouvettes 4 x 4 x 16 cm utilisées pour les mesures de résistances mécaniques en compression nécessite une modification de l'étape de mélange de la

pâte (liant + eau). Le mélange s'effectue ici dans un malaxeur à mortier à vitesse lente ( $v = 62$  tours/min), conformément à la norme EN 196-1. Afin d'éviter une agglomération de la poudre dans le bol, celle-ci est ajoutée progressivement à l'eau au cours du mélange. L'insertion du liant dans l'eau dure environ deux minutes. Une fois la totalité du liant insérée, le mélange de la pâte se poursuit pendant encore trois minutes, sans modification de la vitesse de malaxage.

Concernant la cure, l'ensemble des pâtes a été conservé à une température de 20°C. Deux situations d'humidité ont été testées au cours de cette étude : la condition de cure sous eau ou saturée (microstructure et résistance en compression) et la condition de cure endogène (résistance en compression) par insertion des échantillons dans des sacs plastiques étanches. Pour l'ensemble des travaux, les éprouvettes ont été démoulées après les 24 premières heures d'hydratation puis placées dans les différentes conditions de cure.

#### II.4.3 Procédures d'arrêt d'hydratation

La principale difficulté pour l'étude microstructurale des pâtes de ciment hydraté est l'arrêt de l'hydratation à un instant donné, sans endommager ni modifier la nature des produits d'hydratation formés. Deux méthodes ont été testées : la méthode par lyophilisation et la méthode par échange de solvant.

La méthode par lyophilisation est utilisée pour l'étude à très jeune âge, soit un temps d'hydratation inférieur à 24 h. Dans le cas des ciments Portland, cette méthode est connue pour provoquer un arrêt rapide de l'hydratation sans endommager la structure. Toutefois, dans le cas des systèmes ettringitiques, il est à craindre que cette méthode provoque un endommagement et une modification de l'hydrate principal, l'ettringite, du fait de sa forte teneur en eau liée. Le protocole a été le suivant ; les échantillons sont plongés dans de l'azote liquide pendant environ 5 min puis placés dans un lyophilisateur pendant 24 h, à -50°C et à 0,175 mbar absolus pour sublimer la glace qui s'est formée à l'intérieur du réseau poreux.

La méthode par échange de solvant est utilisée pour l'étude à plus long terme, soit un temps d'hydratation supérieur à 24 h, en raison du temps nécessaire au solvant pour remplacer l'eau contenue dans les échantillons. Le protocole consiste à découper de fines lamelles de pâte de 2 mm puis de les immerger dans de l'isopropanol pendant 5 jours. Pour finir, ces lamelles sont placées et maintenues sous vide dans un dessiccateur jusqu'à la réalisation de l'analyse souhaitée.

## II.5 Procédé de cimentation du déchet à l'échelle laboratoire

Comme cité précédemment, deux formes de déchet ont été cimentés à l'échelle laboratoire, une boue siliceuse et une boue de type « Fukushima ». Cependant, malgré leurs caractéristiques différentes, le protocole de cimentation mis en place est le même pour les deux types de déchet. Il est divisé en deux étapes principales ;

- Préparation du déchet

Cette première étape varie selon la forme du déchet à cimenter, tel qu'indiqué dans les § I.2.1 et I.2.2.

- Cimentation du déchet

Une fois le déchet formulé, celui est placé dans le bol de malaxage et mis sous agitation lente pendant 1 min afin de permettre l'homogénéisation de la suspension. En parallèle, les anhydres du liant sont pesés selon les quantités fixées par la formulation, puis mélangés pendant 1 min jusqu'à homogénéisation du liant (appréciation visuelle).

A la suite de ces premières étapes d'homogénéisation du déchet et du liant anhydre, ce dernier est ajouté au déchet sous agitation. Du fait d'une grande quantité d'eau présente dans le déchet, il est nécessaire de procéder à un malaxage en vitesse lente (62 tours/min). A cette faible vitesse on observe souvent une mauvaise homogénéisation du liant dans l'eau. Afin d'éviter une agglomération du liant dans le fond du bol de malaxage, celui-ci est ajouté au déchet sous agitation et de façon progressive. De manière générale, l'insertion du liant dans le déchet dure 2 min. L'ensemble liant plus déchet est ensuite laissé sous agitation pendant 3 min supplémentaires.

A la suite de l'étape de malaxage, la pâte obtenue est divisée en deux. Une première partie de celle-ci sert à la caractérisation du temps d'écoulement au cône de Marsh (§ V.1). La seconde partie est coulée dans des moules en polystyrène de géométrie 40 x 40 x 160 mm afin de caractériser ses propriétés mécaniques (§ V.2).

## III. Techniques de caractérisation

### III.1 Caractérisation des solutions chimiques

Des analyses chimiques de solutions ont été effectuées afin de caractériser la capacité de piégeage du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni ainsi que pour caractériser les solutions porales des matériaux cimentaires en utilisant majoritairement trois techniques : l'ICP-OES, la

chromatographie ionique et l'absorption atomique flamme. La procédure d'extraction des solutions porales ainsi que ces techniques sont présentées dans la partie suivante.

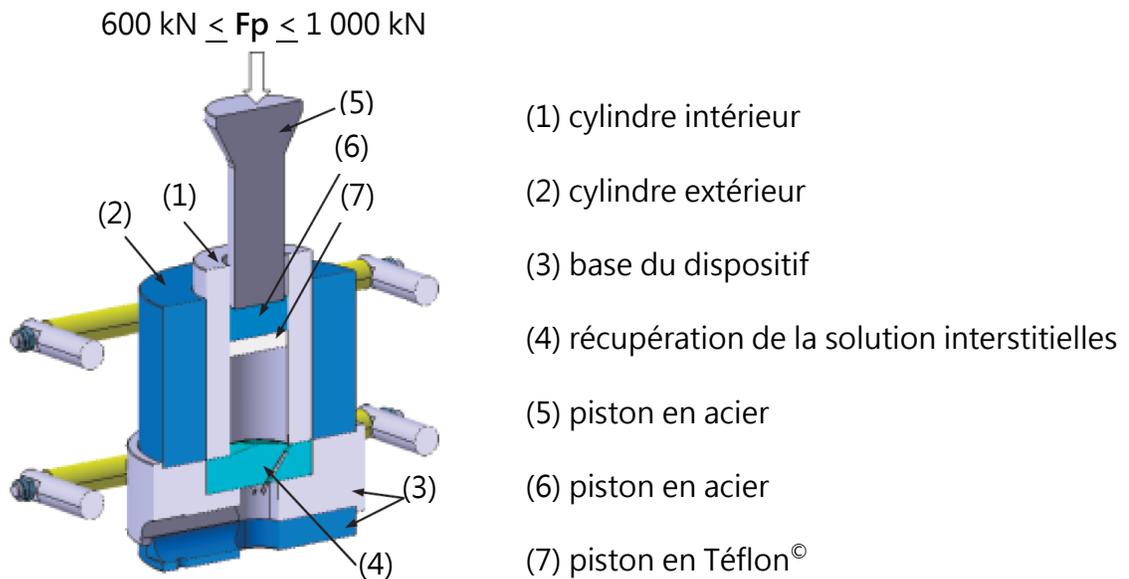
### III.1.1 Extractions porales

Les extractions de solutions porales ont été effectuées sur des pâtes de ciment âgées de 2 h à 91 jours. Au préalable, 400 g de pâte sont coulées dans des piluliers en plastique maintenus scellés pendant 24 h. Après ce délai, les pâtes sont démoulées puis testées ou mises en condition de cure sous eau à 20°C pour être mesurées à des échéances ultérieures.

L'appareil utilisé [130] consiste à comprimer une pâte à l'aide d'une presse et ainsi de permettre la récupération de la solution extraite (Figure II.13). L'ensemble des solutions porales a été extraite à une pression de l'ordre de 600 kN pour les échéances inférieures à 24 h et autour de 1 000 kN pour les échéances ultérieures. Il est nécessaire de maintenir ces pressions maximales pendant quelques minutes afin de pouvoir extraire entre 5 et 10 ml de solution porale, selon l'échéance. Par la suite, le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre électronique, LPH430T pH-Meter. Pour finir, l'ensemble des solutions porales est filtrée à 0,45 µm puis acidifiée par ajout de 2% d'acide nitrique. L'acidification des solutions est indispensable car cela évite la précipitation de phases stables à fort pH. Avant de procéder aux analyses, ces solutions sont stockées à 5°C afin de limiter la mobilité des espèces en solution et ainsi prévenir toute précipitation.

Les concentrations en anions tels que les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  sont mesurées à l'aide d'un chromatographe ionique. En revanche, le dosage des cations tels que les ions  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , ... sont obtenus par ICP-OES (description § III.1.2).

L'application d'une pression pour l'extraction des solutions porales est connue pour avoir une influence sur les concentrations des ions présents en solution [45], [130]. En effet, l'application d'une forte pression peut entraîner un changement sur la structure des hydrates tels que l'ettringite et ainsi influencer la composition chimique des solutions extraites. Il sera donc nécessaire de minimiser la pression appliquée pour procéder à l'extraction de la solution porale, mais également d'assurer une répétabilité des pressions exercées, dans le but de permettre une comparaison entre chaque solution extraite par cette méthode.



**Figure II.13 : Dispositif mis en place pour procéder à l'extraction des solutions porales (d'après [130]).**

### III.1.2 ICP-OES

L'analyse par ICP-OES permet le dosage des cations majeurs tels que le  $\text{Ni}^{2+}$ , le  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{2+}$ , etc... L'appareil utilisé est un ICP-OES Optima 7000DV de Perkin Elmer. Le principe de la mesure repose sur la nébulisation suivie de l'ionisation d'un échantillon dans un plasma d'argon ( $6\,000^\circ\text{C} - 8\,000^\circ\text{C}$ ). Suite à cette étape d'ionisation, les atomes de l'échantillon sont excités à un niveau d'énergie supérieur. Le retour à l'état fondamental de ces atomes, soit un retour à l'état stable, est accompagné par l'émission d'une intensité lumineuse caractéristique de chaque élément analysé. L'intensité de cette radiation est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. Avant toute mesure, il est nécessaire de procéder à une gamme d'étalonnage.

### III.1.3 Spectrométrie d'adsorption atomique à flamme (AAS-Flamme)

Les mesures par spectrométrie d'adsorption atomique à flamme sont réalisées afin de doser les ions alcalins tels que le  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et le  $\text{Cs}^+$  contenus dans les échantillons. L'appareil utilisé est un spectromètre d'absorption atomique à flamme Perkin Elmer, AAnalyst 400. Les essais ont été réalisés au sein du service commun d'analyses chimiques de l'institut de Géosciences Environnement Toulouse (GET).

Le dosage des ions est basé sur la détection de l'intensité lumineuse émise par l'ion excité thermiquement lors de son retour à l'état fondamental. L'intensité émise par l'ion est directement proportionnelle à sa concentration. Au préalable, il est nécessaire de procéder à une courbe d'étalonnage pour chaque ion mesuré. La filtration des échantillons à 0,45 µm et leurs acidifications sont également réalisées avant toute mesure par AAS-Flamme. La complexité de la composition d'une boue a nécessité la mise en place d'une méthode d'analyse par ajout dosée, limitant les effets de la matrice.

### III.1.4 Chromatographie ionique

Le dosage des anions a été réalisé par chromatographie ionique. Cet appareillage, de la marque Dionex et du modèle ICS-3000, comporte une colonne de séparation composée d'une résine échangeuse d'ions chargée soit positivement (pour séparer les anions) soit négativement (pour la séparation des cations). La migration des espèces ioniques à l'intérieur de la colonne est assurée par l'éluant. En sortie de colonne, chaque élément alors séparé donne un signal de conductivité, détecté par le conductimètre. L'amplitude du signal va dépendre de la conductivité de l'ion, de sa charge, mais également de sa concentration. Comme pour toutes techniques de caractérisation, il est nécessaire d'effectuer avant toutes mesures un étalonnage avec des solutions de concentration connues. Cela va notamment permettre de déterminer les temps de rétention des différents éléments dans la colonne.

## III.2 Calorimétrie

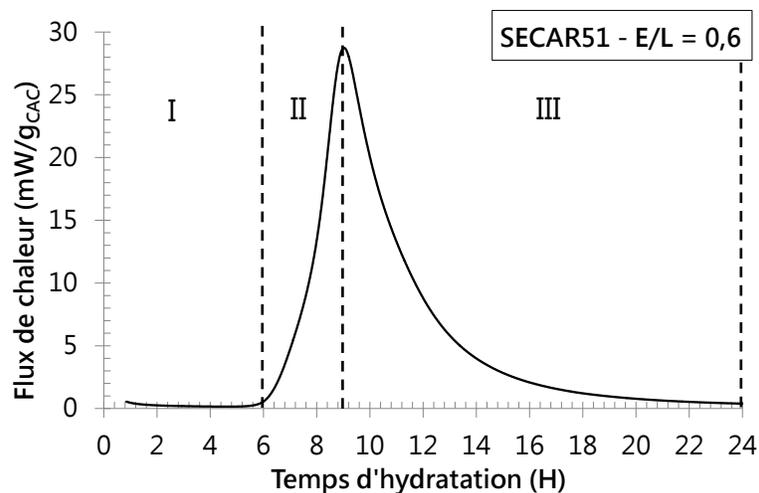
### III.2.1 Calorimétrie isotherme

La mesure de calorimétrie isotherme est une méthode utilisée pour déterminer les cinétiques de réaction des pâtes de ciments pures ou composés pour une température fixée (Figure II.14). Elle permet également de déterminer la chaleur dégagée au cours de la réaction d'hydratation, exprimé en  $J.g^{-1}$  de liant. Les chaleurs dégagées sont présentées sous forme de chaleur cumulée. Du fait que les pâtes de ciments sont mélangées à l'extérieur de l'appareil, le premier pic de dissolution ne peut être mesuré ( $t \leq 45$  min). Seule l'évolution du flux de chaleur des réactions d'hydratation ultérieures peuvent être mesurée.

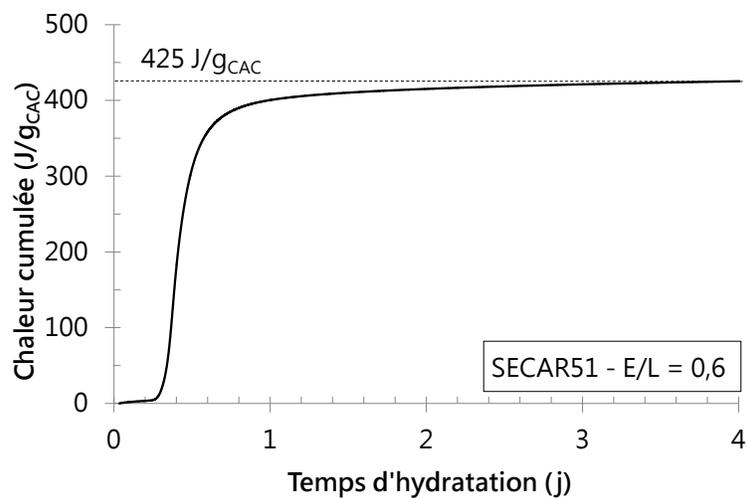
Les mesures ont été réalisées à 20°C à l'aide du calorimètre TAM Air de la société TA Instrument. Tout d'abord, 5 g de pâtes sont introduits dans une ampoule en verre scellée

par la suite à l'aide d'une capsule métallique adaptée à cet effet. L'ensemble est alors placé dans le calorimètre. Les flux de chaleur de l'ensemble des échantillons ont été mesurés pendant 4 à 7 j.

La Figure II.14 présente à titre d'exemple les courbes de calorimétrie isotherme des systèmes à base de ciment d'aluminate de calcium (noté SECAR51). On y retrouve une zone de période dormante survenant après la dissolution initiale (période I), suivie par une période d'accélération (période II) et se terminant par une période de décélération (période III). La période d'accélération traduit la chaleur associée à la dissolution des anhydres et à la nucléation-croissance des hydrates ; la période de décélération traduit une limitation dans la cinétique potentiellement associée aux mécanismes de diffusion.



(a)



(b)

**Figure II.14 : Courbes de calorimétrie isotherme d'un ciment d'aluminate de calcium (SECAR51) ayant un E/L = 0,6 et à 20°C. (a) courbe de flux de chaleur dégagée au cours de l'hydratation et (b) courbe chaleur dégagée au cours de l'hydratation.**

Les courbes de dégagement de chaleur fournies par les essais de calorimétrie isotherme vont également permettre de caler le modèle thermique utilisée dans ces travaux pour estimer la température dégagée par l'hydratation des mélanges contenus dans un fût d'un mètre cube. Le détail du modèle employé est décrit dans la partie V.4.

### III.2.2 Calorimétrie semi-adiabatique Langavant

Il est également possible d'effectuer le suivi des cinétiques d'hydratation via la méthode par calorimétrie semi-adiabatique, dite méthode de calorimétrie Langavant (NF EN 196-9). Cette méthode consiste à introduire un mélange cimentaire, dès la gâchée, dans un vase de Dewar afin de mesurer l'évolution de la température au cours de l'hydratation. A partir de cette évolution et des caractéristiques intrinsèques de l'appareillage (coefficients de déperdition de chaleur notamment), il est possible de déterminer la quantité de chaleur dégagée par la matrice cimentaire au cours de son hydratation. Ainsi, à une échéance donnée, la chaleur d'hydratation de la matrice contenue dans l'éprouvette est équivalente à la somme de la chaleur cumulée dans le Dewar et de la chaleur dissipée vers le milieu ambiant depuis le lancement de la mesure. Pour cette méthode, la quantité de chaleur dégagée est également exprimée en  $J.g^{-1}$  de liant.

## IV. Caractérisation microstructurale

### IV.1 Spectrométrie infrarouge (FTIR)

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une technique de caractérisation basée sur l'adsorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Cette technique permet d'analyser des fonctions chimiques présentes dans le matériau via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Le principe de mesure repose sur l'enregistrement de la diminution de l'intensité réfléchie ou transmise du rayonnement (absorption) lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux (longueur d'onde) est voisine de l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge compris entre  $4\ 000\ cm^{-1}$  et  $400\ cm^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. L'appareil utilisé est de la marque PerkinElmer et du modèle Frontier FTIR.

## IV.2 Diffraction de rayons X (DRX)

La mesure par diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer la nature des produits cristallisés. L'ensemble des analyses a été effectuée sur un diffractomètre de type Siemens D5000 équipé d'un monochromateur arrière SOLLER et d'une anticathode au cobalt ( $\text{CoK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ ). Toutes les analyses ont été réalisées sur des matériaux broyés au mortier d'agate au passant à  $80 \mu\text{m}$ . Les conditions d'acquisitions étaient les suivantes : plage angulaire de  $4 - 70^\circ$  (en  $2\theta(^\circ)$ ) avec un pas de temps de  $0,04^\circ$  et un temps par pas de  $2,0 \text{ s}$ .

La mesure par DRX permettant de déterminer la nature des produits cristallisés notamment au cours de l'hydratation des pâtes de ciments, elle a été utilisée afin de suivre la consommation des phases anhydres et l'évolution de la formation de phases hydratées cristallisées au cours du temps. Le suivi des hydrates mal cristallisés, tels que l' $\text{AH}_3$  et les C-S-H ne peut être réalisé par DRX. Pour cela, d'autres techniques de caractérisations complémentaires telles que l'analyse thermogravimétrique et la microscopie électronique à balayage sont employées.

Pour des cas appropriés (matériaux cristallisés, dont le modèle structural est connu), la technique de DRX permet d'affiner la structure d'un composé et de quantifier les différentes phases en présence par affinement Rietveld. Cette méthode consiste à affiner un diffractogramme calculé à partir d'un modèle structural pour le faire correspondre au diffractogramme expérimental en ajustant les paramètres du modèle par la méthode des moindres carrés. Cette méthode sera notamment employée pour déterminer la quantité de phase CA dans le ciment. Pour cela, le calcul a été réalisé à l'aide du logiciel d'affinement HighScore Plus<sup>®</sup>.

## IV.3 Analyse thermique (ATG/DSC)

L'analyse thermogravimétrique (TG) couplée à l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a été réalisée à l'aide de l'appareil STA 449 F3 Jupiter<sup>®</sup> –TG-DSC Simultanées de la marque NETZSCH. Il s'agit d'un appareil « simultaneous thermal analysis » qui regroupe une TG et une DSC en un seul et même appareil.

Le principe consiste à mesurer, en parallèle, la différence d'enthalpie entre un échantillon et une référence ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et la perte de masse de ce même échantillon lors de la montée en température. Dans notre cas, nous avons utilisé les conditions suivantes : montée en température jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ , avec une rampe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et sous air. Avant toutes mesures, l'échantillon est préalablement broyé au mortier d'agate au passant de  $80 \mu\text{m}$ .

Les résultats sont ensuite traités grâce au logiciel NETZSCH Proteus - Thermal Analysis. Ce traitement permet d'obtenir des courbes différentielles (DTG) nécessaires à l'identification de la nature des hydrates décomposés (Tableau II.6). De même, dans certains cas (formulation contenant une forte teneur en sulfate de calcium), il a été nécessaire de procéder à une étape de déconvolution, afin de pouvoir séparer le pic du gypse de celui de l'ettringite [131].

Phases	Températures de déshydratation (°C)
Ettringite	100 – 150
Monosulfoaluminate de calcium	170
Gypse	140 - 160
Hémicarboaluminate (Hémi-SO <sub>4</sub> )	150 - 180
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	180 - 200
AH <sub>3</sub> , Hémi-SO <sub>4</sub>	290 - 310

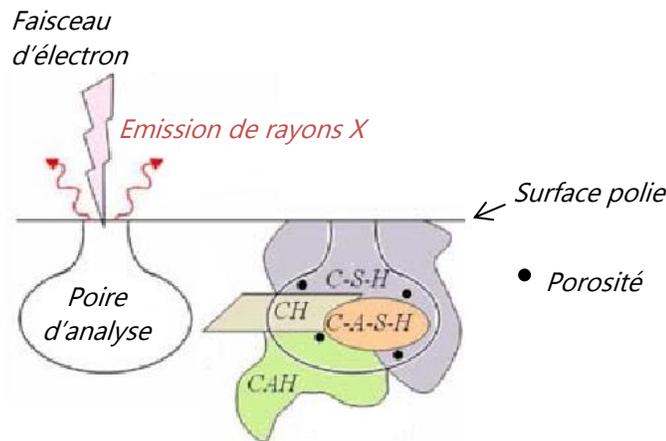
**Tableau II.6 : Récapitulatif des principaux pics de déshydratation identifiée par DTG.**

#### IV.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyses chimiques par EDS/EPMA

La microscopie électronique à balayage permet d'observer le développement de la microstructure et d'analyser localement la chimie des phases présentes dans les pâtes de ciment, à l'aide notamment de la sonde EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

La préparation des échantillons repose sur une succession d'étapes. Dans un premier temps, les échantillons sont coupés puis imprégnés sous vide dans une résine époxy (MECAPREX MA2+). Après un temps de séchage de la résine équivalent à 24 h, les échantillons sont polis à l'aide d'une succession de tapis et de solutions diamantées de plusieurs finesses (12, 4, 3 et 1 microns).

Le microscope utilisé est le JSM-6380LV de la société JEOL. Celui-ci est couplé à une sonde EDS (Bruker AXS Microanalysis GmbH) afin de permettre l'analyse chimique des phases présentes. Cependant, lors de la réalisation des essais à la microsonde électronique (EDS) sur une surface ayant un volume d'analyse de 10 µm<sup>3</sup>, la composition obtenue correspond à une composition moyenne caractéristique du volume. Ce volume, nommé poire d'analyse contient plusieurs hydrates, comme illustré dans la Figure II.15. Par conséquent, la composition chimique mesurée ne correspond pas aux compositions exactes des hydrates connus comme l'ettringite et autres aluminates de calcium hydratés.



**Figure II.15 : Schématisation de la poire et exemple d'un cas d'analyse présentant différentes natures d'hydrate contenue dans la poire d'analyse (inspiré de [132]).**

L'étude de la morphologie des cristaux d'ettringite formés à différentes échéances dans les systèmes a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG). Cette technologie repose sur le même principe que le MEB classique sauf que la production d'électron via le canon à électron s'effectue à partir d'une cathode dite froide à émission de champ. Cette technologie permet d'atteindre la résolution sub-nanométrique. Le modèle de MEB-FEG utilisé est JSM 7800F Prime de la société JEOL.

Pour des quantifications chimiques plus précises, la microsonde électronique ou EPMA (Electron Probe Micro-Analyzer) a été utilisée. C'est une méthode basée sur la spectrométrie des rayons X émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau incident d'électrons. Plus précisément, sous l'impact du faisceau d'électron, une perturbation des atomes du matériau va avoir lieu. Le retour des atomes à leurs états initiaux va s'accompagner d'une émission de photon X d'énergie et de longueur d'onde caractéristique de l'atome émetteur. Les photons X alors émis seront détectés par un ou plusieurs spectromètres. Afin de garantir des résultats quantitatifs, le matériau analysé est comparé à des témoins, dont la composition chimique a été préalablement déterminée par d'autres analyses. Les essais à la microsonde électronique et au MEB-FEG ont été réalisés au centre de MicroCaractérisation Raymond Castaing de Toulouse sur le modèle CAMECA SXFive.

## V. Propriétés physiques macroscopiques

### V.1 Essai d'écoulement

Le temps d'écoulement des pâtes de ciment a été déterminé à l'aide d'un cône de Marsh dont l'ajutage est fixé à 4 mm (Figure II.16). Cette mesure permet d'estimer la maniabilité des pâtes de ciment. Les critères de maniabilité ont été fixés empiriquement (critères visuels) et sont présentés dans le Tableau II.7.

Critères	$V_{\text{pâte}}$ (ml)	Temps d'écoulement (s)
Maniabilité acceptable	500	$20 \leq t \leq 100$
Maniabilité non acceptable	500	$t \geq 100$

**Tableau II.7 : Critères de maniabilité pour notre étude.**

D'après le Tableau II.7, les critères fixés visuellement considèrent que :

- A partir de 20 s la pâte est suffisamment stable (absence de phénomène de ségrégation et de ressuage à 24 h).
- A partir de 100 s un changement de comportement rhéologique est observé avec le passage d'un écoulement continu à un écoulement saccadé de la pâte.



**Figure II.16 : Cône de Marsh ayant un ajutage fixe de 4 mm.**

### V.2 Résistances mécaniques

Les résistances mécaniques en compression ont été réalisées sur pâtes. Le protocole mis en place pour cette mesure a été défini en interne. Il consiste à couler 3 éprouvettes de

dimensions 40 x 40 x 160 mm à partir de 1 800 g de pâte dans des moules en polystyrène.

A long terme, la mesure des résistances permet de déduire si des microfissures sont présentes notamment à cause de la formation d'ettringite secondaire.

Les essais de résistances mécaniques à la compression ont été réalisés sur une presse de type IGM pouvant mesurer des résistances allant jusqu'à 100 kN. Au-delà, il a été nécessaire d'utiliser une presse normalisée de type RP 30/200 FP, commercialisée par la société 3R, pouvant mesurer jusqu'à 300 kN. Pour les deux presses, la vitesse de montée en pression a été fixée selon la norme (NF EN-196) à  $2,4 \text{ kN.s}^{-1}$ .

### V.3 Variations dimensionnelles

Les mesures de variations dimensionnelles sont réalisées sur des éprouvettes 40 x 40 x 160 mm de pâte de ciment, munies de plots en laiton à chaque extrémité. Afin de suivre l'évolution du gonflement au cours du temps, ces éprouvettes sont conservées sous eau dans une salle climatisée à 20°C. L'essai est effectué à l'aide d'un dispositif équipé d'un comparateur permettant de réaliser des mesures avec une précision de l'ordre de 0,001 mm (Figure II.17). Avant toute mesure, il est nécessaire de réaliser le zéro du comparateur à l'aide d'une tige en Invar<sup>(10)</sup> de 160 mm de longueur (NF EN-196).



**Figure II.17 : Dispositif pour les essais de variations dimensionnelles.**

---

<sup>(10)</sup> *Invar* : C'est un alliage composé de 64% de fer et de 36% de nickel possédant un coefficient de dilatation très faible.

## V.4 Modélisation Thermo-Hydro-Chimique (THC)

Le processus d'hydratation des matrices cimentaires étant responsable de la génération de chaleur dans les systèmes, le modèle destiné à prédire l'élévation de température est basée sur un modèle de prédiction du processus d'hydratation des mélanges.

### V.4.1 Principe général du modèle d'hydratation

Le modèle ainsi mis en place dans le cadre de ces travaux est un modèle d'hydratation multiphasique couplé, prenant en compte la température et la teneur en eau des mélanges. Celui-ci a été développé par [133] et correspond à une modélisation phénoménologique des réactions d'hydratation des ciments à base de pouzzolanes. Le modèle multiphasique prend en compte les lois de comportement et d'hydratation propres à chaque composant du liant (ciment et sulfate de calcium). De même, le développement de l'hydratation des anhydres du liant entraîne une consommation de l'eau et un dégagement de chaleur, modifiant ainsi les équilibres hydriques et thermiques du matériau. Les variations de teneur en eau et de chaleur au sein de la pâte vont à leur tour conduire à la modification des cinétiques d'hydratation induite par l'activation hydrique et thermique résultante. Ainsi, grâce aux fonctions de couplages, le modèle prend en compte simultanément l'évolution de l'hydratation des anhydres, la température dégagée et la teneur en eau. Pour permettre ceci, le modèle est basé sur des lois de cinétique d'hydratation (propres à chaque espèce) couplées à l'équation de conservation de la masse d'eau et à l'équation de conservation de la chaleur. Le principe général de la modélisation est présenté à la Figure II.18.

Comme indiqué précédemment, le modèle est basé sur une loi de cinétique d'hydratation propre à chaque anhydre du liant, une loi de conservation de la masse d'eau et une loi de conservation de la chaleur afin de représenter les échanges thermiques externes au cours de l'hydratation :

$$\dot{\alpha}_i = F(\alpha_i, W, T) \quad \text{Equation II.2}$$

$$\dot{W} = -div(-D_w \overrightarrow{grad} W) + \sum Q_{th i}^W \cdot f_i \cdot \alpha_i \quad \text{Equation II.3}$$

$$\rho c \cdot \dot{T} = -div(-\lambda \overrightarrow{grad} T) + \sum Q_{th i}^T \cdot f_i \cdot \alpha_i \quad \text{Equation II.4}$$

Où ;

- $\alpha_i$  correspond au degré d'hydratation de la phase anhydre « i ». Ainsi, il correspond au rapport entre la masse d'anhydre consommée et la masse d'anhydre initiale.
- $W$  est la teneur volumique en eau totale présente dans la pâte de ciment. Il s'exprime en  $m^3/m^3$  de pâte.
- $T$  est la température exprimée en degré Celsius ( $^{\circ}C$ ).
- $\rho$  est la masse volumique de la pâte de ciment ( $kg.m^{-3}$ ).
- $c$  est la capacité calorifique massique de la pâte ( $J.^{\circ}C^{-1}.kg^{-1}$ ).
- $\lambda$  est la conductivité thermique de la pâte ( $W.^{\circ}C^{-1}.m^{-1}$ ).
- $D_w$  est le coefficient de transport d'eau exprimé en  $m^2.s^{-1}$ .
- $Q_{thi}^W$  correspond à la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation complète de l'anhydre « i » et est exprimé en  $m^3/kg$ . Cette quantité est déterminée par une équation bilan pour chaque type d'anhydre.
- $Q_{thi}^T$  correspond à la chaleur produite par l'hydratation complète de l'anhydre « i » ( $J/kg_{CAC+CSHX}$ ).

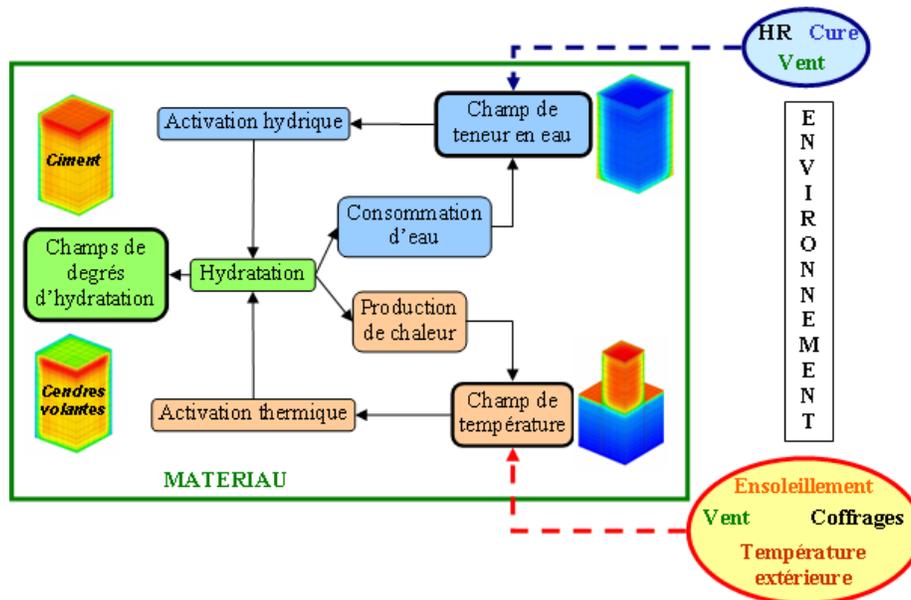


Figure II.18: Principal général de la modélisation [133].

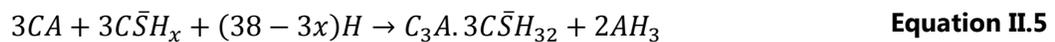
Aux équations précédentes s'ajoutent l'impact des échanges thermiques entre la structure qui s'hydrate et son environnement extérieur (refroidissement des surfaces, séchage au contact d'un air plus sec,...), mais également l'impact des échanges hydriques (condition de cure et humidité du milieu ambiant).

#### V.4.2 Stœchiométrie de l'hydratation des anhydres du ciment

##### Identification des produits d'hydratation :

Dans le modèle développé par Buffo-Lacarrière [133] et Kolani [134], seuls les hydrates stables formés lors de l'hydratation du clinker et des additions pouzzolaniques sont pris en compte. Le principe de ce modèle d'hydratation est de corrélérer la composition chimique de chaque constituant du liant à la quantité d'hydrates formés lorsque l'hydratation des mélanges est totale. Les coefficients stœchiométriques des hydrates doivent être identifiés pour connaître le nombre d'oxydes consommés et la demande en eau permettant la formation des produits.

Dans le cas des mélanges à base de CAC et de sulfate de calcium, le produit stable de l'hydratation est principalement l'ettringite. Pour rappel, la formation de cet hydrate est issue de la réaction entre la phase principale du CAC (phase CA) et du sulfate de calcium selon l'équation suivante :



Sachant que l'élévation principale de température est liée à cette réaction de formation de l'ettringite, les calculs de modélisation ont été calés sur les 7 premiers jours d'hydratation. Ainsi, dans le cas de ces mélanges, l'hydratation du laitier n'a pas été prise en compte.

##### Evolution de la quantité des hydrates :

A chaque pas de calcul, la quantité d'hydrates formé noté  $x$  peut être calculée à l'aide de la relation suivante :

$$n_x(t) = q(x) \times \alpha_i(t) \quad \text{Equation II.6}$$

Où ;

- $n_x(t)$  correspond à la quantité de l'hydrate  $x$  en mole au temps  $(t)$ ,
- $q(x)$  correspond à la quantité de l'hydrate  $x$  en mole à hydratation complète,
- $\alpha_i(t)$  correspond au degré d'hydratation de la phase  $i$  au temps  $t$ .

### V.4.3 Lois des cinétiques d'hydratation

Des études ont révélé que la cinétique d'hydratation des liants hydrauliques résulte de la concurrence entre deux phénomènes opposés [135], [136]. D'une part, la dissolution des anhydres du liant conduit à une progressive sursaturation de la solution interstitielle. Cette sursaturation, responsable de la précipitation des composés hydratés, entraîne une accélération des cinétiques globale d'hydratation. D'autre part, étant donné qu'il est nécessaire que l'eau entre en contact avec les phases anhydres pour mettre les réactions d'hydratation, un ralentissement progressif de la cinétique d'hydratation, provoqué par la formation d'une couche d'hydrate à la surface des grains d'anhydres, va être observé.

Dans les premiers temps de l'hydratation, peu d'anhydres réagissent, laissant ainsi de nombreuses surfaces d'anhydres accessible à l'eau. Dans ce cas-ci, la cinétique est principalement contrôlée par la sursaturation de la solution interstitielle. A un temps plus avancé, la couche formée à la surface des grains d'anhydres freine l'accès des anhydres à l'eau. La cinétique est alors contrôlé par l'accessibilité plus ou moins facile de l'eau aux anhydres.

De même, la cinétique d'hydratation est également influencée par les variations de température du milieu réactionnel, notamment pris en compte par une loi de type Arrhenius [Arrhenius, 1995]. La prise en compte des différents phénomènes modifiant la cinétique d'hydratation, est faite à partir d'une loi de cinétique d'hydratation initialement proposée par Buffo-Lacarrière [133] et améliorée par Kolani [134], permettant ainsi de gérer l'hydratation des constituants du liant de façon indépendante (Equation II.7).

$$\dot{\alpha}_i = A_i \cdot g_i \cdot \pi_i \cdot h_i \cdot s_i \quad \text{Equation II.7}$$

Où :

- $i$  est l'anhydre considéré pour la loi de cinétique,
- $A_i$  est un paramètre de calage de cinétique globale,
- $g_i$  est la fonction prenant en compte l'influence du cycle dissolution-sursaturation-précipitation,
- $\pi_i$  est la fonction qui gère la disponibilité de l'eau pour l'hydratation,
- $h_i$  est la fonction décrivant l'influence de la température
- $s_i$  est la fonction qui prend en compte l'activation chimique des additions dans le cas des liants composés.

Dans notre cas, n'ayant pas pris en compte la présence d'additions comme phase réactive (considéré comme un filler inerte durant les premiers jours d'hydratation), le dernier paramètre ( $s_i$ ) n'est pas pris en considération dans cette équation.

Processus de dissolution-précipitation (paramètre  $g_i$ ) :

Pour rappel, lors de l'hydratation des anhydres du liant, deux phases se distinguent. Une phase de dissolution des anhydres et une phase de précipitation des hydrates. Dans le cas de nos mélanges CAC-C $\bar{S}$ H $_x$ , ce cycle de dissolution-précipitation est accéléré par la sursaturation de la solution interstitielle en sulfate, calcium et aluminium. La modélisation proposée par Buffo-Lacarrière [133] et Kolani [134] considèrent que l'accélération des cinétiques d'hydratation augmente linéairement avec le degré d'hydratation du ciment (CAC) selon l'Equation II.8. Ainsi, ces auteurs supposent que la compétition entre les vitesses de dissolution des anhydres et de précipitation des hydrates est en faveur de la sursaturation. De façon générale, ce phénomène se produit à la surface des grains d'anhydres, le modèle considère que l'activation de la cinétique est conditionnée par un volume de solution interstitielle limité au voisinage du grain d'anhydre. Ce volume maximal de solution interstitielle que peut sursaturer un grain du mélange anhydre (CAC-C $\bar{S}$ H $_x$ ) est pris en compte à travers un paramètre de teneur seuil noté  $W_{pseuil}$ . En ce qui concerne les additions minérales (purements pouzzolaniques ou laitiers), la dissolution est activée par la présence d'alcalin dans la solution interstitielle, issus de la dissolution du CAC, à jeune âge (7 jours). Cette fois-ci, la cinétique de dissolution est proportionnelle à la concentration en ions dans la solution interstitielle totale issus de la dissolution du CAC.

$$g_i = \frac{\alpha_c \cdot C_{p0clinker}}{MIN(W_{pseuil}, W_p)} \quad \text{Equation II.8}$$

$$g_i = \frac{\alpha_c \cdot C_{p0clinker}}{W_p} \quad \text{Equation II.9}$$

Où :

- $\alpha_c$  est le degré d'hydratation du clinker,
- $C_{p0clinker}$  est la concentration volumique initiale de clinker dans la pâte,
- $W_p$  est la teneur en eau de la pâte exprimée en concentration volumique,
- $W_{pseuil}$  correspond à la teneur en eau seuil,
- $MIN(W_p, W_{pseuil})$  est le minimum de  $W_p$  et de  $W_{pseuil}$ .

Dans ces équations, la teneur en eau étant une donnée commune elle est déterminée à partir de l'équation de conservation de la masse d'eau. Cette équation fait intervenir la consommation en eau de chaque anhydre, obtenue à partir de la demande en eau molaire de chaque réaction d'hydratation ;

$$Q_{thi}^W(t) = V_{mH_2O} \cdot \frac{\partial W}{\partial \alpha_i}(t) \quad \text{Equation II.10}$$

Où :

- $V_{mH_2O}$  est le volume molaire de l'eau,
- $\frac{\partial W}{\partial \alpha_i}$  est la consommation molaire d'eau par l'anhydre  $i$  (dépend de la stœchiométrie).

Accessibilité de l'eau aux anhydres (paramètre  $\pi_i$ ) :

Pour rappel, la fonction  $\pi$  dans l'Equation II.7 modélise un ralentissement des cinétiques de réaction provoqué par une non-accessibilité de l'eau à la surface des grains anhydres. Cette non-accessibilité de l'eau augmente au cours du temps, notamment à cause de la formation de couche d'hydrates à la surface des grains anhydres. Ainsi au bout d'un certain temps, l'eau présente dans la porosité du matériau ne sera plus disponible pour hydrater les grains anhydres restants. Kolani ([134]) propose une modification de la loi proposée par Buffo-Lacarrière ([133]) pour limiter l'impact de  $n$  sur  $r_k$  ;

$$\pi_i = \exp\left(\frac{-1}{n} \cdot \left(\frac{\bar{r}_{m_i}}{r_k}\right)^n\right) \quad \text{Equation II.11}$$

Où :

- $n$  est un paramètre de calage contrôlant la cinétique,
- $r_k$  est un paramètre de calage caractérisant l'épaisseur de la couche d'hydrate au-delà de laquelle la cinétique d'hydratation décroît,
- $\bar{r}_{m_i}$  est la valeur au pas de calcul caractérisant la couche d'hydrates autour du grain anhydre  $i$  considéré.

Activation thermique :

Les réactions d'hydratation du mélange CAC-C $\bar{S}$ H $_x$  sont exothermiques et thermo-activées. Ainsi, l'élévation de la température durant l'hydratation du mélange binaire conduit à une accélération des cinétiques des réactions d'hydratation. Ce phénomène est pris en compte dans la loi de cinétique au travers d'une fonction de type Arrhenius ;

$$h_i = \exp\left(\frac{-E_{a_i}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right) \quad \text{Equation II.12}$$

Où :

- $E_{a_i}$  est l'énergie d'activation du constituant i exprimée en J.mol $^{-1}$ ,
- $R$  est la constante des gaz parfaits égale à 8,314 J.mol $^{-1}$ .K $^{-1}$ ,
- $T$  est la température en K.

V.4.4 Les paramètres du modèle

Les paramètres du modèle sont de deux types : les données d'entrée des matériaux et les paramètres de calage. Le Tableau II.8 rassemble l'ensemble des données d'entrée permettant la modélisation Thermo-Hydro-Chimique.

Données d'entrée	Comment l'obtenir ?
Dosage	Fixé par la formulation
Composition chimique	Disponible sur des fiches techniques des anhydres et calculés à partir de ces fiches
Masse volumique ( $\rho$ )	
Energie d'activation ( $E_a$ )	Déterminée à partir d'un essai de calorimétrie isotherme à 20°C et à 40°C
Chaleur totale d'hydratation ( $Q_{th}^T$ )	Calés à partir d'un essai de calorimétrie isotherme
Paramètres $A, r_k, n$	

**Tableau II.8: Recensement des données d'entrée du modèle d'hydratation ([133]).**

Les données matériaux (Dosage, composition chimique et masse volumique) sont facilement déterminées à partir des fiches techniques et des calculs d'avancement de réaction (voir annexe A.2.). Ces données permettent de calculer la teneur en eau nécessaire à l'hydratation complète du mélange (noté  $W_{th}^{liée}$ ) et le rapport volume d'anhydre sur volume de pâte. Ces deux paramètres servent notamment à modéliser la porosité et la teneur en eau nécessaire pour une hydratation complète du mélange.

Les paramètres de la loi de cinétique  $K$ ,  $r_k$  et  $n$  sont calés sur la courbe de dégagement de chaleur (calorimétrie isotherme) par la méthode des moindres carrés. L'énergie d'activation des mélanges est calée à partir des essais de calorimétrie à 20°C et à 40°C. A partir de ceci, il est possible de caler la vitesse d'avancement des réactions par le biais de la loi de cinétique. La détermination des paramètres de calage se fait par des calages successifs. Dans un premier temps, les paramètres cités ci-dessus sont calés à partir d'un liant binaire CAC-C $\bar{S}$ H $_x$  en condition sur-stœchiométrique. Par la suite, ayant considéré que le laitier agissait comme simple charge filler, les paramètres fixés précédemment à l'aide du liant binaire sont employés pour procéder au calage des mélanges ternaires (CAC-C $\bar{S}$ H $_x$ -laitier).

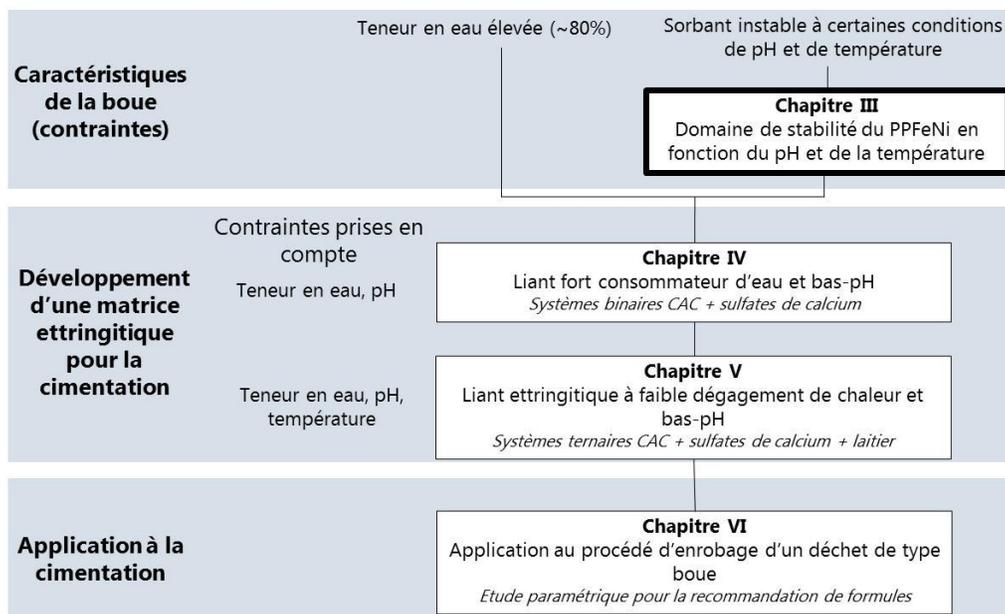
Des modélisations thermiques ont été réalisées sur les systèmes binaires et ternaires avec ou sans déchet. Les résultats sont présentés dans les chapitres suivants (Chapitres IV, V et VI). Les paramètres de calage de l'ensemble des formulations modélisées sont présentés en A.8.

# CHAPITRE III

## Domaine de stabilité du PPFéNi en fonction du pH et de la température

Ce chapitre d'analyse des résultats a pour but de présenter l'influence du pH et de la température sur les propriétés de fixation du césium par le sorbant type PPFéNi. Le mélange du déchet type effluent liquide et du sorbant intervient préalablement à l'étape de cimentation et peut faire intervenir d'autres constituants utilisés pour le piégeage d'autres éléments comme le sulfate de baryum (effluent type « Fukushima »). Les données issues de cette étude permettront de fixer la chimie de la solution porale ainsi que le dégagement de chaleur associée à la matrice cimentaire utilisée pour la cimentation afin d'assurer correctement la rétention du césium.

Cimentation d'une boue de retraitement des effluents liquides



## Sommaire

---

I. Introduction.....	101
II. Paramètres de l'étude .....	102
II.1 Données bibliographiques sur la capacité de fixation du césium par le PPF <sub>e</sub> Ni.....	102
II.2 Paramètres de l'étude .....	104
II.3 Composition des différents systèmes PPF <sub>e</sub> Ni-Cs étudié par EDS.....	107
III. Etude de la stabilité chimique des systèmes PPF <sub>e</sub> Ni-Cs et de la nature des produits formés.....	109
III.1 Détermination de la stabilité chimique des différents systèmes PPF <sub>e</sub> Ni-Cs en fonction du pH.....	109
III.1.1 Etude de la stabilité du PPF <sub>e</sub> Ni .....	109
III.1.2 Evolution de la capacité de sorption du césium dans le PPF <sub>e</sub> Ni .....	112
III.2 Caractérisation des produits secondaires formés lors de la dégradation des systèmes PPF <sub>e</sub> Ni-Cs.....	114
III.2.1 Effet du pH sur le système PPF <sub>e</sub> Ni seul et PPF <sub>e</sub> Ni-Cs possédant une faible teneur en césium sorbé.....	114
III.2.2 Effet d'une forte teneur en césium sorbé sur la nature des produits formés lors de la décomposition des systèmes PPF <sub>e</sub> Ni-Cs.....	122
III.3 Stabilité chimique du système PPF <sub>e</sub> Ni-Cs en fonction de la température .....	128
III.4 Synthèse sur la stabilité du système PPF <sub>e</sub> Ni-Cs en fonction du pH et de la température.....	133
IV. Propriétés de rétention du césium dans une boue de type « Fukushima » en fonction du pH .....	135
IV.1 Etude de la nature des composés formés lors de la préparation de la boue de type « Fukushima » et en fonction du pH. ....	136
IV.2 Etude de la dissolution du PPF <sub>e</sub> Ni dans l'effluent type Fukushima .....	143
IV.3 Synthèse sur la stabilité de la boue en fonction du pH.....	145
V. Conclusion.....	146

## I. Introduction

Comme décrit dans le chapitre I (Chapitre I § I.3.3), le PPF<sub>e</sub>Ni (composé de la famille des ferrocyanures) est utilisé dans le domaine nucléaire afin de piéger le césium contenu dans un effluent liquide radioactif. Dans notre étude, l'effluent et le sorbant seront préalablement mélangés afin d'optimiser le piégeage du césium puis mélangés à une matrice cimentaire (Chapitre II § I.2.2).

Différents protocoles de synthèse du PPF<sub>e</sub>Ni existent et peuvent potentiellement conduire à une variabilité de rétention du césium en raison de structures cristallographiques différentes [8], [137]. D'autre part, peu de données bibliographiques sont disponibles sur l'influence du pH et de la température sur la capacité de rétention du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni. Certaines études montrent ainsi une désorption du césium dans des composés proches du PPF<sub>e</sub>Ni avec des pH très alcalins (typiquement entre 13 et 14) et fortement acides [19]. Des études menées par une équipe du CEA de Cadarache [138] ont montré que l'augmentation de la teneur en césium stabilise le PPF<sub>e</sub>Ni, soit par une diminution de la solubilité des complexes PPF<sub>e</sub>Ni-Cs soit par un phénomène de dissolution–reprécipitation.

Ces données sont indispensables dans le choix de la matrice cimentaire utilisée pour la cimentation de l'effluent liquide. En effet, ces systèmes présentent un pH élevé et peuvent mener à des dégagements de chaleur importants lors de l'hydratation, avec une forte élévation de température dans des éprouvettes de grande dimension.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés au sorbant provenant du site de l'usine AREVA N.C de La Hague. Afin de correspondre au plus près aux conditions opératoires ayant lieu lors du procédé de décontamination des effluents liquides, l'étude de la stabilité du PPF<sub>e</sub>Ni a été réalisée sur des systèmes contenant différentes teneurs en césium sorbé. Le choix des paramètres de l'étude (concentration en césium, pH et température) est tout d'abord présenté.

La première partie des résultats concerne l'étude de la stabilité de mélanges simplifiés PPF<sub>e</sub>Ni-césium. Le suivi de la capacité de sorption du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni est réalisé par analyse chimique de la solution au contact du sorbant. La dégradation du PPF<sub>e</sub>Ni est caractérisée de manière directe par suivi du relargage de Fer et de Nickel en solution, provoquant une modification de la composition chimique et des caractéristiques structurales du composé.

Dans une seconde partie, l'étude des propriétés de sorption du césium par le PPFenNi est réalisée en présence d'un effluent liquide complexe contenant du sulfate de baryum précipité (chlorure de fer et sulfate de baryum), simulant ainsi les conditions réelles du procédé industriel destiné au traitement d'effluent de type « Fukushima ». Cet ajout est responsable d'une forte acidification initiale de la solution pouvant potentiellement modifier les caractéristiques du PPFenNi.

## II. Paramètres de l'étude

Pour rappel, le PPFenNi produit sur la Station de Traitement des Effluents n°3 (STE3) de La Hague est préparé à partir d'un mélange de solution de ferrocyanure de potassium ( $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ) et de sulfate de nickel ( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ). Le protocole de préparation du composé est décrit dans le chapitre II (§ I.2.2). La concentration en ion césium dans les effluents liquides peut varier selon la nature et la provenance du déchet.

### II.1 Données bibliographiques sur la capacité de fixation du césium par le PPFenNi

De précédentes études ont permis de déterminer la capacité de rétention d'un PPFenNi [8], [137], [138]. La Figure III.1 présente la quantité de césium sorbé dans le PPFenNi ( $C_s$  loading) en fonction de la concentration en césium ( $C_f$ ) dans une eau milli Q contenant  $1,0 \text{ mmol.l}^{-1}$  de  $NaNO_3$ , conservée à  $20^\circ\text{C}$ . Sur cette figure est également représentée l'isotherme de Langmuir représentant le rapport des concentrations de césium en solution et sorbé, défini dans l'Equation III.1.

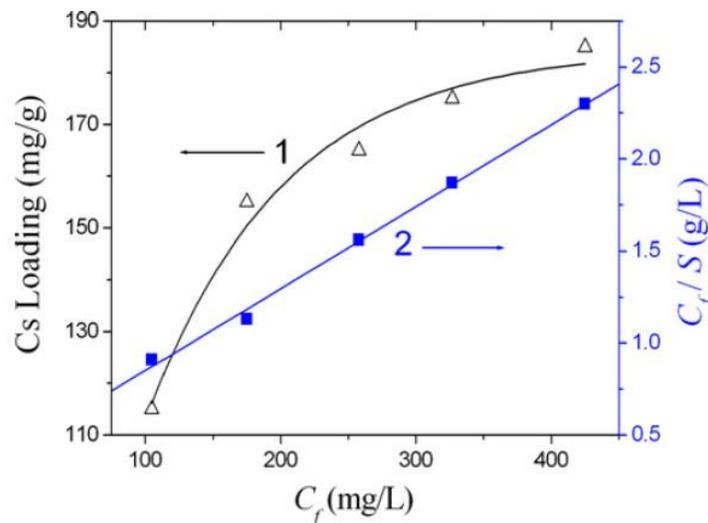
$$\frac{C_f}{S} = \frac{1}{K_{eq} \cdot S_{max}} + \frac{1}{S_{max}} C_f \quad \text{Equation III.1}$$

Où :

- $C_f$  ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) correspond à la concentration en  $Cs^+$  présent dans la solution.
- $S_{max}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) correspond à la concentration maximale en ions  $Cs^+$  pouvant être piégée dans le PPFenNi.
- $K_{eq}$  correspond à la constante de Langmuir exprimé en  $\text{l.mg}^{-1}$  et équivalente à  $0,011 \text{ l.mg}^{-1}$ .

Cette isotherme résulte d'un modèle considérant un simple entraînement des ions  $Cs^+$  dans un nombre fini de sites de complexation et un seul complexe formé. Si cette hypothèse est vérifiée, la courbe est linéaire (Figure III.1).

La constante de Langmuir, représentée par le terme  $K_{eq}$  permet de comparer l'affinité des différentes espèces pour un solide donné. Sa valeur correspond à la pente de la courbe de Langmuir (Figure III.1). De même, l'ordonnée à l'origine de cette courbe permet de déterminer la concentration maximale de césium sorbé dans le PPFéNi ( $S_{max}$ ). Dans le cadre de cette étude, cette concentration est équivalente à 225 mg de césium par gramme de PPFéNi (Figure III.1), soit environ 600 mmol de césium sorbé par mole de Fe du PPFéNi [137]. Haas [16] a montré que la quantité de césium sorbé est généralement comprise entre 350 et 1 900 mmol Cs/g PPFéNi. Une valeur de 2 000 mmol Cs/g PPFéNi a été utilisée dans la suite de l'étude afin de tester la stabilité du sorbant dans le cas où la totalité des sites de substitutions sont remplis.

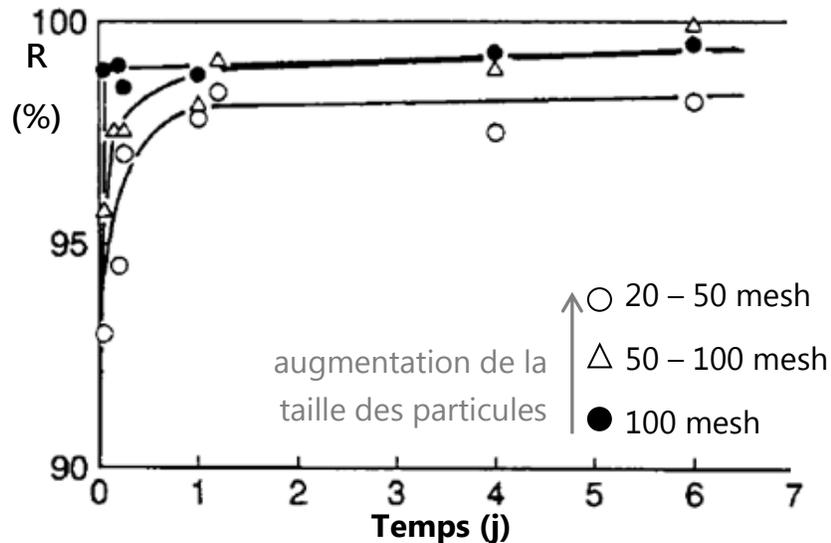


**Figure III.1: (courbe 1) Isotherme de sorption des ions  $Cs^+$  dans la structure du PPFéNi et (courbe 2) courbe de Langmuir pour les systèmes PPFéNi-Cs [137].**

Des études ont été également menées afin de déterminer la cinétique de rétention du césium dans le sorbant [8], [20], [21], [23], [24], [138]. La Figure III.2 représente le pourcentage d'ions césium ( $Cs^+$ ) piégés ( $R(\%)^{(11)}$ ) dans le sorbant PPFéNi en fonction du temps. Sur cette figure il apparaît que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique, correspondant à la saturation du sorbant, est équivalent à 24 heures

<sup>(11)</sup>  $R(\%) = \frac{A_i - A_f}{A_f} \times 100$  avec  $A_i = [Cs^+]_i$  (mol/L) et  $A_f = [Cs^+]_f$  (mol/L).

quel que soit la taille des particules du sorbant. On notera toutefois une augmentation de la teneur en  $\text{Cs}^+$  piégé dans le PPFenNi avec la diminution de la taille des particules de sorbant en raison de phénomènes de diffusion dans la structure. D'autres études [8], [138] ont montré que le ratio Ni/Fe, mais également la concentration en ions  $\text{Cs}^+$  dans la solution, influent sur les cinétiques de rétention de celui-ci dans la structure du sorbant, sans toutefois dépasser 24 h. Cette durée type sera donc utilisée dans le protocole de préparation.



**Figure III.2 : Quantification des ions  $\text{Cs}^+$  piégés dans le sorbant PPFenNi ( $\text{K}_2[\text{NiFe}(\text{CN})_6]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) en fonction de la taille des particules (inspiré de [21]).**

## II.2 Paramètres de l'étude

Dans le but d'étudier l'influence du pH et de la température sur la rétention du césium dans le PPFenNi, du nitrate de césium ( $\text{CsNO}_3$ ) est ajouté à différentes concentrations dans le sorbant. Le choix du nitrate de césium repose principalement sur sa non toxicité radiologique, permettant ainsi la réalisation des essais en laboratoire. L'influence de la teneur en césium sur la stabilité du sorbant a également été étudiée.

Afin de vérifier cette observation et d'étudier la stabilité du complexe sur une large gamme de teneurs en césium dans la solution, quatre concentrations ont été testées :

- 0 mmol de Cs / mol de Fe<sup>(12)</sup> (échantillon de référence, noté [Cs]<sub>sol</sub> = 0 mM),
- 0,3 mmol de Cs / mol de Fe (concentration correspondant à l'effluent à traiter et à conditionner au cours de cette étude, noté [Cs]<sub>sol</sub> = 0,3 mM),
- 30 mmol de Cs / mol de Fe (concentration intermédiaire, noté [Cs]<sub>sol</sub> = 30 mM),
- 2 000 mmol de Cs / mol de Fe (concentration maximale de césium pouvant être sorbé dans le PPF<sub>FeNi</sub> [16], noté [Cs]<sub>sol</sub> = 2 000 mM).

La démarche expérimentale mise en place pour cette étude est décrite dans le schéma présenté en Figure III.3.

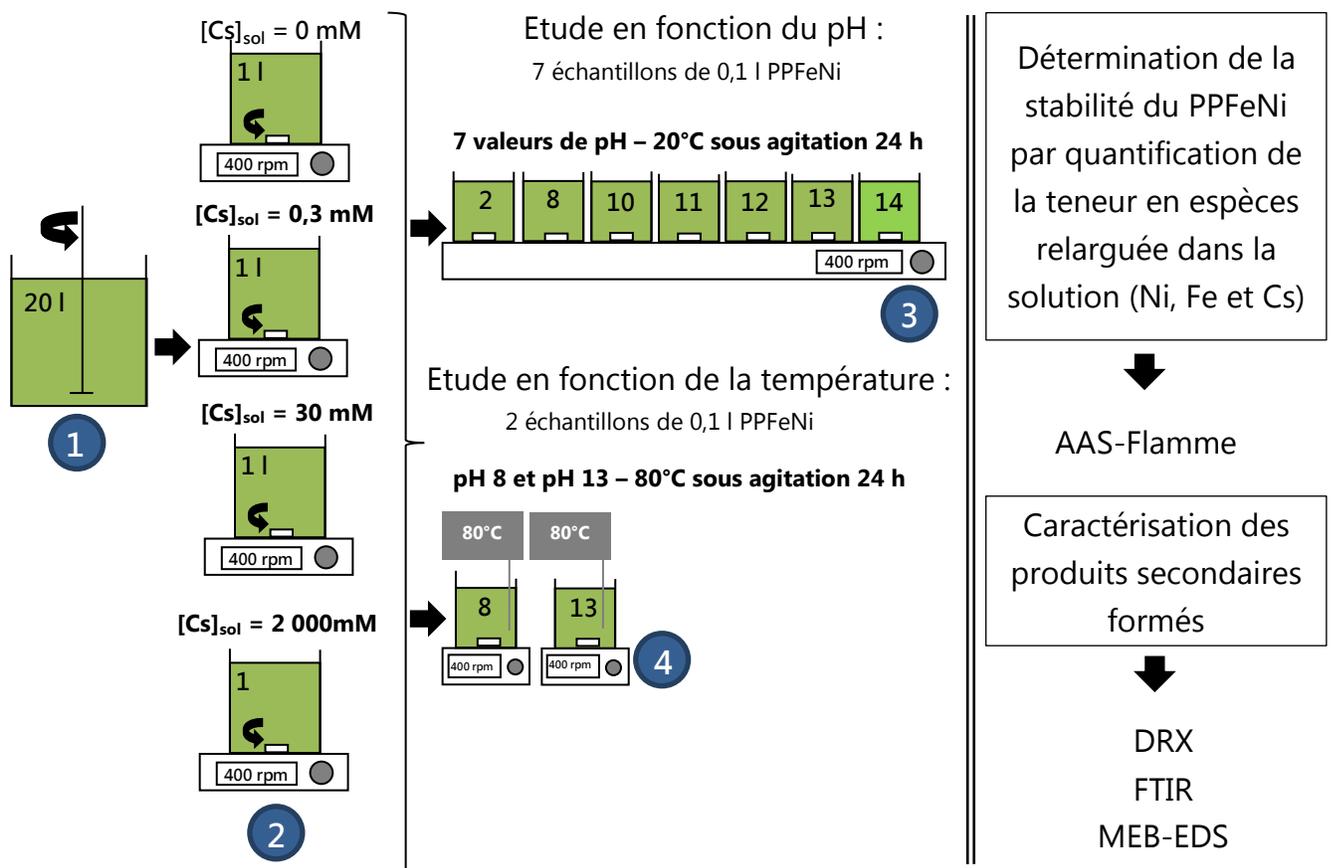


Figure III.3 : Description de la démarche expérimentale.

<sup>(12)</sup> Le PPF<sub>FeNi</sub> étant un ferrocyanure ( $Fe(CN)_6^{4-}$ ), la quantité de Cs est déterminé par rapport à la quantité de fer constituant le sorbant.

La démarche décrite dans la Figure III.3 peut être divisée en une succession de quatre étapes distinctes ;

1 Une solution de 20 l de PPF<sub>e</sub>Ni (18,6 g.l<sup>-1</sup>) fournie par AREVA N.C est mise sous agitation lente à l'aide d'un malaxeur à coulis pendant 1 h afin d'assurer une bonne homogénéisation du mélange dans le fût.

2 Par la suite, quatre fois 1 l de solution de PPF<sub>e</sub>Ni est prélevée sous agitation. Puis les quatre teneurs en CsNO<sub>3</sub> y sont ajoutées. L'ensemble PPF<sub>e</sub>Ni – CsNO<sub>3</sub> a été maintenu sous agitation pendant 24 h afin de permettre l'absorption du Cs dans le sorbant (Figure III.2). C'est à partir de ces solutions d'1 l qu'est évaluée l'influence du pH et de la température sur la stabilité du PPF<sub>e</sub>Ni :

3 avec quatre fois sept Prises d'Echantillons (PE) de 100 ml réservées à l'étude en fonction du pH (§ III.1).

4 et deux fois deux PE ([Cs]<sub>sol.</sub> = 0 mM et 2 000 mM) de 100 ml réservées à l'étude en fonction de la température (§ III.3).

Dans le cas de l'échantillon de référence, noté pH8\_réf, les 100 ml de solution ont directement été filtrées par un filtre de 0,5 mm dans un premier temps, puis par un filtre de 0,45 µm dans un second temps. Pour les autres échantillons, l'ajustement du pH de la solution a été réalisé à l'aide de soude (NaOH) ou d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>), avant de procéder au même protocole de filtration. Ces deux types d'alcalins sont employés dans le procédé industriel de traitement des effluents liquides (Chapitre I § I.3.2.3 Figure I.3). Le Tableau III.1 recense les quantités de soude et d'acide nitrique utilisées.

Afin d'étudier la stabilité chimique du PPF<sub>e</sub>Ni en présence de césium, l'ensemble des solutions récupérées après une agitation de 24 h et une filtration, ont été analysées par la technique de spectrométrie d'absorption atomique à flamme (AAS-Flamme) pour le dosage des ions Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> et Cs<sup>+</sup>. La caractérisation de phases secondaires formées suite à la décomposition du PPF<sub>e</sub>Ni a été réalisée grâce aux analyses des résidus solides récupérés sur les deux filtres (Figure III.3). Afin de procéder à ces analyses, les résidus solide ont été séchés à 20°C sous hotte pendant 48 heures puis broyés au mortier d'agate et tamisés au passant de 80 µm.

La gamme de pH basiques testés (10 à 14) en plus du pH de référence à 8 correspond au domaine des solutions interstitielles des systèmes cimentaires. Les systèmes à base de ciments alumineux (CAC) présentent généralement des pH compris entre 11 et 13. Un

essai a également été réalisé à pH égal à 2 afin de correspondre au protocole de traitement de l'effluent liquide (procédés STE2 et STE3) (description Chapitre II § I.2.2).

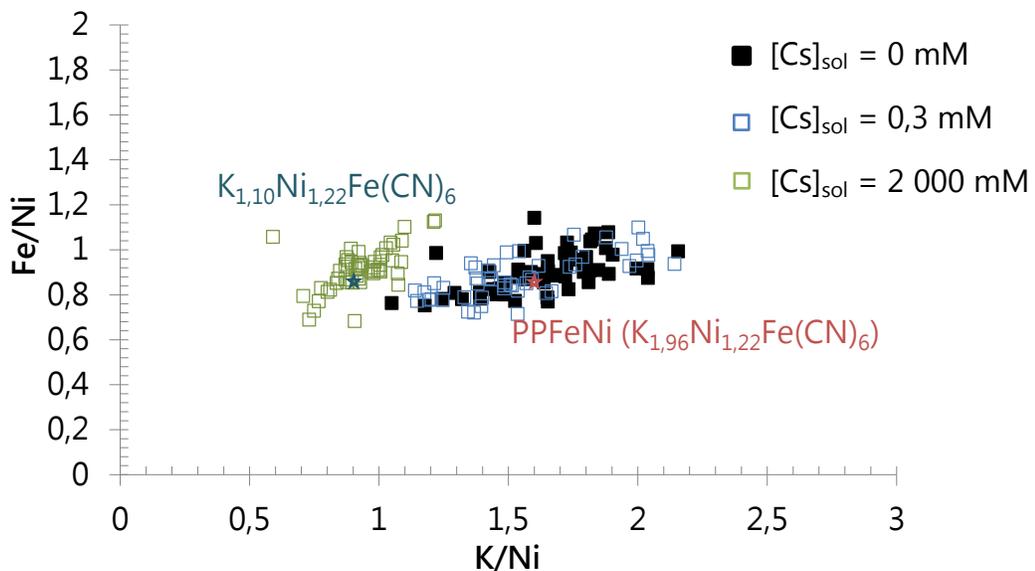
	pH2	pH8_réf	pH10	pH11	pH12	pH13	pH14
[NaOH/HNO <sub>3</sub> ] (g/l)	1,22	0	0,06	0,13	0,03	1,03	50,0

**Tableau III.1 : Concentration en acide nitrique ou soude pour chaque solution de PPFéNi étudiée.**

Après présentation de la composition des différents systèmes de référence (échantillons à pH8\_réf), la suite de cette partie est dédiée aux résultats de la stabilité chimique et microstructurale du sorbant en fonction du pH et de la température.

### II.3 Composition des différents systèmes PPFéNi-Cs étudié par EDS

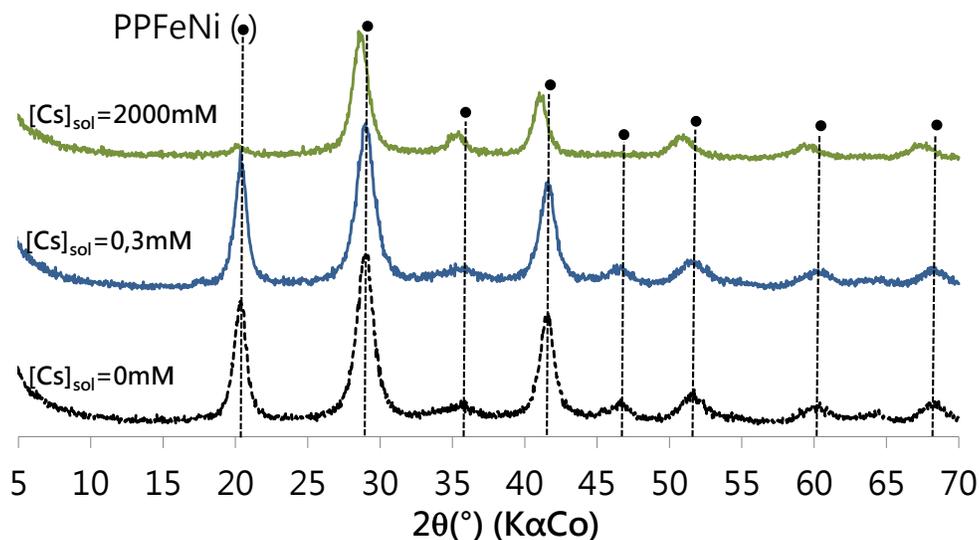
La Figure III.4 présente les compositions chimiques des différents systèmes PPFéNi-Cs et PPFéNi seul pour un pH de 8, obtenues sur des sections polies à l'aide d'une sonde EDS. Les analyses de ces compositions montrent une grande dispersion des 50 points de mesures, réalisées par systèmes. Cette grande dispersion révèle une hétérogénéité dans la composition du PPFéNi utilisé pour l'étude. Les résultats obtenus montrent également que l'ajout d'une faible concentration en césium dans la solution ( $[Cs]_{sol.} = 0,3 \text{ mM}$ ), ne modifie pas sensiblement la composition chimique du PPFéNi. En revanche, lorsque la teneur en césium sorbé est élevée (2 000 mM) cela conduit à un déplacement du nuage de points vers de plus faible valeur de K/Ni.



**Figure III.4 : Analyses EDS sur les différents systèmes PPFéNi-Cs à pH8 (50 points d'analyses par échantillons).**

La diminution du rapport K/Ni est vraisemblablement due à une substitution des ions  $K^+$  par les ions  $Cs^+$  (Figure III.4). Si on considère que seuls les ions  $K^+$  sont substitués à l'intérieur de la structure et sachant que le nouveau rapport K/Ni est équivalent à 0,9 (dans le cas où  $[Cs]_{sol} = 2\ 000\text{ mM}$ ), la nouvelle composition du sorbant pour le système contenant la plus forte concentration en ion césium est  $K_{1,10}Ni_{1,22}Fe(CN)_6$ . Cette composition calculée de façon théorique n'est toutefois pas unique. En effet, une grande dispersion des 50 points d'analyses est également observée, illustrant ainsi une composition plus complexe du solide PPFéNi-Cs nouvellement formé. Enfin, il est intéressant de noter que, malgré la forte concentration en césium dans la solution, la substitution des ions  $K^+$  par les ions  $Cs^+$  n'est pas complète. Du potassium reste présent à l'intérieur de la structure, confirmant les observations faites par Ravat et al. [138]. En effet, au cours de leurs travaux, ces auteurs ont pu déterminer que seul 22% de potassium peut être substitué par du césium.

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX), présentées à la Figure III.5 confirment les changements de structure précédemment observés, en mettant en évidence un déplacement des raies de diffractions pour une forte concentration en césium sorbé ( $[Cs]_{sol} = 2\ 000\text{ mM}$ ). Ce déplacement traduit une modification des paramètres de maille de la structure cristalline du PPFéNi.



**Figure III.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons de références (pH égal 8) contenant différentes concentrations en césium dans la solution.**

### III. Etude de la stabilité chimique des systèmes PPFenNi-Cs et de la nature des produits formés

Au cours de cette partie, nous étudierons dans un premier temps la stabilité du sorbant (PPFenNi) en fonction du pH de la solution et de la quantité de césium sorbé dans sa structure. Nous verrons que la stabilité structurale du sorbant ne suffit à garantir sa capacité de sorption. Pour cette raison, une deuxième étude sera axée sur le suivi de la capacité de sorption du césium dans la structure du sorbant en fonction du pH et de la concentration en césium dans la solution.

#### III.1 Détermination de la stabilité chimique des différents systèmes PPFenNi-Cs en fonction du pH

##### III.1.1 Etude de la stabilité du PPFenNi

Les Figure III.6 (a) et (b) présentent les résultats des concentrations en solution des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  mesurées par AAS-Flamme pour les différents systèmes PPFenNi-Cs mis au contact des différents pH décrits dans la partie II.2. Le suivi de ces espèces constitutives du PPFenNi est utilisé comme potentiel traceur de la dissolution du PPFenNi.

##### Teneur en nickel dans la solution :

Les résultats de concentration en ion  $\text{Ni}^{2+}$  présentés dans la Figure III.6 (a) montrent que pour de faibles concentrations en césium introduit dans la solution ( $0\text{mM} \leq [\text{Cs}]_{\text{sol}} \leq 0,3 \text{ mM}$ ), correspondant à une faible quantité de césium sorbé dans le PPFenNi, la quantité de  $\text{Ni}^{2+}$  en solution reste constante et peu élevée dans une gamme de pH comprise entre 2 et 13. Pour un pH supérieur à 13 on observe une légère augmentation de la teneur en  $\text{Ni}^{2+}$ , correspondant à un pourcentage de nickel dissout équivalent à 0,6% (correspondant au rapport de  $[\text{Ni}^{2+}]_{(t)}/[\text{Ni}^{2+}]_{(i)}$ ). Cette augmentation traduit une possible dégradation des complexes PPFenNi-Cs lorsque les teneurs en Cs sorbé sont faibles. Nous verrons dans la partie suivante que des observations MEB-EDS réalisées sur le PPFenNi filtré avec  $[\text{Cs}]_{\text{sol}} = 0\text{mM}$  semblent montrer une forte évolution de la microstructure entre pH 12 et 14 (§ III.2). Cette faible proportion en nickel dissout doit être relativisée car elle peut s'accompagner de la formation de composés secondaires contenant du nickel (Ni). Nous avons cherché à les caractériser par la suite à l'aide de différentes techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X, la

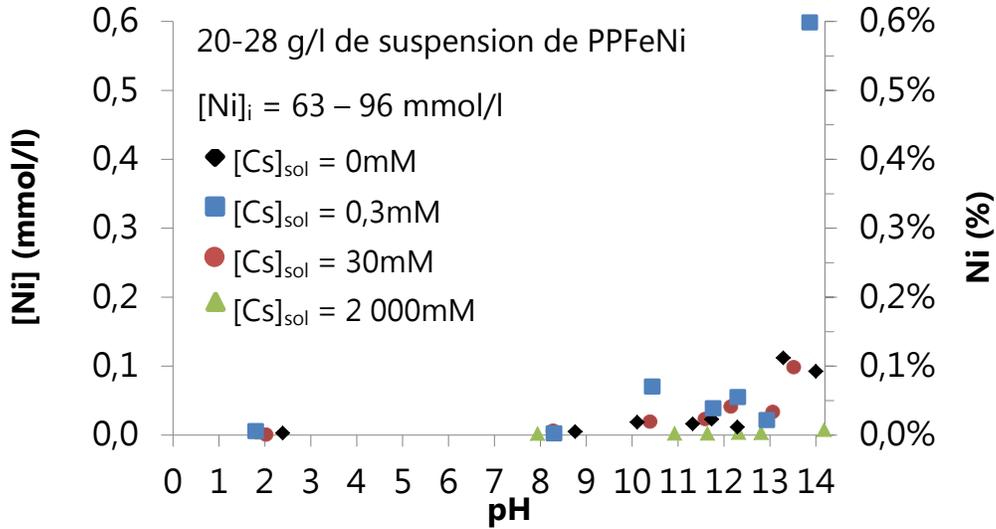
spectrométrie par infrarouge (FTIR) et la microscopie électronique à balayage couplée à une sonde EDS (MEB-EDS) (§ III.2).

Lorsque le PPFenNi a été initialement mis en contact à des concentrations plus élevées en césium dans la solution ( $30 \text{ mM} \leq [\text{Cs}]_{\text{sol}} \leq 2\,000 \text{ mM}$ ), une diminution de la concentration en ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution à pH équivalent est observée. Cette tendance tend à montrer que l'augmentation de la concentration en césium sorbé conduit à la formation de nouveaux complexes à base de PPFenNi et de césium possédant une solubilité plus faible. Les travaux réalisés par Ravat et al. [138] ont en effet mis en évidence qu'au-delà d'une certaine concentration en césium sorbé, il y a formation de nouveaux complexes (non identifiés) à la surface du PPFenNi initial (césium physisorbé à la surface du PPFenNi). Notons ainsi qu'une très grande concentration en césium ( $[\text{Cs}]_{\text{sol}} \leq 2\,000 \text{ mM}$ ) conduit à une valeur négligeable de nickel en solution.

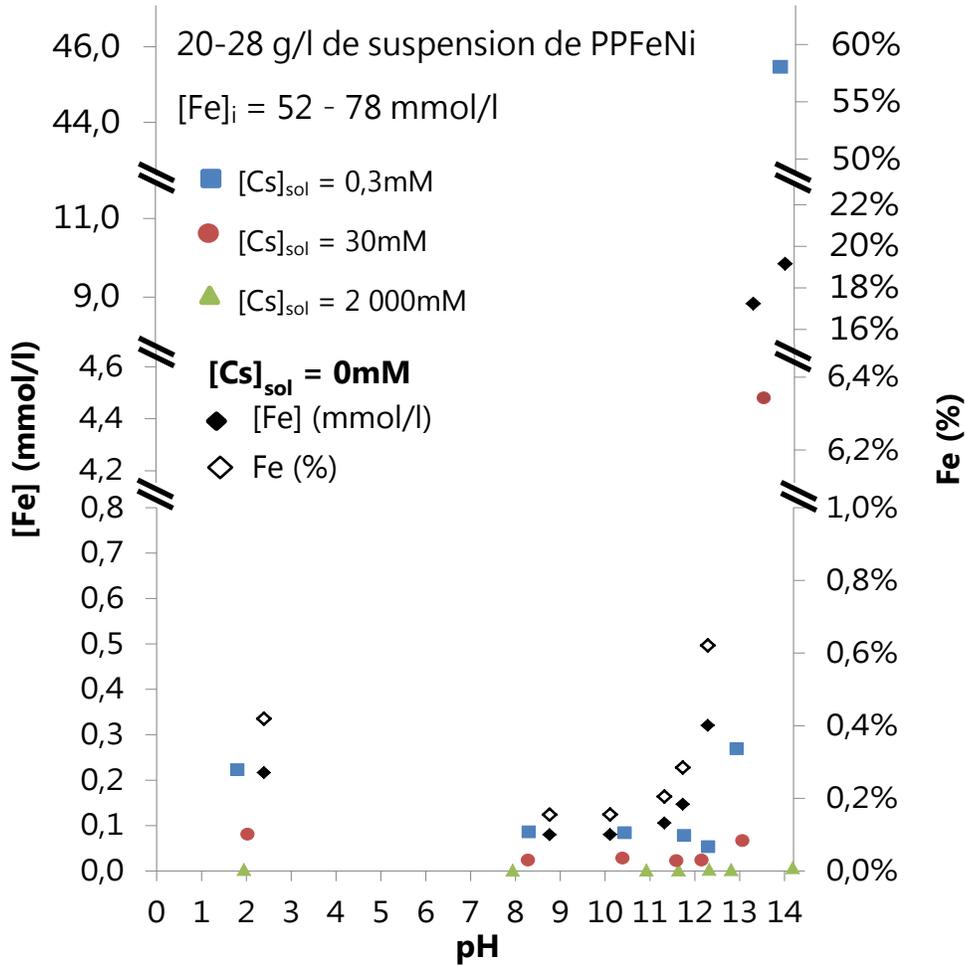
#### Teneur en fer dans la solution :

Le suivi de la concentration en ion  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  dans la solution présenté à la Figure III.6 (b) montre la même tendance. En effet, lorsque la concentration en césium est inférieure à  $0,3 \text{ mmol/l}$ , la teneur en ion  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  dans la solution est relativement constante pour une gamme de pH comprise entre 8 et 12. Une légère augmentation est observée lorsque le pH de la solution est équivalent à 2 et à 13. Celle-ci devient très importante lorsque le pH de la solution est égal à 14. Ainsi pour une valeur de pH extrême ( $\text{pH} = 14$ ), la proportion en fer dissout atteint les 57,6%, semblant indiquer une forte dégradation des complexes PPFenNi-Cs.

La même tendance est observée lorsqu'on augmente la concentration en césium dans la solution. En effet, tout comme décrit précédemment, une diminution de la proportion en fer dissout dans la solution est observée lorsqu'on augmente la concentration en césium sorbé. Cette tendance n'est toutefois pas vérifiée dans le cas des systèmes contenant de faibles teneurs en césium sorbé ( $0 \text{ mM} \leq [\text{Cs}]_{\text{sol}} \leq 0,3 \text{ mM}$ ), caractérisant un peu plus la complexité des composés formés (modification de la composition des solides formés conduisant à une variation de leur solubilité).



(a)



(b)

Figure III.6 : Concentrations et proportions en ions (a)  $Ni^{2+}$  et (b)  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  dissout pour les différents systèmes PPF<sub>e</sub>Ni-Cs en fonction du pH de la solution.

**Synthèse :**

Au vu de ces premiers résultats, les complexes PPFéNi-Cs ne semblent pas d'une part se dissoudre de manière notable quel que soit la teneur en césium sorbé dans une gamme de pH allant de 8 à 12. D'autre part, l'augmentation de la teneur en césium sorbé semble permettre de stabiliser le sorbant jusqu'à des valeurs plus extrêmes de pH (pH = 2 et pH = 14).

### III.1.2 Evolution de la capacité de sorption du césium dans le PPFéNi

D'une part, le suivi des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  en solution n'a toutefois pas permis d'établir avec certitude une gamme de pH dans laquelle le PPFéNi est stable chimiquement, notamment en raison de la possibilité de précipitation de composés secondaires. D'autre part, il est possible que le césium sorbé dans le PPFéNi puisse être relargué en solution sans pour autant que le PPFéNi lui-même soit dégradé. C'est la raison pour laquelle une étude complémentaire concernant la capacité de sorption du césium dans le PPFéNi a été réalisée et fait l'objet de cette seconde sous-partie.

L'ensemble des proportions en ion  $\text{Cs}^+$  dissoutes dans la solution en fonction de son pH sont présentées à la Figure III.7. Ces proportions en césium dans la solution ont été calculées à partir des valeurs obtenues pour les échantillons dits de références (pH de 8). Les concentrations en césium sont présentées en annexe (A.1.).

Les résultats obtenus confirment les tendances précédentes montrant que la teneur en césium sorbé influence la stabilité chimique du PPFéNi en fonction de l'alcalinité du milieu. En effet, on constate dans un premier temps que pour de faibles teneurs en césium sorbé, la proportion en césium dissout augmente légèrement et progressivement dans la gamme de pH comprise en 8 et 12. Pour des pH plus extrêmes (pH = 2 et pH = 13), la proportion en césium dissout dans la solution atteint les 5% environ puis plus de 15% pour un pH égal à 14. Cette forte proportion en césium indique une possible dégradation et/ou restructuration des complexes PPFéNi-Cs, également observée par les analyses complémentaires réalisées sur les résidus solides et présentées dans le § III.2.

L'augmentation de la concentration en césium sorbé, jusqu'à une concentration intermédiaire ( $[\text{Cs}]_{\text{sol.}} = 30 \text{ mM}$ ) conduit à une modification du phénomène de dégradation des complexes PPFéNi-Cs. En effet, au vu des résultats présentés à la Figure III.7, il apparaît que la proportion en césium dissout dans la solution est très faible

(< 0,1%) et constante sur toute la gamme de pH. En revanche lorsque la concentration en césium est très importante ( $[Cs]_{sol.} = 2\ 000\ mM$ ), on constate une variation de la proportion en ion  $Cs^+$  dans la solution. Cette variation traduit la dissolution (variations positives)/précipitation (variations négatives) des complexes formés à partir des ions  $Cs^+$  et du PPFéNi. Ainsi, d'après ces résultats, il apparaît que pour un pH équivalent à 11 il y a précipitation d'un nouveau composé entraînant la consommation des ions  $Cs^+$ .

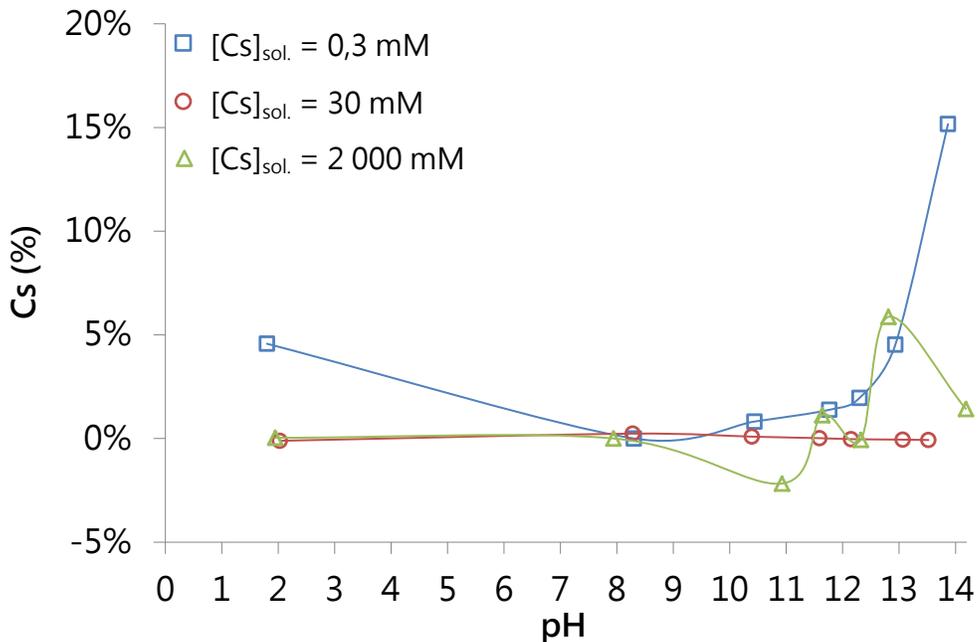


Figure III.7 : Proportions en ion  $Cs^+$  dissout en fonction du pH de la solution.

### Synthèse :

D'après l'ensemble de ces résultats, il apparaît que l'augmentation de la concentration en césium sorbé modifie la structure du PPFéNi, influençant ainsi la capacité de piégeage du césium en fonction du pH de la solution. Lorsque la concentration en césium sorbé est minimale ( $[Cs]_{sol.} = 0,3\ mM$ ), l'augmentation du pH de la solution entraîne une augmentation de la proportion en césium dissout. Toutefois, il est possible de dire que la gamme de pH dans laquelle le césium reste piégé dans le PPFéNi est comprise entre 8 et 12, quel que soit sa concentration.

Lorsque la concentration en césium sorbé est intermédiaire ( $[Cs]_{sol.} = 30\ mM$ ), l'absence de variation des proportions en césium sur toute la gamme de pH semble indiquer que celui-ci reste piégé sur une gamme de pH plus grande ( $2 \leq pH \leq 13,5$ ).

Enfin, lorsque la concentration en césium sorbé est maximale ( $[Cs]_{sol} = 2\ 000\text{ mM}$ ), la variation des proportions en césium se complexifie. Ainsi, dans cette condition, la capacité de piégeage est maintenue dans une gamme de pH comprise entre 2 et 12,5. En revanche, lorsque le pH est supérieur à 13, une augmentation de la proportion en césium traduit une désorption du césium. Enfin, la diminution du taux de césium dissout à pH égal 14 illustre une probable formation de nouveaux complexes à base césium et d'éléments constitutifs du PPFéNi (nickel, fer et potassium).

### III.2 Caractérisation des produits secondaires formés lors de la dégradation des systèmes PPFéNi-Cs

La caractérisation de la nature des produits secondaires formés lors de la dégradation des complexes PPFéNi-Cs a été réalisée par microscopie couplée à une analyse spectrométrique (MEB-EDS), par spectrométrie infrarouge (FTIR) et diffraction des rayons X (DRX), après filtration du solide contenu dans les solutions testées précédemment (voir Figure III.3).

Les résultats précédents ont notamment révélé l'influence de la teneur en césium sorbé sur la composition des systèmes PPFéNi-Cs et leurs sensibilités au pH de la solution. Ainsi, afin de faciliter la compréhension des phénomènes précédemment observés, les résultats de caractérisation des résidus solides obtenus après acidification et basification, ont été divisés en deux sous parties. La première est axée sur l'étude des systèmes PPFéNi-Cs contenant une faible teneur en césium sorbé ( $0 \leq [Cs]_{sol.} \text{ (mM)} \leq 0,3$ ). La seconde présente l'effet d'une forte teneur en césium sorbé ( $30 \leq [Cs]_{sol.} \text{ (mM)} \leq 2\ 000$ ) sur la nature des produits formés dans les systèmes PPFéNi-Cs.

#### III.2.1 Effet du pH sur le système PPFéNi seul et PPFéNi-Cs possédant une faible teneur en césium sorbé

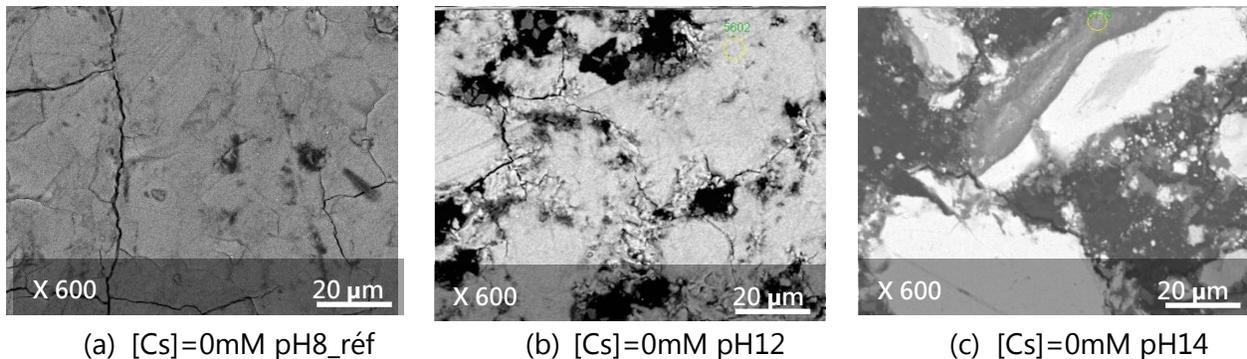
L'évolution de la microstructure et de la composition chimique des résidus solides des systèmes PPFéNi seul et PPFéNi-Cs à faible teneur en césium sorbé, ont été observées et mesurées par analyse MEB en mode électrons rétrodiffusés couplé à une sonde EDS, pour des expositions à des pH équivalents à 8, 12 et 14 (Figure III.8 et Figure III.9).

La forte fissuration observée sur les clichés MEB vient du protocole de préparation des échantillons. Celui-ci consiste à compresser dans un premier temps les échantillons initialement sous forme de poudre à l'aide d'une mini-presse de capacité 10 tonnes

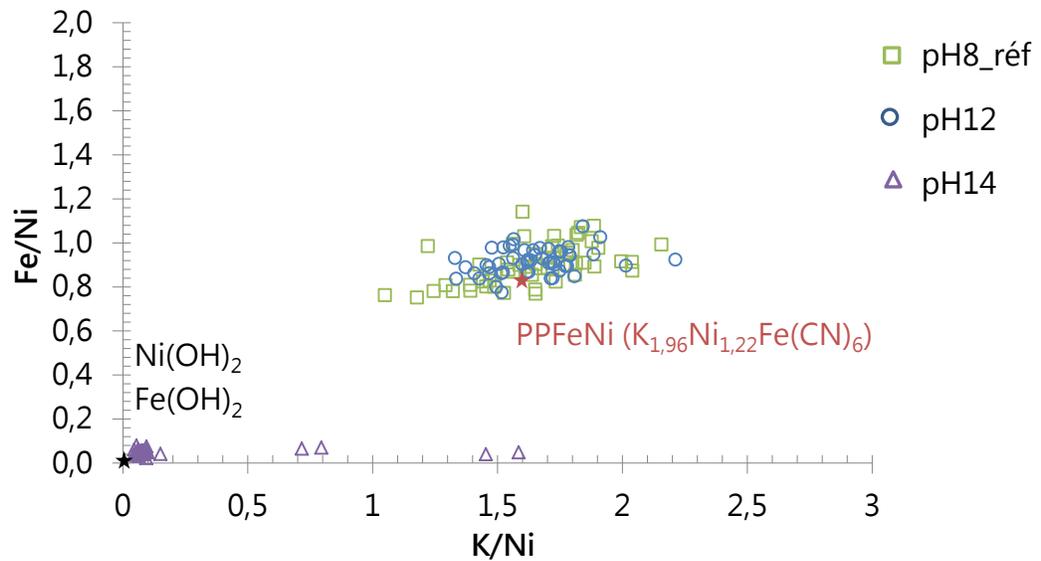
pendant quelques minutes. Les pastilles sont résinées puis polies avant d'être métallisées pour permettre l'observation au microscope électronique. Le temps et la pression exercée sur l'échantillon influence la compacité de la pastille et par conséquent la présence plus moins importante de fissures dans l'échantillon.

$[Cs]_{sol} = 0 \text{ mM}$  :

Dans le cas du système ne contenant pas de césium, l'augmentation du pH de la solution conduit à une forte modification de la microstructure (Figure III.8 (a), Figure III.8 (b) et Figure III.8 (c)). Ces observations sont confirmées par l'analyse des compositions chimiques obtenues sur section polie à l'aide d'une sonde EDS (Figure III.9). En effet, d'après les courbes représentant le rapport Fe/Ni en fonction du rapport K/Ni, le nuage de point est centré autour de la composition des ferrocyanures (PPFeNi) et varie peu pour des pH équivalent à 8 et à 12. En revanche, lorsque le pH de la solution atteint la valeur de 14, le nuage de point se déplace vers la composition caractéristiques des hydroxydes ( $Ni(OH)_2$  et  $Fe(OH)_2$ ). De même, la présence de quelques pointés à des rapports K/Ni plus élevés semble indiquer que la dégradation des ferrocyanures engendre la formation de systèmes polyphasiques pauvres en fer et en potassium.



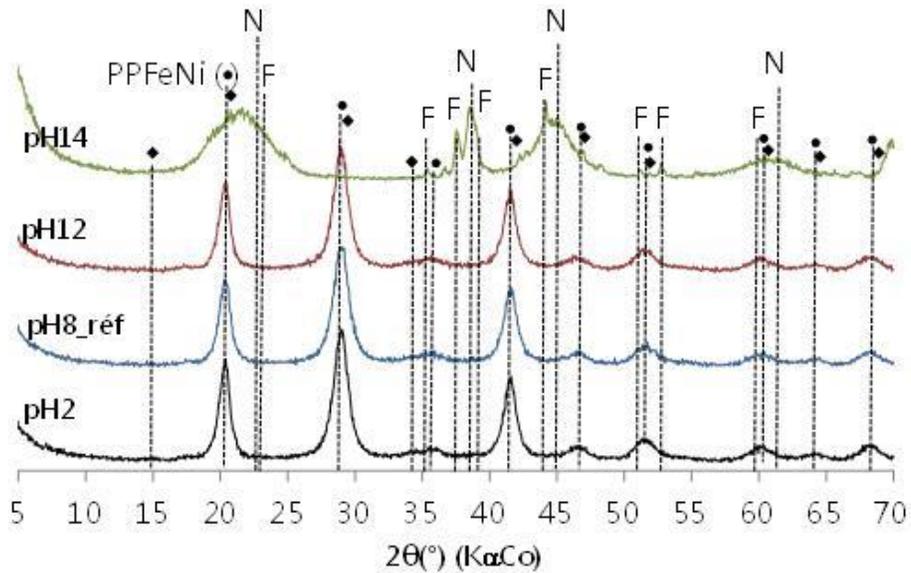
**Figure III.8 : Microstructure du système PPFéNi-Cs de référence sans césium ( $[Cs]_{sol} = 0\text{mM}$ ) en fonction du pH, par MEB-EDS.**



**Figure III.9 : Compositions chimiques des systèmes PPFéNi-Cs contenant une  $[Cs]_{sol} = 0mM$  en fonction du pH de la solution (50 analyses EDS par échantillons).**

Les analyses complémentaires réalisées par DRX (Figure III.10) confirment l'ensemble des observations effectuées précédemment en montrant notamment la formation d'hydroxyde de nickel (noté N) et de fer (noté F) à un pH de solution égal à 14. Ces analyses mettent également en avant plusieurs observations intéressantes à savoir ;

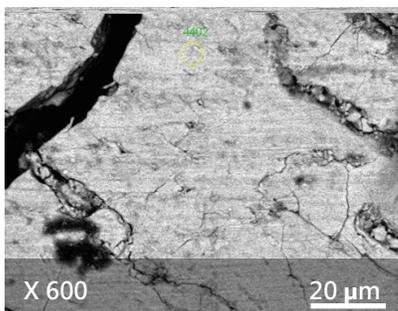
- La présence d'une seconde phase dont la structure cristalline est proche du PPFéNi, la phase  $Ni_2Fe(CN)_6$  (représentée par des losanges). Cette observation est en adéquation avec les analyses EDS présentées dans le § II.3, montrant la présence de différentes compositions de ferrocyanures.
- L'acidification de la solution n'a pas entraîné de modification de la structure cristalline du composé PPFéNi-Cs de référence ( $[Cs]_{sol} = 0mM$ ). Pour rappel, cette étape d'acidification a été réalisée afin de se rapprocher le plus possible de la condition subie par le composé PPFéNi-Cs lors du traitement industriel des effluents liquides (description chapitre I § I.3.3 et Figure I.3).



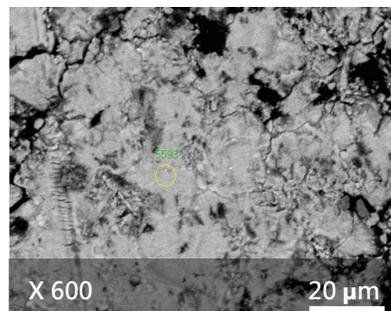
**Figure III.10 : Diagrammes DRX du système PPFenNi-Cs de référence ( $[Cs]_{sol} = 0mM$ ) en fonction du pH de la solution. La notation N correspond à  $Ni(OH)_2$ , F correspond à  $Fe(OH)_2$  et/ou  $Fe(OH)_3.(H_2O)$  et les points représentés par des losanges correspondent à  $Ni_2Fe(CN)_6$ .**

$[Cs]_{sol} = 0,3 mM :$

Les observations microscopiques réalisées sur le système contenant une faible teneur en césium sorbé montrent que l'augmentation du pH d'une valeur de 8 à 12 ne modifie pas sa microstructure (composition homogène sur l'ensemble de l'échantillon) (Figure III.11 (a) et Figure III.11 (b)). Cependant, les analyses EDS réalisées en parallèles (Figure III.12) révèlent un élargissement du nuage de point autour de la composition des ferrocyanures (PPFeNi) pour un pH égal à 12, indiquant une possible modification de la composition de ces composés provoqué par l'élévation du pH de la solution.

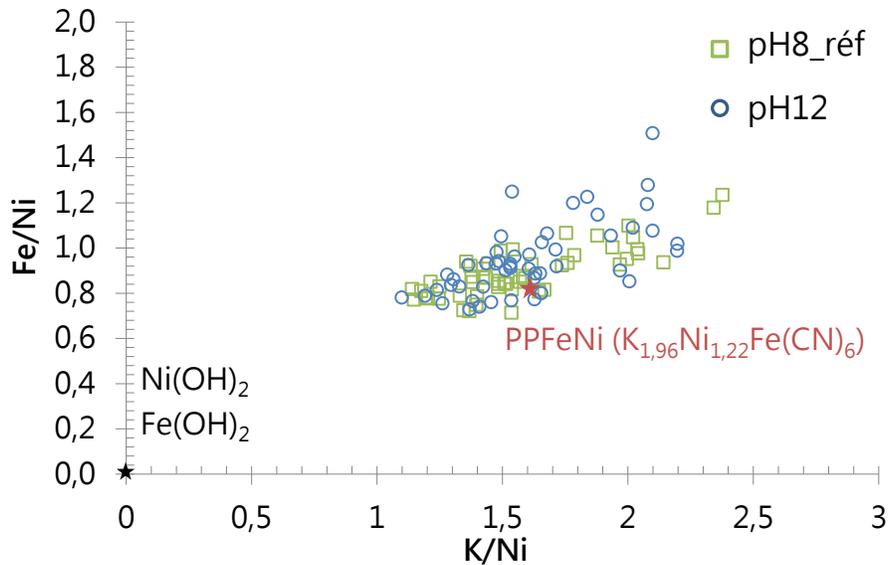


(a)  $[Cs]=0,3mM$  pH8\_réf



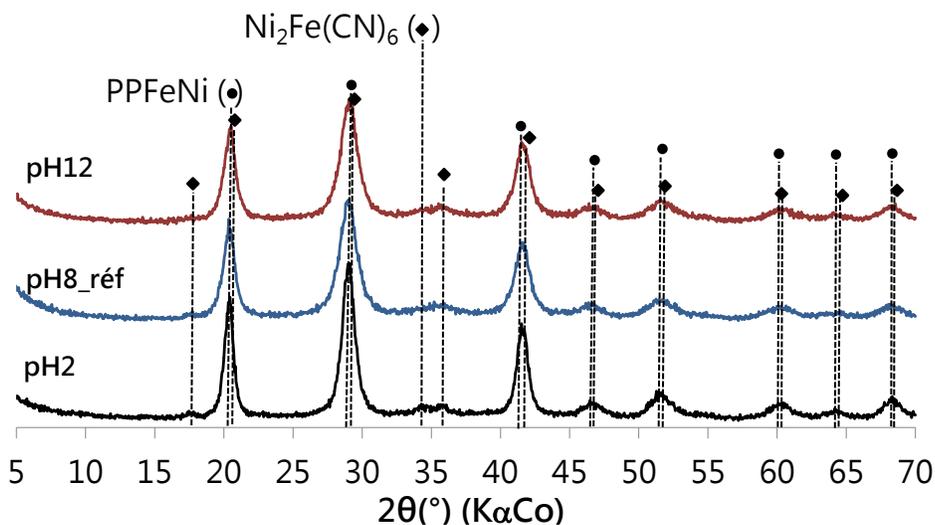
(b)  $[Cs]=0,3mM$  pH12

**Figure III.11 : Microstructures du système PPFenNi-Cs ( $[Cs]_{sol} = 0,3mM$ ) en fonction du pH, par MEB-EDS.**



**Figure III.12 : Compositions chimiques du systèmes PPFenI-Cs contenant une  $[Cs]_{sol} = 0,3mM$  en fonction du pH de la solution (50 analyses EDS par échantillons).**

Les analyses DRX réalisées en compléments des observations MEB (Figure III.13), ne permettent pas d'observer une possible modification de la composition et de la structure cristalline du PPFenI-Cs suite à une acidification (de pH égal 8 à pH égal 2) et à une basification (de pH égal 8 à pH égal 12) de la solution. Elles permettent cependant de confirmer la présence d'une seconde phase dont la structure cristalline est proche de celles du PPFenI, pouvant confirmer ainsi l'hétérogénéité du composé solide observée par analyse EDS (distribution des analyses EDS).



**Figure III.13 : Diagrammes DRX du système PPFenI-Cs ( $[Cs]_{sol} = 0,3mM$ ) en fonction du pH de la solution.**

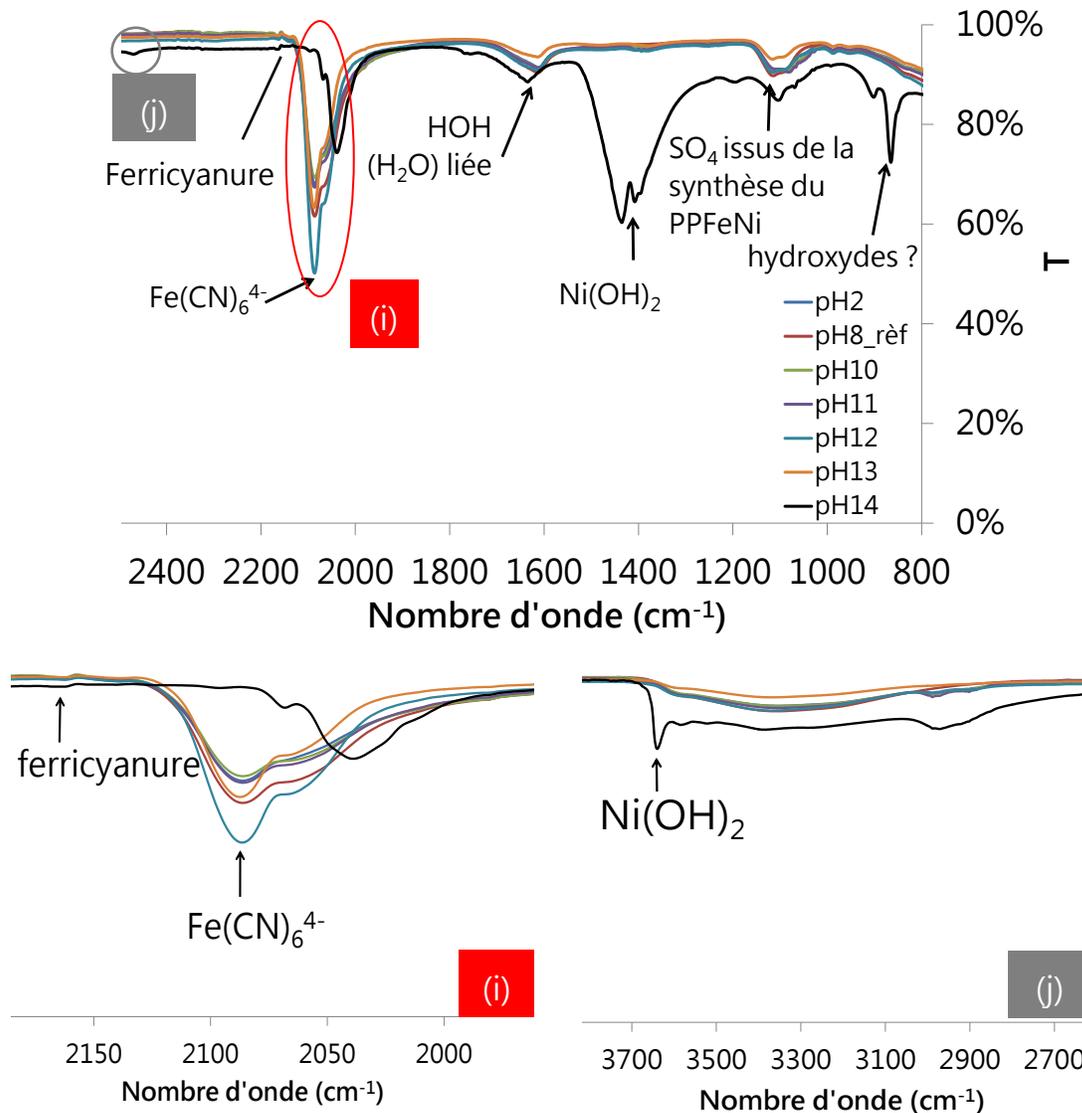
La Figure III.14 présente l'ensemble des résultats FTIR réalisés sur les résidus solides des systèmes à faible teneur en césium sorbé, après traitements à différents pH et à 20°C. La bande de vibration située à environ  $2\ 090\ \text{cm}^{-1}$  caractérise la présence de ferrocyanure ( $\text{Fe}(\text{CN})_4^{6-}$ ) dans les échantillons. Son observation sur les échantillons permettra de suivre les changements d'environnement des ferrocyanures et de vérifier leur présence en fonction des conditions expérimentales. Dans un premier temps, un doublet est observé à  $2\ 091\ \text{cm}^{-1}$  et  $2\ 067\ \text{cm}^{-1}$  pouvant confirmer que le ferrocyanure employé dans cette étude possède une composition multiple (en adéquation avec les observations précédentes faites aux § II.3 et III.2.1).

La Figure III.14 (a) présente l'évolution des transmittances du système ne contenant pas de césium sorbé en fonction du pH des solutions. Le suivi de l'évolution des absorbances relatives au ferrocyanure est relativement complexe (Figure III.14 (a) – ). En effet, on constate une diminution progressive de l'absorbance du signal caractéristique des ferrocyanures sur une gamme de pH allant de 2 à 11. Cette diminution semble indiquer une dégradation des ferrocyanures. A l'inverse pour un pH équivalent à 12 (courbe bleue) et 13 (courbe orange), une augmentation de cette absorbance est observée, indiquant la possible précipitation d'un composé ayant une structure similaire aux ferrocyanures. Enfin, lorsque le pH est augmenté jusqu'à atteindre une valeur extrême de 14 (courbe noire), une forte modification de l'environnement des ferrocyanures est observée (décalage de la bande de vibration de  $2\ 091\ \text{cm}^{-1}$  à  $2\ 043\ \text{cm}^{-1}$ ). Cette modification de l'environnement chimique des ferrocyanures s'accompagne de la formation de nouveaux composés tels que l'hydroxyde de nickel  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  et le ferricyanure<sup>(13)</sup>, dont les bandes de vibration caractéristiques sont respectivement situées à  $3\ 644\ \text{cm}^{-1}$  et  $2\ 165\ \text{cm}^{-1}$  (Figure III.14 (a) – .

Lorsque du césium est sorbé dans la structure du PPFENi, cela entraîne la formation d'un ou plusieurs nouveaux composés, non observés par DRX (Figure III.13) et dont les bandes de vibrations caractéristiques sont situées à  $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$  et un doublet à  $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$  et  $1\ 230\ \text{cm}^{-1}$  (Figure III.14 (b)). L'acidification jusqu'à pH égal 2 ne modifie pas l'absorbance des ferrocyanures (Figure III.14 (b) – ). En revanche, cela entraîne la disparition des bandes de vibrations précédemment détaillées, laissant penser à une possible dégradation du résidu solide. Ce phénomène est également observé après basification du système PPFENi-Cs jusqu'à une valeur de pH équivalente à 13.

<sup>(13)</sup> *Le ferricyanure est un composé issu de l'oxydation des ferrocyanures.*

Enfin, un nouveau comportement est observé lorsque le pH de la solution atteint la valeur de 14. En effet, l'augmentation du pH à des valeurs extrêmes conduit à une forte diminution de l'absorbance des ferrocyanures et à l'apparition de nouvelles bandes de vibrations à  $2\,047\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\,010\text{ cm}^{-1}$  (Figure III.14 (b) – (i)) et  $3\,644\text{ cm}^{-1}$  (Figure III.14 (b) – (j)), caractérisant la formation de nouveaux composés dont l'hydroxyde de nickel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ).



(a)  $[\text{Cs}]_{\text{sol.}} = 0\text{ mM}$

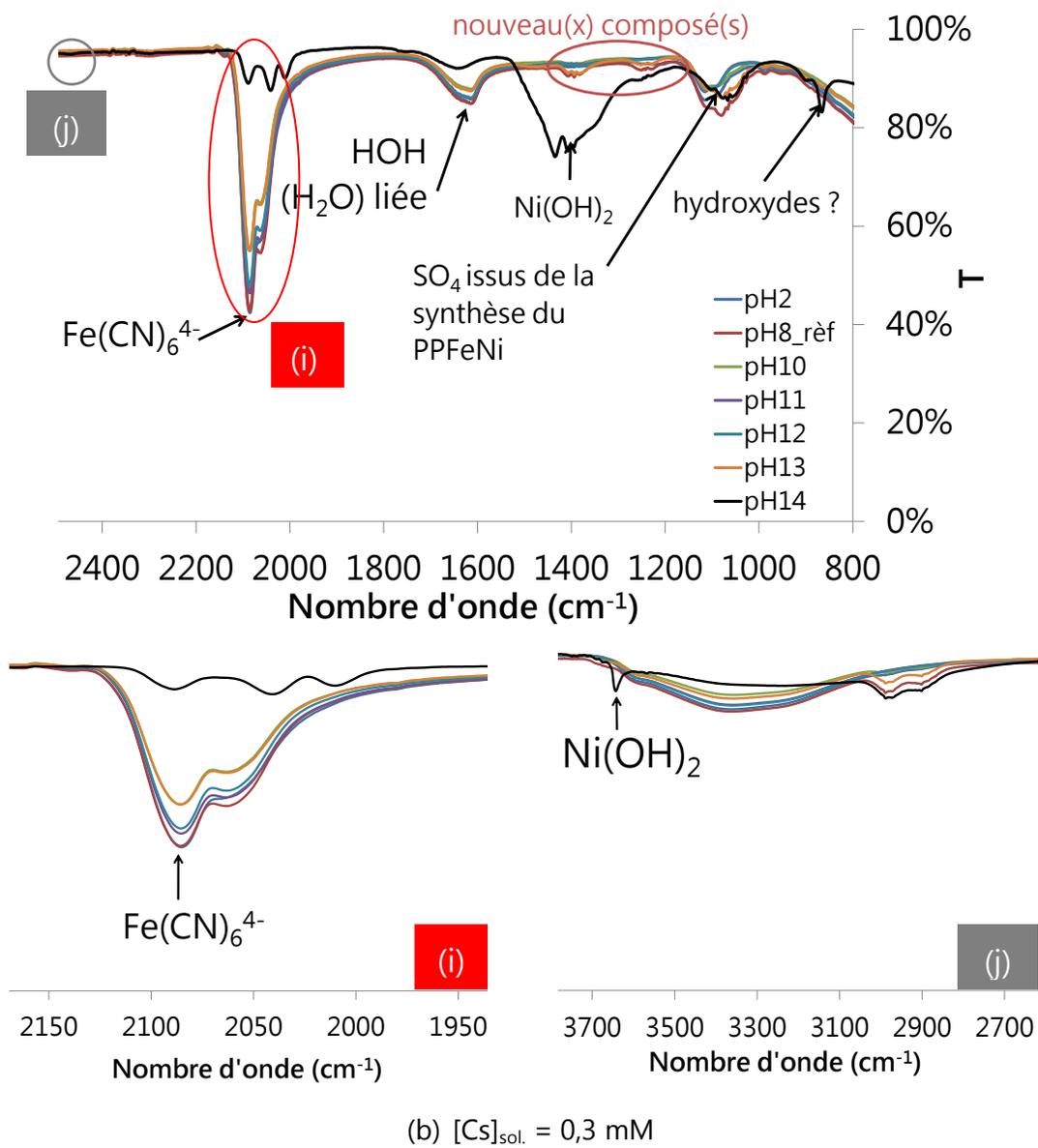


Figure III.14 : Spectres infrarouges des systèmes PPFenNi-Cs contenant [Cs]<sub>sol.</sub> = 0 mM (a) et [Cs]<sub>sol.</sub> = 0,3 mM (b) en fonction du pH.

### **Synthèse :**

Cette partie a permis de montrer dans un premier temps que la variation du pH de la solution à plusieurs conséquences sur la composition des résidus solides :

- L'acidification de la solution n'a pas conduit à une modification de la composition des ferrocyanures.
- La basification de la solution jusqu'à un pH équivalent à 12, n'a pas modifié la nature des produits composant le résidu solide. En revanche, lorsque le pH de la solution atteint la valeur de 14, une modification de la microstructure est observée. Cette modification s'accompagne d'une précipitation de nouveaux composés issus de la dégradation du PPFenNi (ferrocyanure), tels que l'hydroxyde de nickel ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) et de fer ( $\text{Fe(OH)}_2$  et/ou  $\text{Fe(OH)}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ), confirmant ainsi les observations réalisées précédemment par AAS-Flamme (Figure III.6 et Figure III.7).

De même, ces résultats ont permis de mettre en avant l'influence de la sorption du césium dans le PPFenNi sur sa sensibilité au pH. En effet, les résultats ont notamment révélé que l'ajout de césium permet de réduire le phénomène de dégradation du PPFenNi en fonction du pH. Cependant, l'ajout d'une faible teneur en césium ne permet pas d'éviter la dégradation du PPFenNi à pH égal 14 (présence d'hydroxyde de nickel).

### III.2.2 Effet d'une forte teneur en césium sorbé sur la nature des produits formés lors de la décomposition des systèmes PPFenNi-Cs

Cette partie s'intéresse à présent à l'étude de la nature de produits formés lors de la dégradation du composé PPFenNi-Cs en présence d'une plus forte teneur en césium sorbé.

$[\text{Cs}]_{\text{sol.}} = 30 \text{ mM} :$

Dans le cas des systèmes ayant une concentration intermédiaire en césium sorbé ( $[\text{Cs}]_{\text{sol.}} = 30 \text{ mM}$ ), l'analyse des spectres infrarouges a révélé l'apparition d'un ou plusieurs nouveaux composés pour des pH de solutions supérieur à 13 (Figure III.15). Ces observations sont en adéquation avec les analyses DRX réalisées en complément (Figure III.16). En effet ces analyses montrent un décalage progressif des raies de diffraction suite à l'augmentation du pH. Il semble ainsi qu'une forte concentration en soude dans la solution conduise à la précipitation de différents composés tels que le  $\text{Cs}_2\text{NiFe(CN)}_6$  (représenté par des triangles) et le  $\text{KNiFe(CN)}_6$  (représenté par des carrés).

De même, l'ensemble des résultats met en avant que la plus forte teneur en ferrocyanures est observée dans le cas du mélange ayant subi une acidification (par ajout d'acide nitrique) (Figure III.15 – (i)). La basification du milieu (passage d'un pH égal à 8 à un pH supérieur par ajout de soude), n'affecte pas l'environnement chimique des ferrocyanures jusqu'à un pH égal à 12 (Figure III.15 – (i)). Au-delà de cette valeur de pH, l'absorbance relative aux ferrocyanures varie aléatoirement (précipitation/dissolution). Cependant, des ferrocyanures restent détectés pour un pH extrême (pH égal à 14) (Figure III.15 – (i) et Figure III.16). De même, l'absence d'hydroxyde de nickel confirme les observations précédentes, montrant une augmentation de la stabilité du PPFéNi associée à une augmentation de la teneur en césium sorbé (§ III.1).

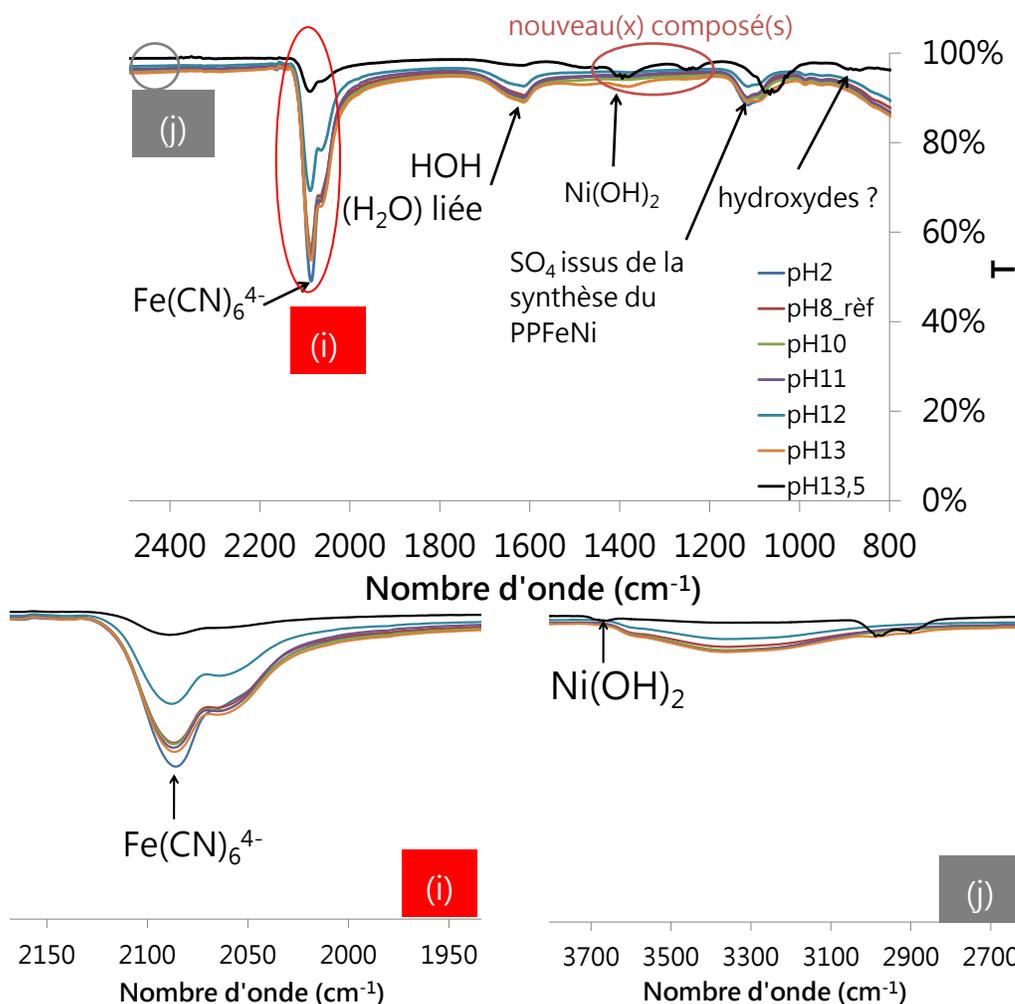
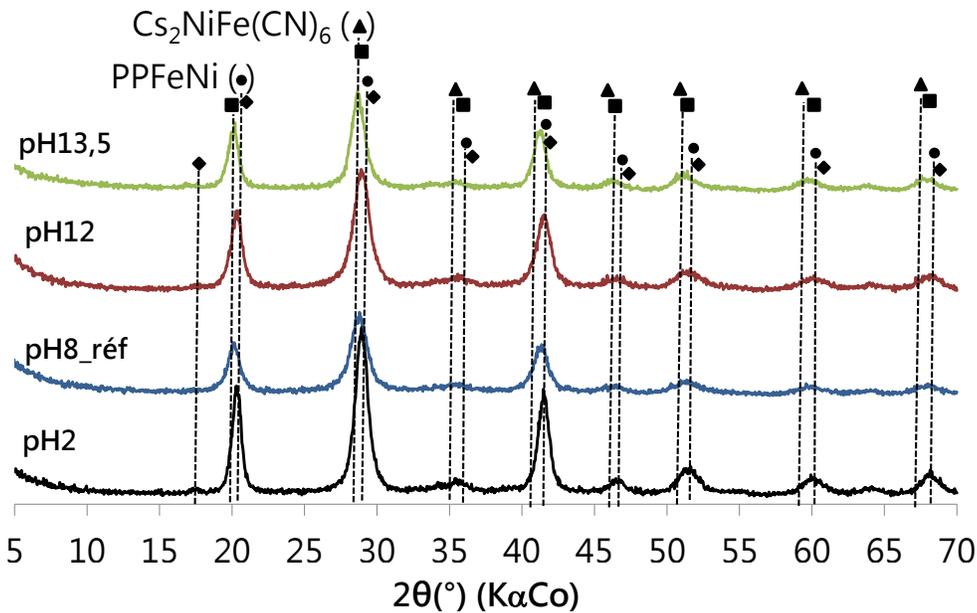


Figure III.15 : Spectres infrarouges des systèmes PPFéNi-Cs contenant  $[Cs]_{sol} = 30 \text{ mM}$  en fonction du pH.



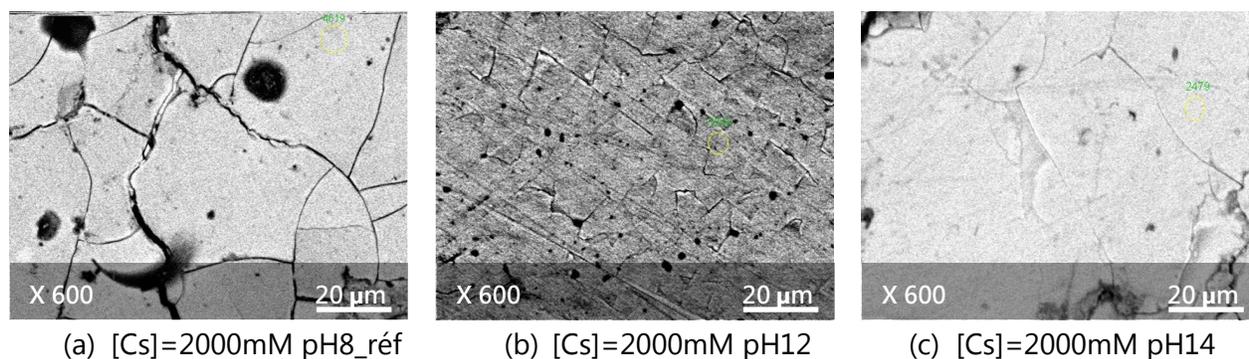
**Figure III.16 : Diagrammes DRX des systèmes PPFéNi-Cs contenant  $[Cs]_{sol.} = 30 \text{ mM}$  en fonction du pH. Les symboles représentés par des losanges correspondent à la phase  $Ni_2Fe(CN)_6$  et ceux représentés par des carrés correspondent à la phase  $KNiFe(CN)_6$ .**

$[Cs]_{sol.} = 2\,000 \text{ mM} :$

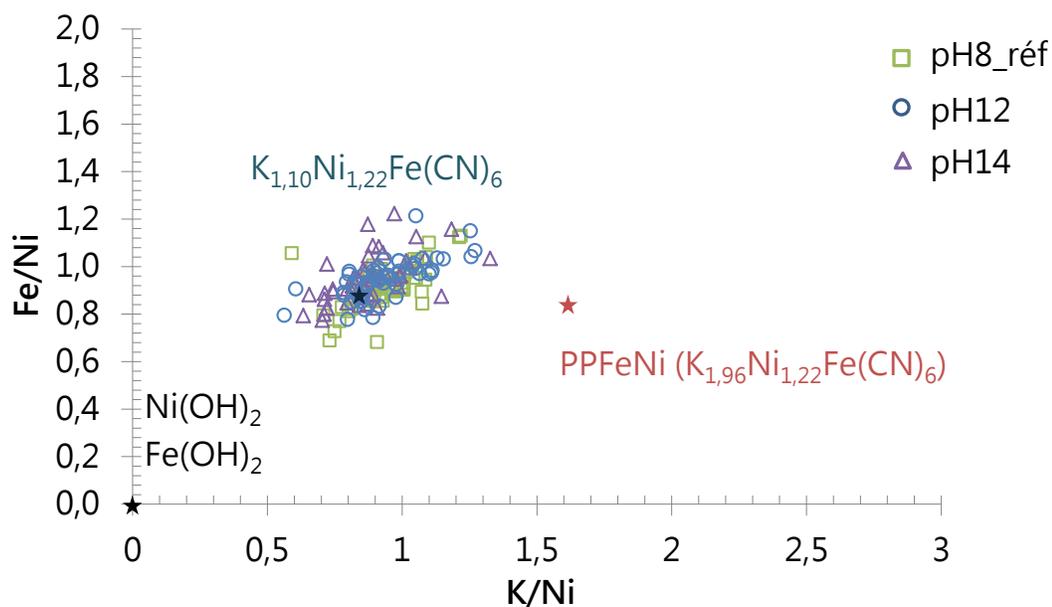
Concernant le système contenant la plus forte teneur en césium sorbé ( $[Cs]_{sol.} = 2\,000 \text{ mM}$ ), on constate que l'élévation du pH de la solution à 12 puis à 14, ne modifie pas la microstructure du système (échantillon homogène) (Figure III.17 (a), Figure III.17 (b) et Figure III.17 (c)). Cette observation est en adéquation avec les analyses EDS et DRX réalisées aux mêmes pH et présentées en Figure III.18 et Figure III.19. En effet, ces analyses microstructurales complémentaires confirment l'absence de phases secondaires suite à l'acidification et à la basification du composé PPFéNi-Cs, pour une forte teneur en césium sorbé.

Le suivi de l'évolution du nuage de points (Figure III.18) montre cependant un déplacement de la composition initiale du PPFéNi ( $K_{1,96}Ni_{1,22}Fe(CN)_6$ ) autour d'une nouvelle composition des ferrocyanures ( $K_{1,10}Ni_{1,22}Fe(CN)_6$ ), décrite précédemment dans le § II.3. Les analyses DRX réalisées en complément confirment la modification de la structure du PPFéNi provoquée par la substitution des ions potassium par les ions césium, mais également par leur occupation des sites vacants du PPFéNi [138] (Figure III.19). Elles ont également permis d'identifier la nature des produits formés.

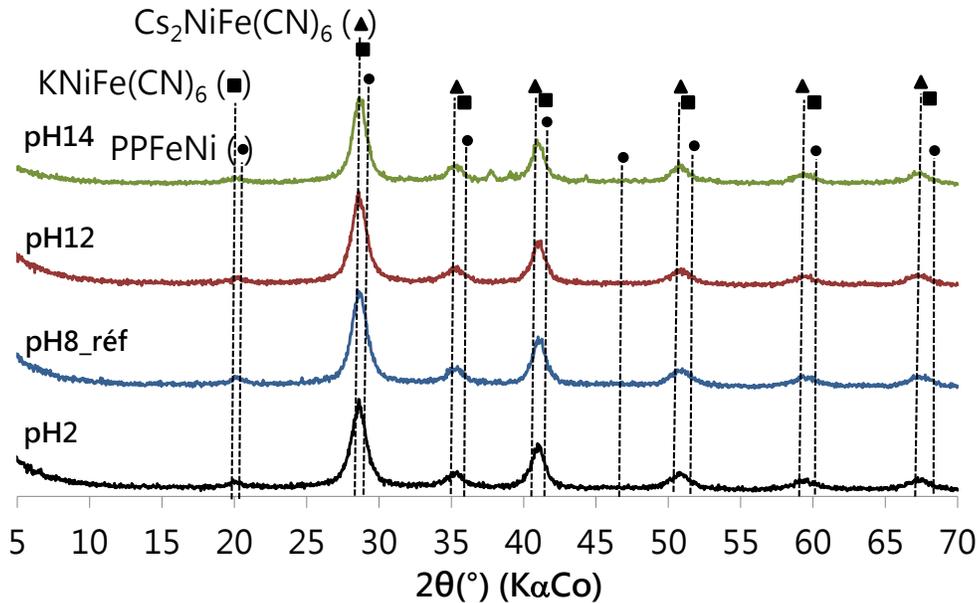
Ainsi, l'insertion du césium a conduit à la précipitation de deux phases ayant une structure cristalline proche des ferrocyanures ;  $\text{Cs}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$  et  $\text{KNiFe}(\text{CN})_6$ .



**Figure III.17 : Microstructures du système PPFenNi-Cs ( $[\text{Cs}]_{\text{sol}} = 2\,000\text{mM}$ ) en fonction du pH, par MEB-EDS.**



**Figure III.18 : Compositions chimiques des systèmes PPFenNi-Cs contenant une  $[\text{Cs}]_{\text{sol}} = 2\,000\text{mM}$  en fonction du pH de la solution (50 analyses EDS par échantillons).**



**Figure III.19 : Diagrammes DRX du système PPFenNi-Cs ( $[Cs]_{sol} = 2\,000\text{mM}$ ) en fonction du pH de la solution.**

Les spectres infrarouges des systèmes contenant une forte teneur en césium sorbé dans le PPFenNi ( $[Cs]_{sol.} = 2\,000\text{ mM}$ ) sont présentés dans la Figure III.20. Leur analyse montre que l'ajout d'une forte teneur en césium dans le sorbant entraîne l'apparition de nouvelles bandes de vibration situées à  $1\,400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\,300\text{ cm}^{-1}$  et un doublet à  $1\,250\text{ cm}^{-1}$  et  $1\,230\text{ cm}^{-1}$ .

L'analyse de ces spectres confirme que l'augmentation de la concentration en césium sorbé limite la modification de l'environnement des ferrocyanures. En effet, la présence de ferrocyanures est toujours détectée jusqu'à un pH de solution égal à 14 (courbe noire) (Figure III.20 – (i)). Cependant, contrairement aux observations faites précédemment sur les systèmes ayant une concentration intermédiaire en césium ( $[Cs]_{sol.} = 30\text{ mM}$ ), l'augmentation du pH jusqu'à cette valeur extrême a conduit à la précipitation de composés secondaires ayant des bandes de vibration caractéristiques à  $1\,434\text{ cm}^{-1}$  et  $864\text{ cm}^{-1}$ . La non-adéquation entre les résultats FTIR et DRX est sans doute due à la perte de cristallinité des nouveaux composés formés, ne pouvant alors être détectée par DRX. Toutefois, l'ensemble des caractérisations microstructurales réalisées sur ce système PPFenNi-Cs confirme l'absence d'hydroxyde de nickel et de fer à pH égal 14 (Figure III.18, Figure III.19 et Figure III.20 – (j)).

Enfin, lorsque ces analyses FTIR sont comparés aux résultats obtenus par AAS-Flamme (Figure III.7), on distingue une adéquation dans les tendances observées en solution et

celles observées dans les résidus solides. En effet, la variation de la proportion en césium dans la solution en fonction du pH traduit la précipitation/dissolution de composés à base de PPFéNi et de césium (Figure III.7). Ainsi, la chute de la proportion en césium pour un pH égal à 11 coïncide avec l'augmentation de l'absorbance des ferrocyanures ( $2\ 091\ \text{cm}^{-1}$  et  $2\ 067\ \text{cm}^{-1}$ ) et des bandes de vibrations des nouveaux complexes ( $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$  et  $1\ 230\ \text{cm}^{-1}$ ). De même, les observations réalisées par DRX ont permis de confirmer que les nouveaux complexes formés à base de PPFéNi et de césium tels que  $\text{Cs}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$  et  $\text{KNiFe}(\text{CN})_6$ , possèdent une structure cristalline très proche de celles de ferrocyanures (Figure III.16).

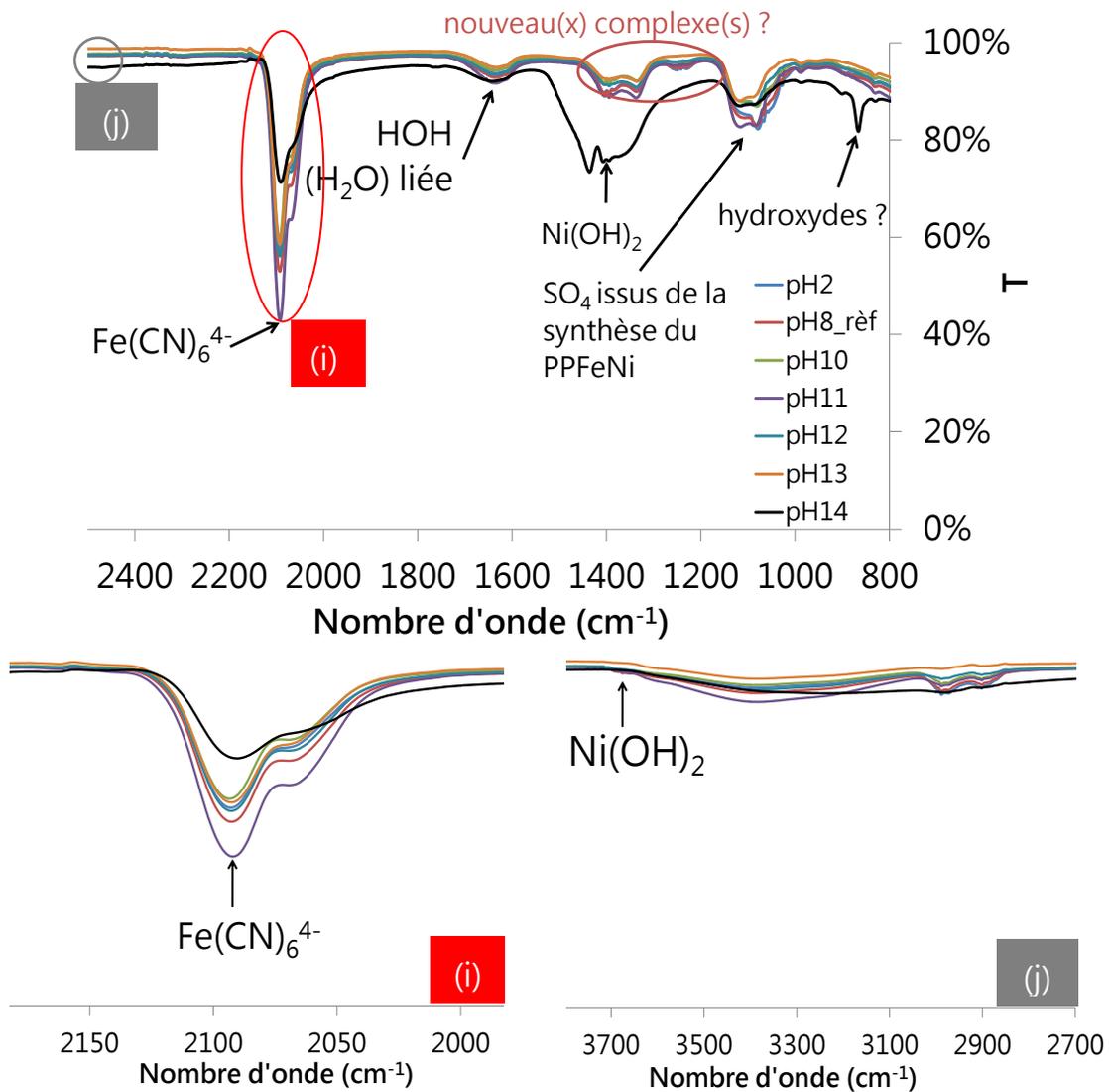


Figure III.20 : Spectres infrarouges des systèmes PPFéNi-Cs contenant  $[\text{Cs}]_{\text{sol.}} = 2\ 000\ \text{mM}$  en fonction du pH.

**Synthèse :**

Au vu de ces derniers résultats, il apparaît que l'augmentation de la concentration en césium sorbé a conduit à la formation de nouveaux composés à base de PPFéNi et de césium, particulièrement visible dans le cas où la concentration en césium est maximale ( $[Cs]_{sol.} = 2\ 000\ mM$ ). De même, la présence de ferrocyanures et l'absence d'hydroxydes confirme que l'augmentation de la concentration en césium sorbé stabilise les systèmes PPFéNi-Cs jusqu'à de fortes valeurs de pH ( $pH = 2$  et  $pH = 14$ ) en formant notamment des composés moins soluble en solution tels que  $Cs_2NiFe(CN)_6$ .

### III.3 Stabilité chimique du système PPFéNi-Cs en fonction de la température

En parallèle de l'étude précédente, une étude préliminaire a été menée afin de déterminer la stabilité chimique du sorbant en fonction de la température. Deux températures ( $T_{réf} = 20^\circ C$  et  $T_{max} = 80^\circ C$ ), pour deux concentrations en césium ( $[Cs]_{réf} = 0\ mM$  et  $[Cs]_{max} = 2\ 000\ mM$ ) et deux valeurs de pH ( $pH_{réf} = 8$  et  $pH_{max} = 13$ ) ont été testées. Le choix de ces critères a été respectivement basé sur les conditions maximales de température imposées par l'industriel pour permettre la cimentation d'un déchet, contenant au maximum 2 mmol/l de césium dans la solution et dont le pH de la solution interstitielle du ciment choisi pour cette application est de l'ordre de 12,5 (pH moyen des solutions interstitielles des CACs (Chapitre I § I.4.2)).

Le Tableau III.2 recense les différentes quantités et proportions en ions  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  et  $Cs^+$  déterminées par AAS-Flamme pour les différents systèmes PPFéNi-Cs après 24 h d'agitation dans des solutions à différents pH et pour différentes températures.

Notation	T (°C)	Ni <sup>2+</sup>		Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>		Cs <sup>+</sup>	
		(mmol/l)	(%)	(mmol/l)	(%)	(mmol/g <sub>PPFeNi</sub> )	(%)
[Cs] <sub>réf</sub> =0mM_pH8	20	5.10 <sup>-3</sup>	<b>0,01</b>	128.10 <sup>-3</sup>	<b>0,17</b>		
	80	2.10 <sup>-3</sup>	<b>0,00</b>	8.10 <sup>-3</sup>	<b>0,01</b>		
[Cs] <sub>réf</sub> =0mM_pH13	20	23.10 <sup>-3</sup>	<b>0,04</b>	147.10 <sup>-3</sup>	<b>0,28</b>		
	80	14.10 <sup>-3</sup>	<b>0,02</b>	5,84	<b>7,96</b>		
[Cs] <sub>max</sub> =2 000mM_pH8	20	1.10 <sup>-3</sup>	<b>0,00</b>	27.10 <sup>-3</sup>	<b>0,04</b>	4,12	<b>0,00</b>
	80	1.10 <sup>-3</sup>	<b>0,00</b>	12.10 <sup>-3</sup>	<b>0,02</b>	4,24	<b>2,19</b>
[Cs] <sub>max</sub> =2 000mM_pH13	20	3.10 <sup>-3</sup>	<b>0,01</b>	3.10 <sup>-3</sup>	<b>0,01</b>	4,32	<b>3,73</b>
	80	1.10 <sup>-3</sup>	<b>0,00</b>	12.10 <sup>-3</sup>	<b>0,02</b>	3,97	<b>-2,58</b>

**Tableau III.2 : Quantités et proportions de nickel (Ni<sup>2+</sup>), fer (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>) et césium (Cs<sup>+</sup>) obtenues par AAS-Flamme pour les différents systèmes PPFenNi-Cs après 24 h d'agitation dans des solutions ayant des pH équivalents à 8 et 13 et pour des températures de 20°C et 80°C.**

[Cs]<sub>réf</sub> = 0 mM :

Les résultats obtenus sur le système ne contenant pas de césium sorbé montrent de faibles concentrations en ions Ni<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> dissouts. L'augmentation du pH de la solution entraîne une augmentation de la concentration en ions, notamment de l'ion Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> pour l'ensemble des températures testées. Cette augmentation est d'autant plus importante que le pH et la température de la solution sont élevés. Ainsi, pour une solution ayant un pH équivalent à 13 et une température de 80°C, la proportion en fer dissout atteint les 8%.

Les faibles proportions en fer et en nickel dissouts laissent penser à une réprécipitation des ions sous l'effet du pH et de la température à la suite de la dégradation des ferrocyanures (PPFeNi). Une analyse complémentaire réalisée sur le résidu solide obtenu après filtration de la solution par spectrométrie infrarouge (FTIR) ne révèle pas la présence d'hydroxyde de fer ou de nickel (Figure III.21 (a) – (j)). De même, l'absence de bandes de vibration secondaires ne permet pas de conclure sur la possible réprécipitation des ions Ni<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> (possibilité que les complexes formés possèdent des bandes de vibration caractéristiques hors de la gamme étudiée (> 800cm<sup>-1</sup>). Cette figure met également en avant une augmentation de l'absorbance ainsi qu'un affinement de la bande de vibration caractéristique des ferrocyanures (2 091 cm<sup>-1</sup> – (i)) dans le cas d'une solution à pH 8 et ayant subi une élévation de température. Cette observation semble indiquer que l'élévation de température a entraîné un resserrement de la microstructure du système autour la composition caractéristique du PPFenNi (corrélation avec les résultats du tableau montrant une

diminution de la concentration en ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ). De même, l'élévation de la température jusqu'à  $80^\circ\text{C}$ , pour la solution à pH 13 conduit également à un affinement, plus réduit de la bande de vibration caractéristique des ferrocyanures ( $2\,091\text{ cm}^{-1}$ ), sans toutefois modifier l'absorbance. Ceci semble indiquer que l'augmentation du pH a limité la modification de la structure des ferrocyanures.

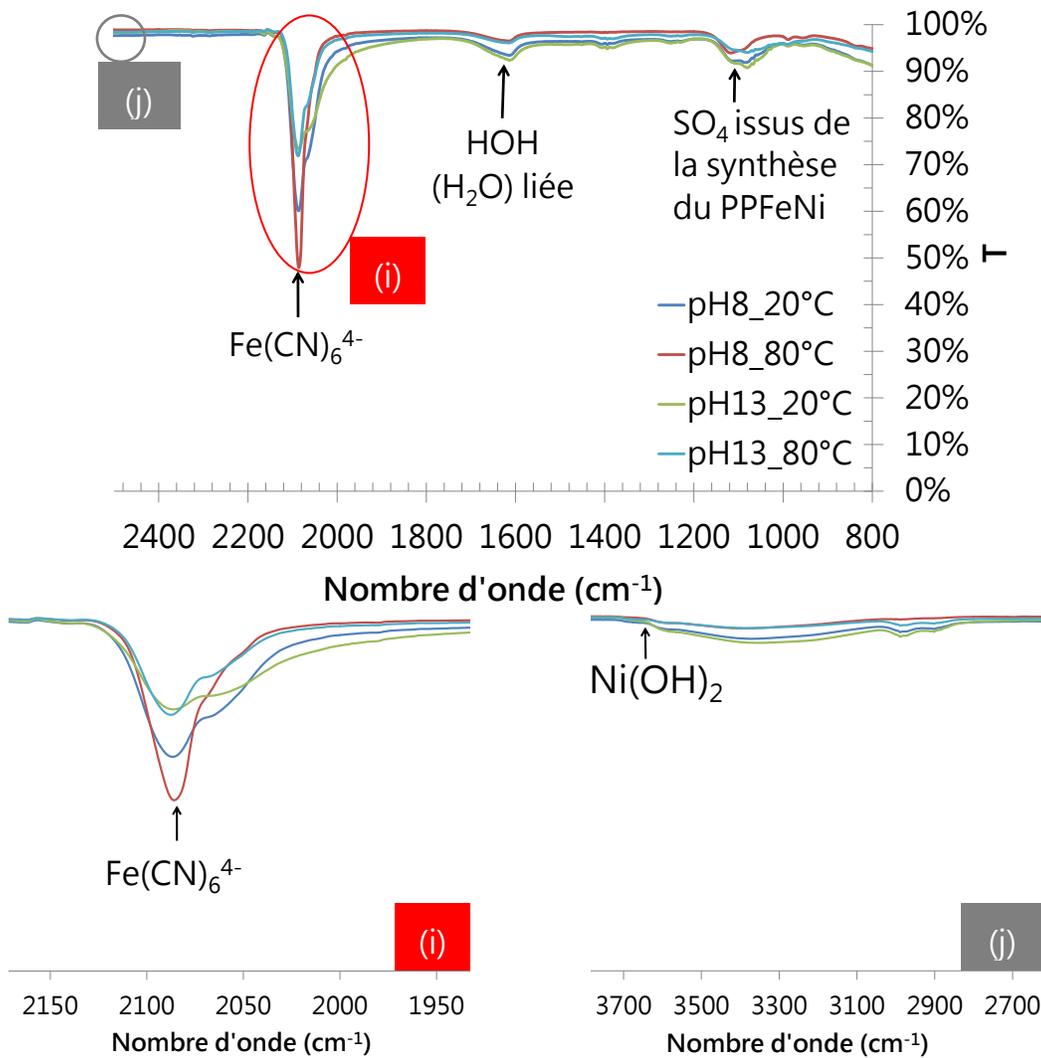
$$[\text{Cs}]_{\text{max}} = 2\,000\text{ mM} :$$

Lorsque la concentration en césium sorbé est augmentée, les concentrations en ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  sont faibles quelle que soit la valeur du pH et de la température. En revanche, les concentrations en ion  $\text{Cs}^+$  varient selon le pH et la température. En effet, dans le cas du système à pH 8, on observe une légère augmentation de la proportion en césium dans la solution lorsque la température de celle-ci est augmentée jusqu'à  $80^\circ\text{C}$ .

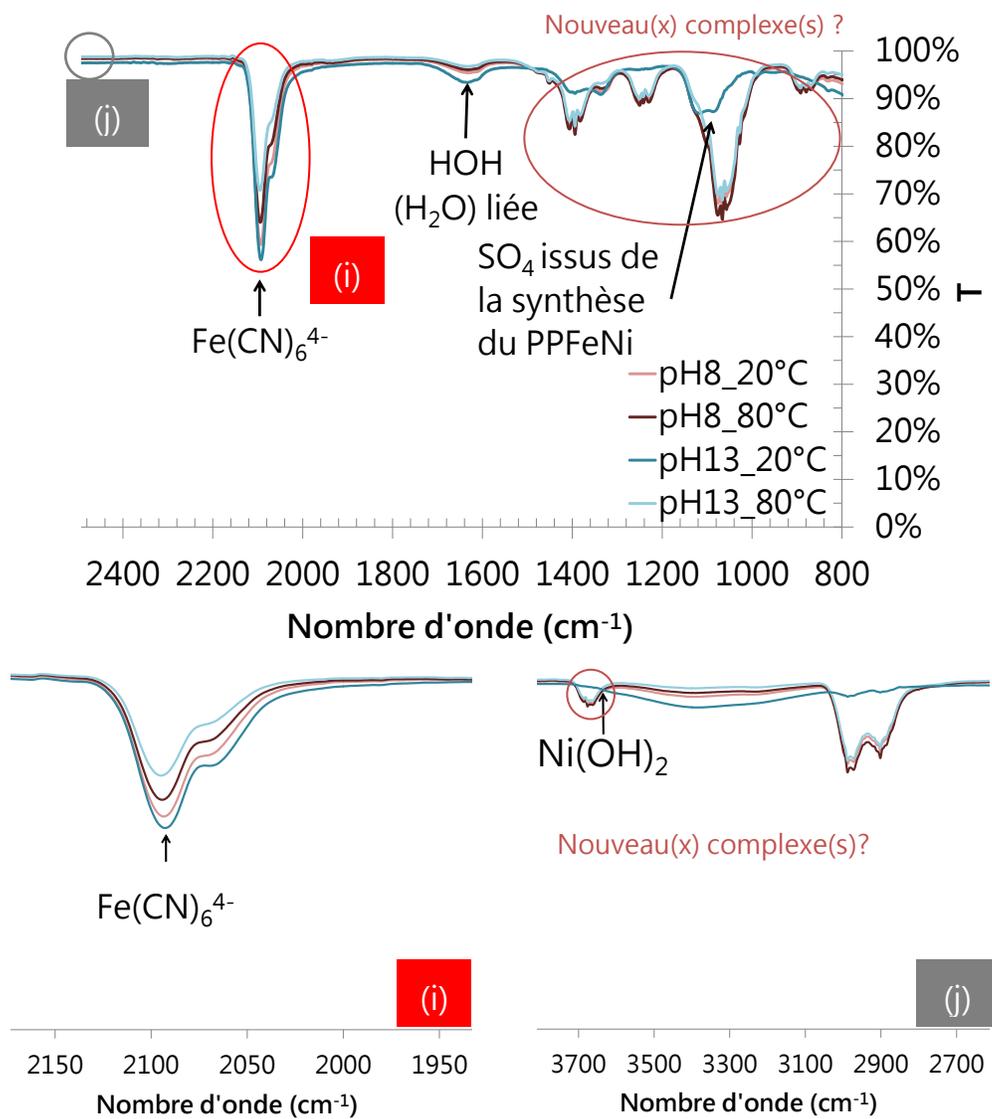
A  $20^\circ\text{C}$ , une augmentation de la proportion en césium est également observée lorsque le pH de la solution est augmenté à une valeur de 13. En revanche, l'augmentation de la température à  $80^\circ\text{C}$  pour une solution à pH égal 13 entraîne une diminution de la proportion en césium, traduisant l'absorption ou la précipitation de cet élément en un nouveau complexe. Ces variations de proportion restent toutefois relativement faibles, indiquant que la capacité de rétention du système PPFéNi est maintenue pour une température de  $80^\circ\text{C}$  et un pH égal à 13.

La Figure III.21 (b) présente les spectres infrarouges des systèmes PPFéNi-Cs contenant une forte concentration en césium sorbé, pour différentes valeurs de pH et de température. L'augmentation de la concentration en césium sorbé a conduit à l'apparition de nouvelles bandes de vibration à  $1\,409\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\,328\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\,114\text{ cm}^{-1}$  et  $1\,080\text{ cm}^{-1}$ . Lors de la précédente étude, ces nouvelles bandes de vibration ont été associées à la précipitation de nouveaux complexes liés à la forte présence en césium (Figure III.20). L'augmentation de l'absorbance de ces bandes de vibration par rapport à la précédente étude (§ III.2) peut être liée au temps de conservation de la solution contenant ce système PPFéNi-Cs avant la réalisation des essais. En effet, à la fin de l'étude sur la stabilité du système PPFéNi-Cs en fonction du pH, la solution initialement préparée est conservée à  $5^\circ\text{C}$  en vue d'une utilisation future pour l'étude en fonction de la température. Le temps de conservation de cette solution fut d'environ 3 mois. Malgré les précautions, il apparaît que la précipitation des complexes à base de césium se soit poursuivie dans le temps. De même, l'apparition d'une nouvelle bande de vibration à environ  $3\,600\text{ cm}^{-1}$ , ne correspondant pas à la précipitation d'hydroxyde de nickel, semble indiquer la formation de nouveaux complexes (Figure III.21 (b) – (j)).

Cependant, l'analyse de ces spectres infrarouges a permis de confirmer la présence résiduelle de ferrocyanures pour un pH et une température de solution atteignant respectivement 13 et 80°C. Cette observation, couplée à la détection des complexes formés, sont en adéquation avec la tendance observée par AAS-Flamme sur la **capacité de rétention du césium** dans la partie solide de la boue **jusqu'à un pH de 13 et une température de 80°C**.



(a) [Cs]<sub>sol</sub> = 0 mM



(b) [Cs]<sub>sol</sub> = 2 000 mM

Figure III.21 : Spectres infrarouges des systèmes PPFenNi-Cs à [Cs] = 0 mM (a) et [Cs] = 2 000 mM (b) à des pH équivalents à 8 et 12 et à différentes températures (20°C et 80°C).

### **Synthèse :**

L'augmentation de la température et du pH de la solution a conduit à :

- Un resserrement de la microstructure du système autour la composition caractéristique du PPFéNi, laissant supposer a une amélioration des propriétés de rétention du césium
- Une dégradation progressive du PPFéNi sans toutefois provoquer une détérioration des capacités de sorption du césium dans la partie solide du déchet, jusqu'à un pH de 13 et une température de 80°C.

### III.4 Synthèse sur la stabilité du système PPFéNi-Cs en fonction du pH et de la température

L'influence du pH de la solution sur la stabilité du système PPFéNi-Cs est synthétisée dans la Figure III.22. La zone en vert correspond au domaine dans lequel le PPFéNi ne semble pas se décomposer, et ainsi garder sa capacité de sorption du césium. A l'inverse, la zone orangé et rouge correspond au domaine où le sorbant semble se dégrader de telle sorte qu'il perd sa capacité de sorption du césium. La zone en gris correspond à une zone où le comportement du sorbant et sa capacité de sorption est inconnue.

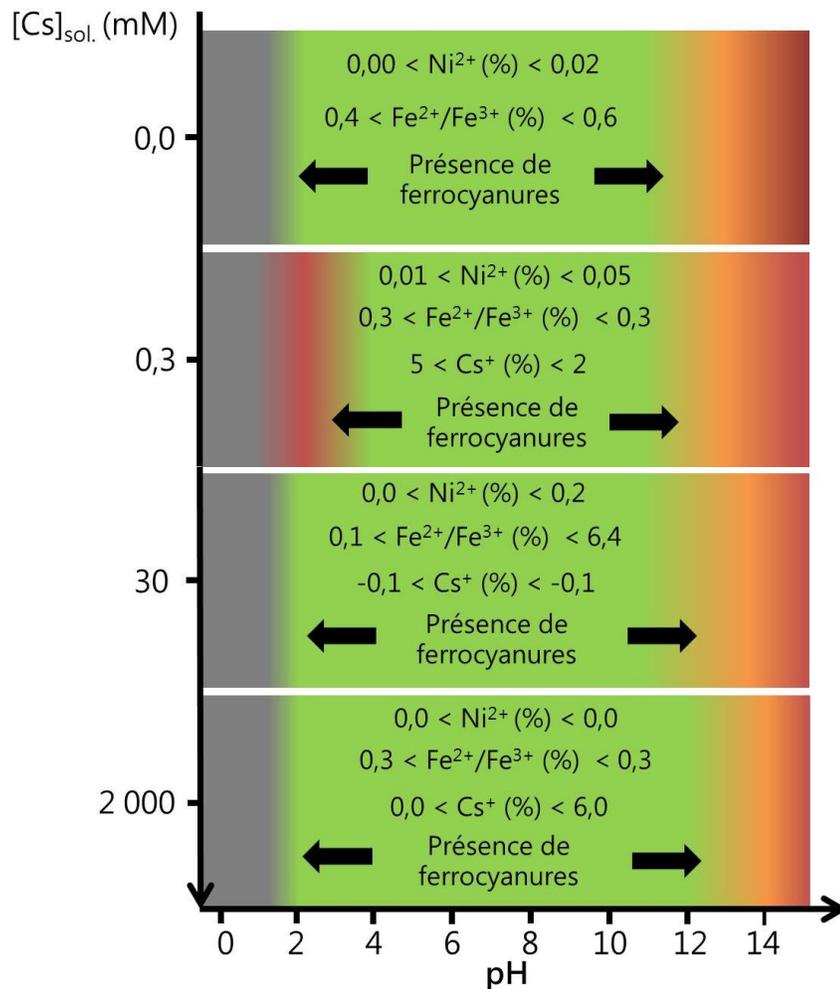
Dans le cas où il n'y a pas de césium sorbé dans le PPFéNi, on distingue nettement que la gamme de stabilité du sorbant est comprise entre 2 et 12. En effet, l'acidification jusqu'à un pH équivalent à 2 ainsi que la basification de la solution, initialement à pH égal 8 et jusqu'à pH équivalent à 12, n'a pas provoqué de dégradation forte du PPFéNi. En revanche, au-delà de cette valeur limite de pH, une forte dégradation du composé PPFéNi, s'accompagnant d'une précipitation d'hydroxydes de nickel et de fer est observée. La détection des composés a été réalisée par MEB-EDS, DRX et FTIR pour un pH de solution équivalent à 14.

Lorsque du césium est ajouté en faible quantité, différents phénomènes sont observés ;

- L'acidification de la solution ne modifie pas la structure du PPFéNi, mais conduit à diminution de sa capacité de sorption (5% de césium détecté en solution).
- La basification de la solution jusqu'à un pH équivalent à 12 n'influence pas la structure et la capacité de sorption du PPFéNi. En revanche, la teneur en césium devient supérieur à 5% lorsque le pH de la solution supérieur à 13.

Ainsi la gamme de pH pour lequel le sorbant conserve sa capacité de sorption est comprise en 8 et 12, pour le cas où la concentration en césium sorbé est faible ( $[Cs]_{sol.} = 0,3 \text{ mM}$ ).

Enfin, l'augmentation de la concentration en césium sorbé entraîne la formation de nouveaux complexes à base de PPFéNi et de césium dont la faible solubilité en fonction du pH permet d'augmenter la gamme pour laquelle le césium reste piégé dans la partie solide du déchet.



**Figure III.22 : Synthèse de l'étude sur la stabilité du système PPFéNi-Cs contenant différentes teneur en césium sorbé, en fonction du pH de la solution à 20°C. Zone inconnue (en gris).**

Lorsque la température de la solution est augmentée jusqu'à 80°C, on constate une modification plus ou moins importante de la microstructure du PPFéNi selon le pH de la solution. Toutefois, il apparaît que pour une forte concentration en césium dans la solution, celui-ci reste piégé jusqu'à un pH de 13 et une température de 80°C.

A partir des différentes données récoltées, le choix a été fait de procéder à la réalisation d'une boue de type « Fukushima » afin d'évaluer sa capacité de rétention du césium, notamment en fonction du pH.

#### IV. Propriétés de rétention du césium dans une boue de type « Fukushima » en fonction du pH

Au cours du procédé de décontamination des effluents liquides, une étape de précipitation des radionucléides par ajouts de réactifs, notamment de PPFenNi pour le piégeage du césium 137 ( $^{137}\text{Cs}$ ) est mise en place (Figure I.3). Cette opération conduit la formation d'un déchet de type boue active<sup>(14)</sup>, constitué ainsi d'une partie liquide et d'une partie solide renfermant les radionucléides.

La boue de type « Fukushima » est principalement composée d'un mélange de chlorure de baryum ( $\text{BaCl}_2$ ) et de sulfate de fer ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) permettant la précipitation de sulfate de baryum, utile pour le piégeage du strontium 90 ( $^{90}\text{Sr}$ ). Du PPFenNi et du flocculant, emprisonnant les matières colloïdales (PPFenNi et le sulfate de baryum néoformé) et permettant leur sédimentation, sont également présents dans la composition de cette boue. Le protocole de préparation ainsi que les proportions de chaque réactif sont détaillés dans le chapitre II (Chapitre II § I.2.2). Pour rappel, la concentration en césium présent dans l'effluent à traiter pour cette étude, est de l'ordre de 0,3 mmol/l.

Cette partie se consacre à l'étude de la stabilité chimique du système PPFenNi-Cs présent dans la boue en fonction de son pH. Pour cela, une démarche expérimentale identique à celle décrite dans la Figure III.3 a été mise en place. Le pH de la boue est initialement égal à 2. Cette faible valeur de pH est due à l'insertion des réactifs tels que le sulfate de fer hydraté, permettant la précipitation du sulfate de baryum.

Plusieurs ajustements du pH de la boue sont réalisés par ajout de soude sous agitation magnétique pendant 24 heures (Figure III.1). Le Tableau III.3 récence les différentes concentrations en soude ajoutées à la boue et les valeurs de pH correspondant à ces ajouts. Ainsi, sept prises d'échantillons (PE) sont dédiées à l'étude de l'influence de l'alcalinité de la boue sur la stabilité chimique du système PPFenNi-Cs (Figure III.3).

---

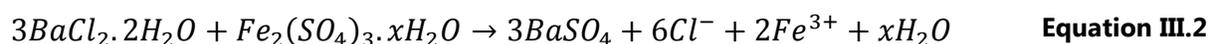
<sup>(14)</sup> La boue active est le déchet récupéré après traitement de l'effluent liquide actif. Elle est considérée active car contenant des radionucléides. La boue active est le déchet à conditionner dans une matrice cimentaire.

	pH2	pH8	pH10	pH11	pH12	pH13	pH14
[NaOH] (g/l)	0,0	0,2	0,4	0,5	0,6	5,0	50,8

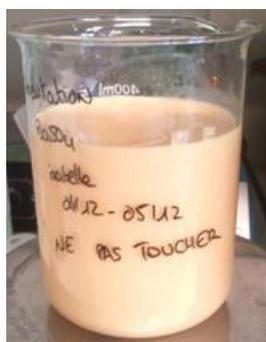
**Tableau III.3 : Récapitulatif des concentrations en soude (NaOH) ajoutée pour chaque solution de boue de type Fukushima étudiée.**

#### IV.1 Etude de la nature des composés formés lors de la préparation de la boue de type « Fukushima » et en fonction du pH

Lors du procédé de décontamination des effluents, la réaction entre le chlorure de baryum dihydraté ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) et le sulfate de fer hydraté ( $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ ) conduit à la précipitation de sulfate de baryum ( $BaSO_4$ ) de couleur orangée (Figure III.23 (a)) dans la solution selon l'Equation III.2



Lors de l'insertion du PPFenNi et du flocculant, la solution change de couleur (bleu-vert) (Figure III.23 (b)). Par la suite, l'ajustement du pH par la soude provoque l'apparition d'un précipité de couleur orange (Figure III.24). L'apparition de ce précipité semble indiquer la formation d'un nouveau composé.



(a)  $BaSO_4$  néoformé



(b) Boue de type « Fukushima »

**Figure III.23 : (a) Coloration de la solution obtenue après insertion des réactifs  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  et  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$  et (b) Coloration de la solution obtenue à la fin du protocole de préparation d'une boue de type « Fukushima ».**



**Figure III.24 : Précipité orange observé après ajout de soude dans une boue de type Fukushima**

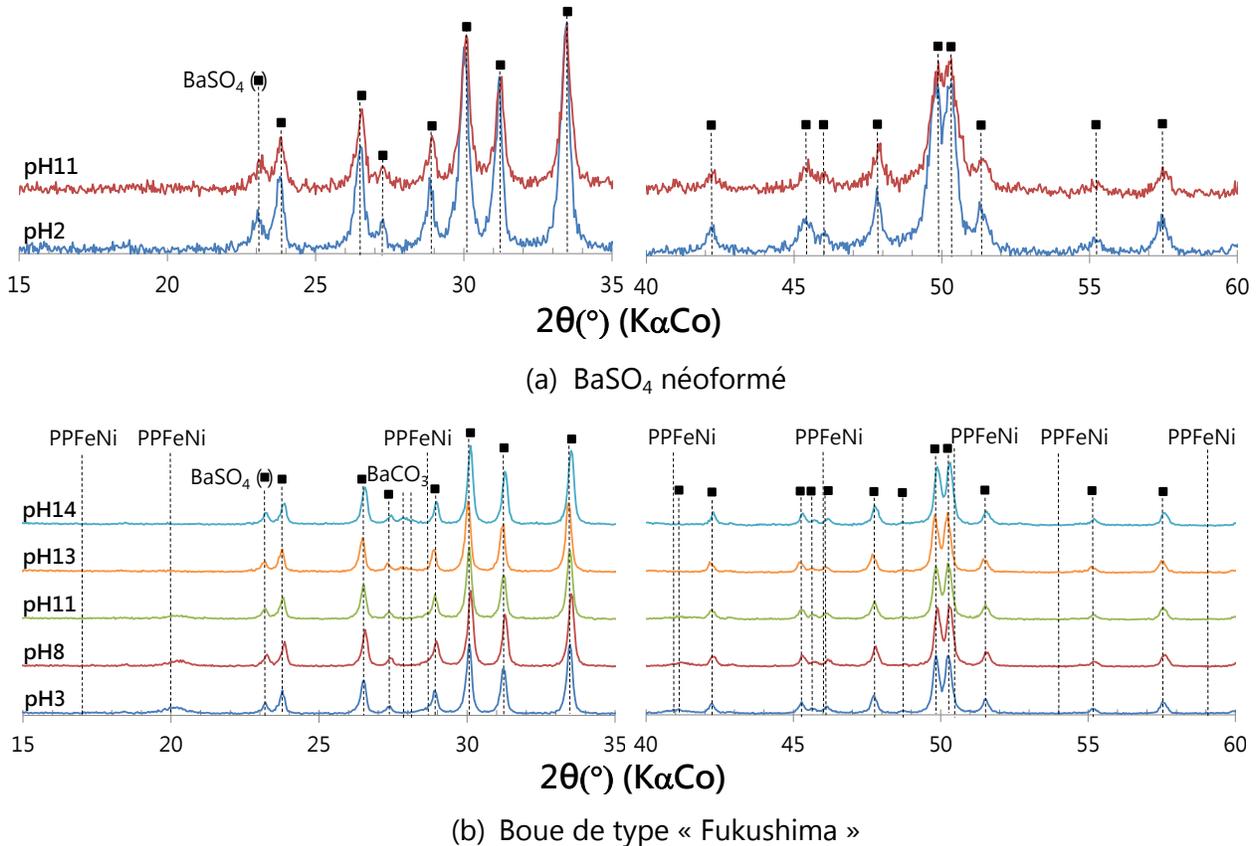
Afin de déterminer la nature des produits formés lors de la préparation de la boue et lors de l'ajout de soude permettant d'ajuster son pH, des analyses sur résidu solide obtenu après filtration des solutions ont été réalisées par DRX, FTIR et MEB-EDS. De même, des analyses par AAS-Flamme ont été effectuées sur les solutions récupérées après filtration afin d'évaluer la capacité de rétention du césium dans la boue en fonction du pH.

La Figure III.25 présente les résultats de DRX des systèmes composés de sulfate de baryum néoformé (Figure III.25 (a)) et de boue de type « Fukushima » (Figure III.25 (b)) pour différentes alcalinités. Le produit majoritaire, issu de la réaction entre le chlorure de baryum dihydraté ( $\text{BaCl}_2$ ) et le sulfate de fer ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) est le sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ), pour l'ensemble des systèmes.

Des travaux précédents [7] ont montré que le  $\text{BaSO}_4$  est le sel de sulfate possédant la plus faible solubilité. Les diagrammes DRX présentés à la Figure III.25 (a) révèle que l'augmentation de la concentration en soude ne modifie pas de manière majeure la structure du  $\text{BaSO}_4$  néoformé (position des raies identique). Cependant, une diminution de l'ensemble des raies de diffractions caractéristiques est observée lors de l'élévation du pH de la solution, indiquant ainsi une possible dégradation du  $\text{BaSO}_4$  néoformé. L'absence de phases secondaires sur les diagrammes DRX peut être due à une remise en solution des ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sans reprécipitation, mais également à la formation d'un ou plusieurs composés ayant une structure mal cristallisée (voire amorphe) ne pouvant être détectée par DRX.

L'ajout de PPFenNi et de flocculant dans la solution ne modifie pas la microstructure du mélange (Figure III.25 (b)). En effet, le produit principalement formé reste le  $\text{BaSO}_4$ . Dans ce mélange, l'augmentation du pH ne semble pas influencer la teneur en  $\text{BaSO}_4$ . Toutefois, il apparaît un léger décalage des raies de diffraction, notamment visible aux pH 10 et 14. Ce décalage peut être dû à une variation de la structure cristalline du  $\text{BaSO}_4$  par insertion d'élément à l'intérieur de celle-ci. De même, une décomposition

progressive du PPFéNi est observée jusqu'à une complète disparition du composé pour une valeur de **pH supérieure à 11**. La formation d'un composé secondaire, le carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ), est détectée à des pH 13 et 14.



**Figure III.25 : Diagrammes de diffractions des rayons X du  $\text{BaSO}_4$  néoformé (a) et de la boue de type « Fukushima » (b) après 24H d'agitation à différents pH.**

Des analyses complémentaires ont été réalisées par FTIR et MEB-EDS dans le but d'étudier l'influence de la précipitation du  $\text{BaSO}_4$ , mais également l'influence de l'alcalinité sur la microstructure du PPFéNi.

Les résultats obtenus par FTIR pour l'ensemble des conditions testées sont présentés dans la Figure III.26. Tout d'abord, il est intéressant de rappeler que les bandes de vibrations situées à  $1190\text{ cm}^{-1}$ ,  $1130\text{ cm}^{-1}$ ,  $1073\text{ cm}^{-1}$  et  $983\text{ cm}^{-1}$  caractérisent la présence de  $\text{BaSO}_4$  dans le mélange. La variation de l'absorbance de ces bandes de vibration indique une variation de la teneur en  $\text{BaSO}_4$  dans le mélange. Ainsi selon le pH, on observe une diminution de l'absorbance liée à une possible dégradation du composé

( $8 \leq \text{pH} \leq 11$ ) ou une augmentation liée à une possible précipitation du composé ( $13 \leq \text{pH} \leq 14$ ).

L'apparition de nouvelles bandes de vibration à  $1\,454\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\,362\text{ cm}^{-1}$  et  $848\text{ cm}^{-1}$  pour des valeurs de pH égales à 13 et 14, confirment la formation d'un nouveau composé identifié précédemment par DRX comme étant du carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ). De même, il est intéressant de noter la présence des ferricyanures caractérisée par la bande de vibration à  $2\,165\text{ cm}^{-1}$ . Ce composé, issu de l'oxydation des ferrocyanures provoquée par la présence d'oxygène dissout en solution, peut entraîner une diminution de la rétention du césium.

La complexité du comportement des ferrocyanures dans la boue en fonction du pH des solutions a nécessité de procéder d'agrandir la zone centrée autour de  $2\,091\text{ cm}^{-1}$ , mais également de procéder à une modification de la représentation des résultats. Ainsi l'agrandissement (i) représente les mesures obtenus à pH égal à 2, (j) représente les résultats obtenus pour des pH égaux à 8, 10, 11 et 12 et (k) représente les résultats obtenus pour des pH égaux à 13 et 14. De même, afin de faciliter le suivi de l'évolution de la structure des ferrocyanures en fonction du pH, l'ensemble des mesures ont été comparés à celles obtenues par le système PPFenNi-Cs contenant une faible teneur en césium sorbé ( $[\text{Cs}]_{\text{sol.}} = 0,3\text{ mM}$ ).

L'étude du premier agrandissement (i), met en avant un décalage de la bande de vibration principale vers une valeur plus faible du nombre d'onde ( $2\,060\text{ cm}^{-1}$  contre  $2\,091\text{ cm}^{-1}$ ). Sachant que du PPFenNi a précédemment été détecté par DRX dans ces conditions de pH (Figure III.25 (b)), il apparaît que le décalage de la bande de vibration n'est pas associé à la formation d'un nouveau composé, mais plutôt à la modification de la structure du sorbant. Les travaux réalisés par Ravat et al [2] semblent confirmer cette hypothèse. En effet, au cours de leurs travaux ces auteurs ont notamment mis en évidence la capacité du PPFenNi à sorber d'autres éléments que le césium à l'intérieur de sa structure.

Les résultats présentés sur l'agrandissement (j), semble montrer une influence du pH sur la capacité de sorption du sorbant. En effet, les mesures tendent à montrer que l'augmentation du pH de la solution conduit à un décalage progressif de la bande de vibration vers la valeur caractéristique du PPFenNi ( $2\,091\text{ cm}^{-1}$ ), sans modification de l'absorbance. Ainsi il semble qu'une désorption progressive des éléments piégés dans le PPFenNi ne provoquant pas sa dégradation s'effectue progressivement en fonction du pH.

En revanche, lorsque les valeurs de pH deviennent supérieures et égale à 13 (agrandissement (k)), on constate la disparition de la bande de vibration à  $2\ 091\ \text{cm}^{-1}$ , traduisant l'absence de PPFenNi dans le mélange.

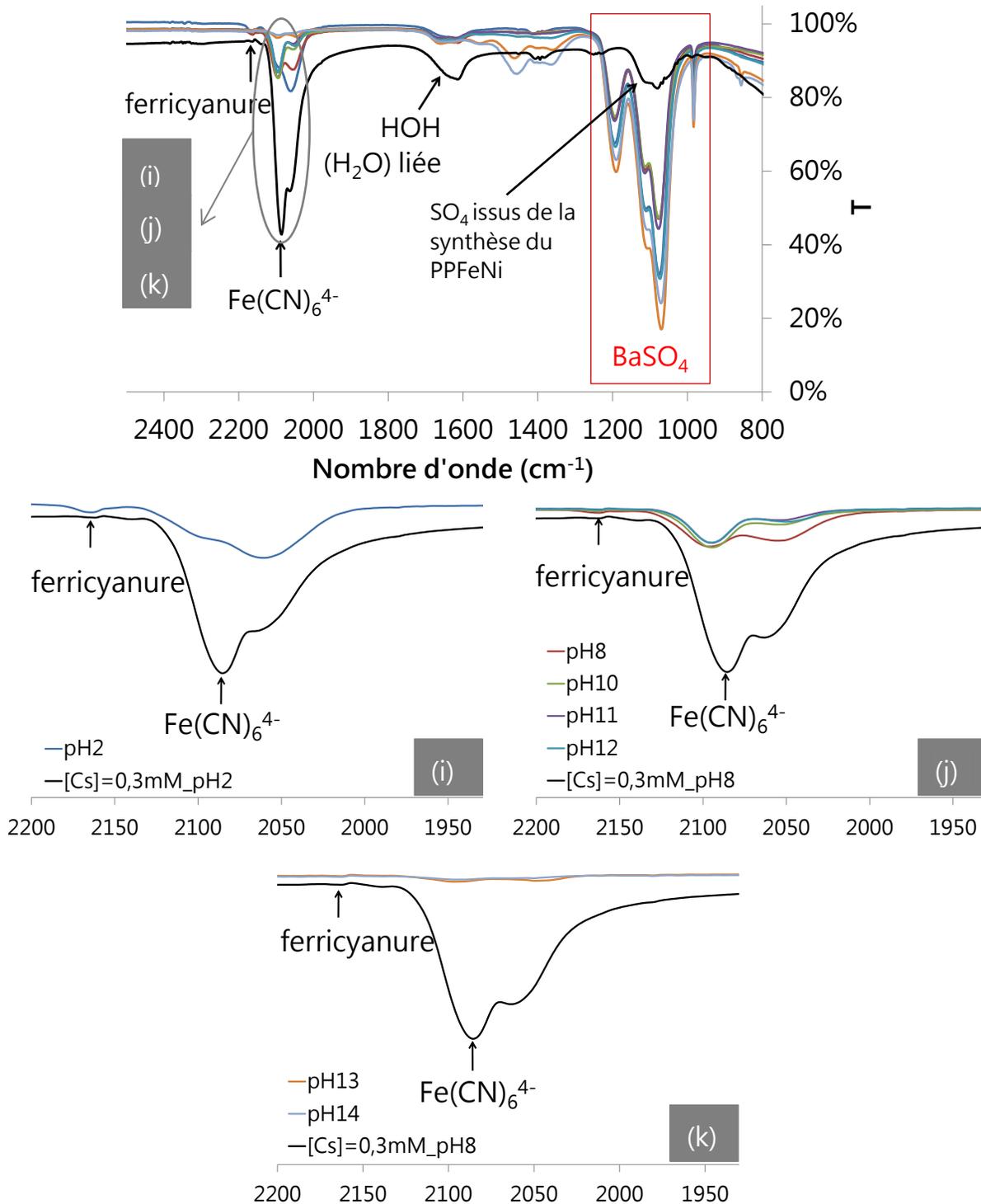
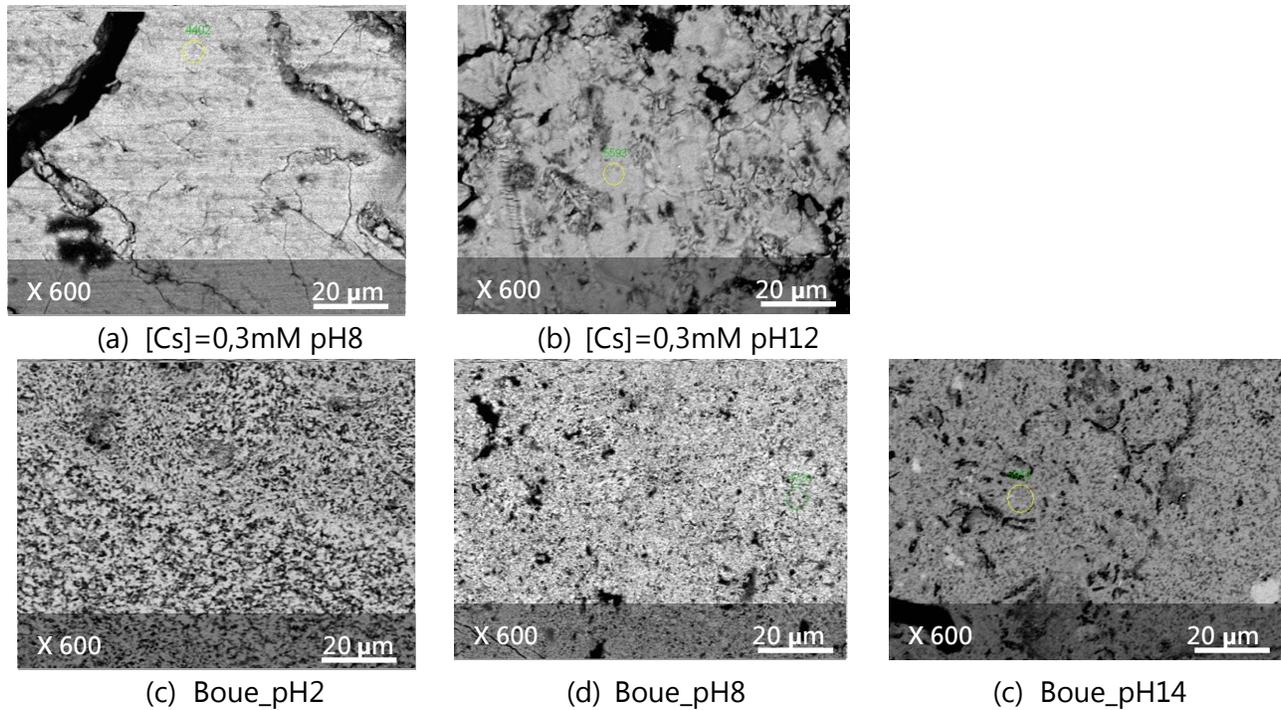


Figure III.26 : Spectres infrarouges de la boue de type « Fukushima » après traitement à différents pH ; pH = 2 (a), (b)  $8 \leq \text{pH} \leq 12$  et (c)  $13 \leq \text{pH} \leq 14$ .

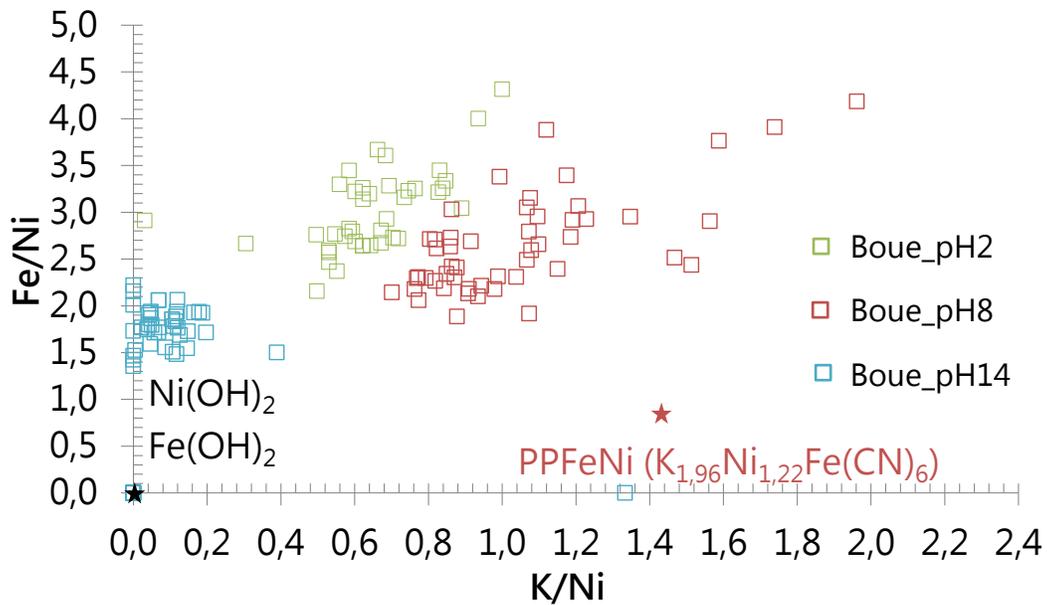
Des observations complémentaires réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés ont permis d'étudier l'influence du pH sur la microstructure de la boue de type « Fukushima » (Figure III.27). La microstructure de l'échantillon contenant une faible proportion en césium ( $[Cs] = 0,3 \text{ mM}$ ) est homogène à un pH égal à 8, puis à 12 (Figure III.27 (a) et (b)), comme décrit précédemment dans le paragraphe III.2.1. En comparaison, la microstructure de la boue est plus complexe (forte nuance de gris) et plus fine (Figure III.27 (c), (d) et (e)). De par sa finesse il est difficile d'observer l'évolution de la microstructure de la boue en fonction du pH. Cependant, le récapitulatif des compositions chimiques obtenues sur section polie à l'aide d'une sonde EDS et présenté à la Figure III.28, met en avant l'influence du pH sur les proportions des principaux éléments constituant le PPFéNi tels que le fer (Fe), le nickel (Ni) et le potassium (K). Plus précisément, l'évolution du rapport Fe/Ni en fonction du rapport K/Ni permet de suivre l'évolution de la composition du PPFéNi dans la boue en fonction du pH.

Tout d'abord, on constate que l'ajout du PPFéNi dans une boue de type « Fukushima » provoque une diminution du rapport K/Ni et une augmentation du rapport Fe/Ni (Boue\_pH2). Il est possible d'expliquer la variation de ces rapports par la substitution des ions  $K^+$  par des ions  $Fe^{3+}$  présent en solution et issus de la réaction permettant la précipitation de  $BaSO_4$  (Equation III.2). Par la suite, l'augmentation du pH de la boue jusqu'à une valeur de 8 entraîne une diminution du rapport K/Ni et une légère diminution du rapport Fe/Ni, indiquant un inversement dans l'ordre de substitution des ions  $K^+$  et  $Fe^{3+}$ . Cependant, la large répartition du nuage de point laisse supposer que le PPFéNi possède une composition plus complexe.

Enfin, une forte chute du rapport K/Ni et une plus modeste du rapport Fe/Ni est observée lorsque le pH de la boue atteint la valeur de 14. Cette diminution des rapports montre une déstructuration du PPFéNi à pH élevé, observée précédemment par DRX et FTIR. De même, la faible présence de points d'analyses autour de la composition des hydroxyde de fer ( $Fe(OH)_2$ ) et de nickel ( $Ni(OH)_2$ ) confirme l'absence de précipitation de ces produits à fort pH.



**Figure III.27 : Comparatifs des compositions chimiques du système PPFenNi-Cs ([Cs]=0,3mM) et d'une boue de type « Fukushima » obtenue sur section polies par EDS (50 analyses) à différents pH.**

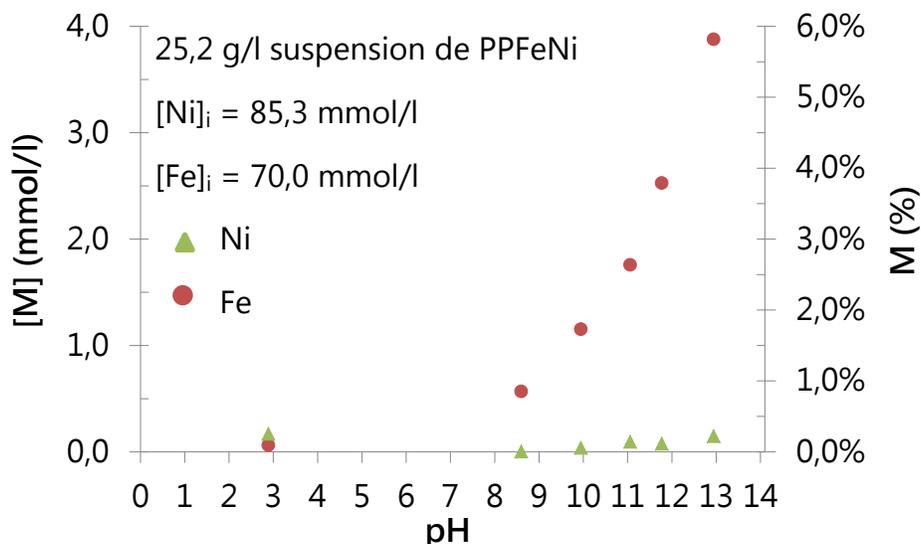


**Figure III.28 : Compositions chimiques déterminées par EDS de la boue de type Fukushima en fonction du pH (50 analyses par échantillons).**

## IV.2 Etude de la dissolution du PPFéNi dans l'effluent type Fukushima

L'étude précédemment réalisée à l'aide des techniques DRX, FTIR et MEB-EDS a permis d'évaluer l'effet de l'insertion du PPFéNi sur l'ensemble des phases présentes dans la boue de type « Fukushima », mais également l'effet de l'augmentation du pH de la boue sur la microstructure du PPFéNi ainsi que la nature des produits formés. Cependant, à partir de ces résultats il n'est pas possible d'estimer une gamme de pH dans laquelle le PPFéNi remplit son rôle de sorbant vis-à-vis du césium. Pour cela, des analyses complémentaires évaluant la concentration en ions constitutifs du PPFéNi ( $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) et en césium ( $\text{Cs}^+$ ) présent en solutions ont été réalisées par AAS-Flamme (Figure III.29 et Figure III.30).

La Figure III.29 présente les concentrations, exprimées en millimole par litre des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  en solution, ainsi que leurs proportions. La concentration ainsi que la proportion en ion  $\text{Ni}^{2+}$  est faible et varie peu sur toute la gamme de pH. A l'inverse, la concentration en ion  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  augmente progressivement en fonction des valeurs de pH. La valeur maximale atteinte est de l'ordre de 4,0 mmol/l pour un pH de 14. Cependant, cela ne représente qu'environ 5,5% de fer dissout dans la solution. Ce résultat confirme les observations réalisées précédemment par MEB couplée à l'EDS. En effet, les résultats de compositions chimiques du PPFéNi en fonction du pH ont montré que la déstructuration du PPFéNi à pH égal à 14 correspondait principalement à une perte du potassium et non de fer ou de nickel (Figure III.28).

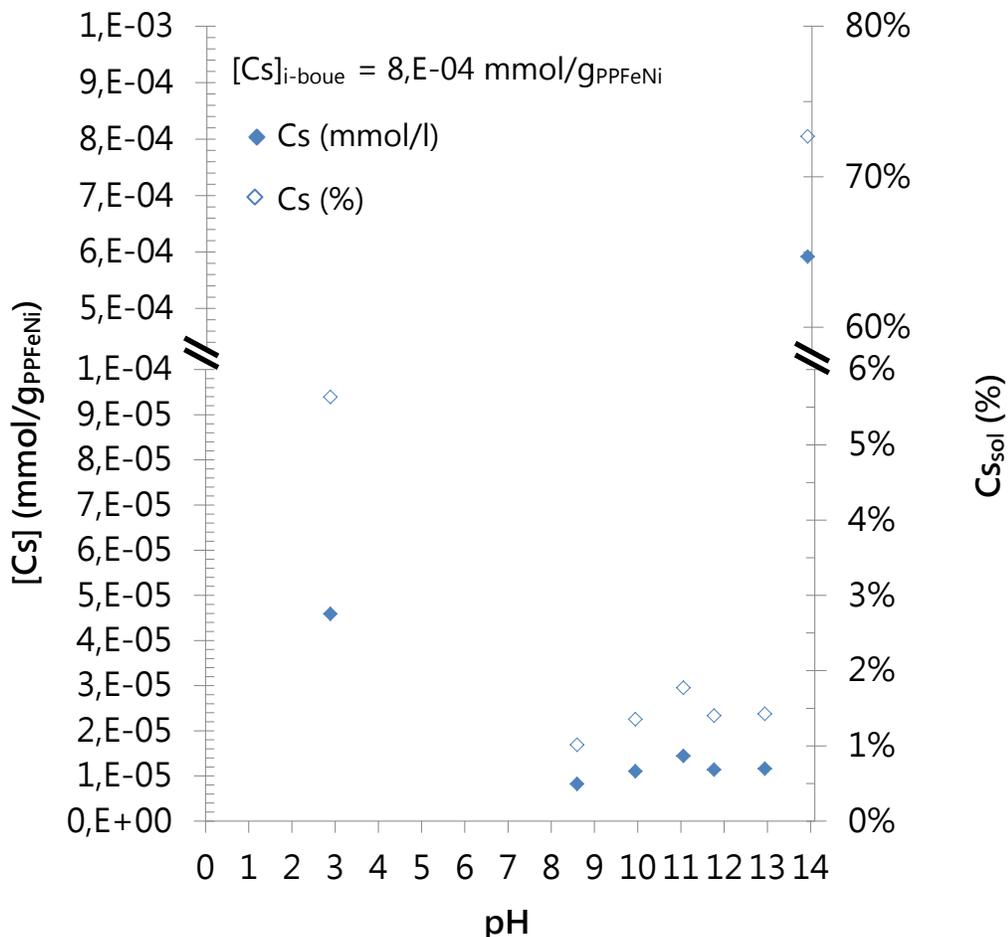


**Figure III.29 : Concentrations et proportions en ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  dissout dans la solution en fonction du pH.**

Les données récoltées sont toutefois à prendre avec précaution. En effet, comme cité précédemment, lors de l'élaboration de la boue de type « Fukushima » des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , issus de la dissolution du sulfate de fer hydraté utilisé pour la précipitation du  $\text{BaSO}_4$  restent en solution, pouvant en partie fausser les concentrations déterminées précédemment. De même, il est possible que la concentration en fer mesurée à de fort pH provienne de la déstabilisation de sulfate de fer résiduel. Le choix du suivi des concentrations en ions nickel et fer dans la solution n'est donc pas forcément le plus approprié pour l'évaluation du pouvoir de sorption du césium et on s'intéressera comme dans l'étude précédente avec le PPFenNi seul à la mesure de la concentration en ion césium.

La Figure III.30 présente la concentration en ion césium dans la solution exprimé en mmol par gramme de PPFenNi, ainsi que sa proportion en solution. D'après cette figure, on constate que du césium est détecté sur toute la gamme de pH. Cependant, sa concentration ne dépasse pas les  $2,0 \cdot 10^{-5}$  mmol/l, soit moins de 2% de la quantité initiale de césium se retrouve en solution, pour une gamme de pH comprise entre 8 et 13. Ainsi il semble que le césium reste piégé dans la phase solide après traitement pendant 24 heures dans une solution à pH égal 13, malgré l'absence de PPFenNi détectée par FTIR et DRX (Figure III.25 (b) – (i) et Figure III.26). Ce résultat tend à montrer que le césium est soit précipité en un nouveau complexe, non détectée par DRX et FTIR, soit absorbé par le second sorbant, le  $\text{BaSO}_4$ .

Ces résultats révèlent que la modification de la structure du PPFenNi précédemment observé sur la gamme de pH allant de 2 à 12, limite légèrement sa capacité de rétention du césium. En effet, lorsque ces résultats d'AAS-Flamme sont mis en parallèle des résultats obtenus par FTIR (Figure III.26 – (ii)), la modification de la structure du PPFenNi conduit à une diminution de sa capacité de rétention du césium (environ 5% de césium détectée en solution). Lorsque le pH est augmenté pour des valeurs comprises entre 8 et 12, une modification progressive de la structure du PPFenNi est observée (Figure III.26 – (ii)), permettant ainsi une amélioration de sa capacité de sorption (environ 1% à 1,5% de césium détecté en solution). En revanche, lorsque le pH de la solution atteint la valeur de 14, plus de 70% de la quantité initiale de césium se retrouve en solution. Cependant, cette désorption n'est pas complète, avec 30% de la quantité initiale de césium qui se trouve piégée dans la phase solide constituée principalement de sulfate de baryum (Figure III.25 et Figure III.26).



**Figure III.30 : Concentrations et proportions en ion Cs<sup>+</sup> dissout dans la solution en fonction du pH.**

#### IV.3 Synthèse sur la stabilité de la boue en fonction du pH

L'élaboration d'une boue de type « Fukushima » conduit à un abaissement du pH de la solution lors de l'ajout de réactifs tels que le sulfate de fer, permettant la précipitation de sulfate de baryum par réaction entre le chlorure de baryum et le sulfate de fer. La chute du pH (pH = 2) conduit à une modification de la structure du PPF<sub>e</sub>Ni et une diminution de sa capacité de rétention du césium. Lorsque le pH est augmenté pour des valeurs comprises entre 8 à 12, une modification progressive de la structure du PPF<sub>e</sub>Ni est observée. De la même manière, la capacité de rétention du césium dans la boue est améliorée (diminution des concentrations en ion Cs<sup>+</sup> détectée par AAS-Flamme) permettant au PPF<sub>e</sub>Ni d'assurer globalement son rôle de sorption du Cs. Pour finir, lorsque le pH de la boue devient supérieur ou égal à 13, plusieurs comportements sont observés. Les analyses réalisées par DRX, FTIR et MEB-EDS révèlent la disparition du

PPFeNi solide. Cependant, la faible quantité de césium mesuré à pH égal 13 laisse penser à une possible absorption de cet élément à l'intérieur ou à la surface du BaSO<sub>4</sub>. Cette hypothèse n'a pu toutefois être confirmée. En effet, aucun décalage des raies de diffraction ou des bandes de vibrations caractéristiques du BaSO<sub>4</sub> n'a été observé, indiquant ainsi que la structure de ce composé n'a pas été modifiée.

Lorsque le pH atteint la valeur de 14, plus de 70% de la quantité initiale de césium est détectée en solution indiquant une forte désorption de cet élément lié à la forte alcalinité du milieu. Toutefois, malgré la forte valeur de pH et l'absence de PPFéNi, encore 30% de la quantité initiale de césium se retrouve piégé dans la phase solide de la boue. Ainsi il apparaît que dans ces conditions préparatoires de la boue de type « Fukushima », la rétention du césium n'est pas uniquement liée au PPFéNi, mais également au BaSO<sub>4</sub>. Or en condition « réelle », du strontium (<sup>90</sup>Sr) occupe les sites cationique du BaSO<sub>4</sub>. Par conséquent dans ces conditions, le césium ne pourra être majoritairement piégé que dans le PPFéNi.

La complexité du comportement du PPFéNi dans la boue de type « Fukushima » ne permet pas de donner avec certitude une plage de stabilité chimique en fonction du pH pour ce composé. Cependant, l'étude de la rétention du césium permet de dire que le sorbant, ayant une structure proche du PPFéNi garantit le piégeage du césium dans une gamme de pH compris entre 8 et 12.

## V. Conclusion

L'étude menée sur la stabilité chimique du composé PPFéNi et sur la capacité de rétention du césium dans la phase solide de la boue de type « Fukushima » a mis en avant de nombreux aspects. Tout d'abord, il a été observé que le système PPFéNi-Cs possède une gamme de stabilité en fonction du pH et de la température évoluant en fonction de la concentration en césium sorbé. En effet, lorsqu'il n'y a pas de césium sorbé dans le système, la gamme de pH pour laquelle le PPFéNi est stable est comprise entre 2 et 12. Pour une concentration en césium dans la solution équivalente à 0,3 mmol/l, il apparaît que la gamme de pH pour laquelle du PPFéNi est présent est comprise entre 2 et 13. Lorsque la concentration en césium en solution est augmentée à 2 000 mmol/l, la gamme de pH augmente et du PPFéNi est détecté à pH égal 14.

L'analyse des compositions chimiques obtenues par MEB-EDS a permis de confirmer que la principale capacité de piégeage du césium au sein de la structure cristalline du PPFéNi s'effectue par substitution avec des ions potassium. Toutefois, il est apparu que la

totalité de ces ions n'est pas substituable. Malgré de fortes concentrations en césium dans la solution, du potassium reste dans la structure cristalline du PPFéNi et le césium en excès précipite en de nouveaux complexes à la surface du PPFéNi.

En terme de comportement en température du solide PPFéNi, il apparaît que l'augmentation de la température, pour un système n'ayant pas subi d'élévation de pH a permis de resserrer la microstructure du système PPFéNi-Cs autour de la composition caractéristique des ferrocyanures (composé majoritairement de PPFéNi). Lors de l'augmentation conjointe du pH et de la température, ce phénomène est également observé mais de façon plus réduite. L'augmentation du pH limite la modification de la structure cristalline du PPFéNi. Ces travaux ont également révélé que du PPFéNi était toujours présent dans la phase solide après traitement sous agitation pendant 24 heures à 80°C et à pH égal 13 de la solution.

Lors de l'élaboration d'une boue de type « Fukushima », l'insertion de réactifs tels que le sulfate de fer hydraté ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) entraîne une forte diminution du pH de la solution (pH = 2). Cette chute de pH associée à la présence d'ions résiduels de la réaction de précipitation du sulfate de baryum provoque une modification de la structure du PPFéNi. L'augmentation du pH de la boue conduit à une modification de la structure cristalline du PPFéNi jusqu'à sa dégradation pour une valeur de pH supérieure ou égale à 13. Cette étude montre que la gamme de pH pour laquelle le césium est piégé est différente de la gamme de stabilité du PPFéNi. En effet, le césium reste piégé dans le solide, malgré la disparition du PPFéNi à pH égal 13. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence d'un sorbant secondaire, le  $\text{BaSO}_4$  assurant théoriquement le piégeage des ions  $\text{Sr}^{2+}$  présent dans la boue. Il est possible qu'en l'absence de strontium dans la boue, le  $\text{BaSO}_4$  serve de piègeur au césium présent dans la solution à la suite de la dégradation du PPFéNi. En condition réelle, du strontium occupe les sites cationiques du  $\text{BaSO}_4$ . Par conséquent, la sorption dans ce composé du césium est limité. Ainsi, nous pouvons en conclure que dans le cas d'une boue de type « Fukushima », la capacité de piégeage de la boue par le PPFéNi devrait être garantie sur une gamme de pH allant de 8 à 12.

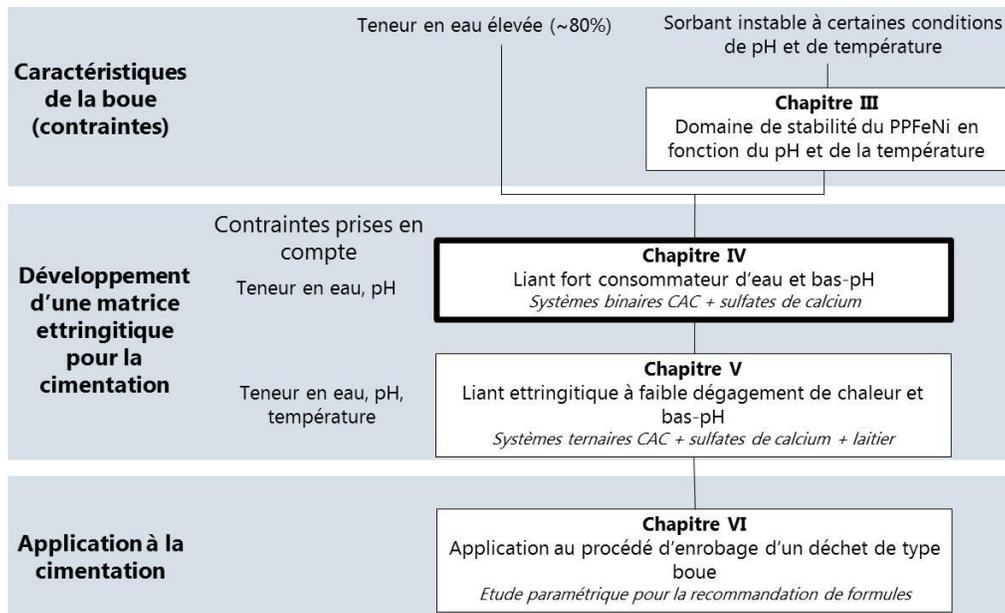
Dans le but de garantir le conditionnement des boues de type « Fukushima » en évitant le relargage du césium piégé dans la structure du PPFéNi, les systèmes de cimentation développés dans la suite devront satisfaire à des pH avoisinant au maximum un pH de 12 et des températures d'échauffement ne dépassant pas de manière importante 80°C.

# CHAPITRE IV

## Liants forts consommateurs d'eau & bas-pH

L'objectif de ce chapitre est la réalisation d'un liant fort consommateur d'eau et bas-pH garantissant le conditionnement des déchets nucléaires. Pour cela une étude approfondie des mécanismes d'hydratation des mélanges CAC-C $\bar{S}$ H<sub>x</sub> a été réalisée. Ce chapitre répondra aux premières problématiques liées à la cimentation des déchets nucléaires.

Cimentation d'une boue de retraitement des effluents liquides



## Sommaire

---

I. Démarche .....	150
II. Formulations .....	150
III. Effet de la teneur en sulfate de calcium (hémihydrate) sur la formation d'ettringite .....	152
III.1 L'effet de la teneur en hémihydrate.....	152
III.1.1 Caractéristiques microstructurales à 7 jours.....	152
III.1.2 Hydratation à jeune âge et propriétés associées.....	157
III.1.3 Chaleur d'hydratation et propriétés bas pH .....	161
III.1.4 Hydratation à moyen et long terme .....	165
III.1.5 Etude des phénomènes d'expansion .....	171
III.2 L'effet de la teneur en eau sur le mélange CAC-HH.....	177
IV. Caractéristiques microstructurales de mélanges CAC avec des sulfates de calcium de solubilité différentes (hémihydrate et/ou anhydrite) .....	184
IV.1 Cinétiques de réactions .....	184
IV.2 Assemblage des hydrates à 7 jours.....	187
V. Etude de la stabilité de l'ettringite dans les systèmes contenant différentes natures de sulfate à moyen et long terme.....	193
VI. Conclusion.....	199

## I. Démarche

L'étude sur la stabilité du sorbant du césium (PPFeNi) en milieu cimentaire (Chapitre III) a mise en évidence les différentes contraintes en termes de pH et de température permettant de garantir sa stabilité chimique. Il a également été montré que le déchet contenant le PPFeNi est constitué d'une grande quantité d'eau qu'il est nécessaire de piéger au sein de la matrice de conditionnement. Par conséquent, afin de pouvoir procéder à l'immobilisation des effluents liquides, il est nécessaire de développer un liant fort consommateur d'eau, bas-pH et à faible dégagement de chaleur. L'étude bibliographique précédente a révélé l'intérêt des liants ettringitiques formés à partir des ciments d'aluminate de calcium (CAC) et de sulfate de calcium permettant de répondre a minima aux deux premiers points (Chapitre I § I.4.2).

L'objectif de ce chapitre est de déterminer l'influence de différentes configurations de mélanges binaires CAC-C $\bar{S}$ H<sub>x</sub> sur la microstructure de type ettringitique et les éventuelles limites associées à ces systèmes. Une optimisation de la proportion CAC/C $\bar{S}$ H<sub>x</sub> sera proposée à la fin de ce chapitre.

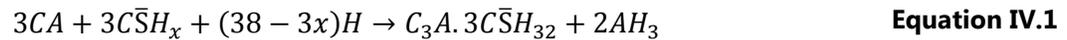
Dans un premier temps, nous avons procédé à l'évaluation de l'influence de la teneur en sulfate de calcium (C $\bar{S}$ H<sub>0,5</sub> : Hémihydrate) dans un mélange à E/L égal à 0,6. Cette étude microstructurale confirme certaines tendances connues dans la littérature et montre la possibilité de former un liant bas-pH. Les problématiques d'expansion souvent associées à ce type de systèmes sont également abordées dans cette partie.

Par la suite, afin de développer des systèmes potentiellement moins sensibles à l'expansion mais conservant une formation optimale d'ettringite, des systèmes contenant des mélanges de sulfates de calcium de vitesses de dissolution différentes (C $\bar{S}$ H<sub>0,5</sub> : Hémihydrate et C $\bar{S}$  : Anhydrite) ont été testés. Pour finir, l'effet de l'augmentation du rapport eau sur liant (E/L) jusqu'à 1,2 sur le développement microstructural a été étudié afin de répondre aux besoins des industriels de cette étude (AREVA N.P et AREVA N.C).

## II. Formulations

L'ensemble des formulations développées au cours de cette étude sur les systèmes binaires CAC-C $\bar{S}$ H<sub>x</sub> sont listées dans le Tableau IV.1.

Le mélange du CAC (dont la phase principale est le monoaluminate de calcium : CA) et d'une source de sulfate de calcium ( $C\bar{S}H_{0,5}$  : Hémihydrate noté HH et/ou  $C\bar{S}$  : Anhydrite noté A) conduit majoritairement à la formation d'ettringite et d'hydroxyde d'aluminium ( $AH_3$ ) selon l'équation suivante ;



Il est théoriquement nécessaire de respecter un rapport molaire CA/ $C\bar{S}H_x$  égal à 1 (condition dite « stœchiométrique ») pour permettre la formation d'une mole d'ettringite et de deux moles d'hydroxyde d'aluminium. Toutefois, les mécanismes d'hydratation étant complexes et soumis notamment à des phénomènes de diffusion et d'adsorption des sulfates sur les produits de réaction, deux autres conditions ont également été testées : la condition dite « sous-stœchiométrique », pour laquelle le rapport molaire CA/ $C\bar{S}H_x$  est égal à 1,56 et la condition dite « sur-stœchiométrique » pour laquelle il vaut 0,67. Ces différents mélanges sont notés :

- xHH-yC où x désigne le % massique d'hémihydrate et y le % massique de CAC.

D'autre part, des mélanges de sulfates de calcium de type hémihydrate et anhydrite ont été réalisés en condition sur-stœchiométrique en  $C\bar{S}H_x$  par rapport à CA et sont notés :

- x(HH $\alpha$ /A $\beta$ )-yC où x désigne le % massique de  $C\bar{S}H_x$  dont  $\alpha\%$  de cette proportion est de l'hémihydrate et  $\beta\%$  est de l'anhydrite, et y est le % massique de CAC.

L'ensemble des essais a été réalisé avec un rapport E/L égal à 0,6 en conservation sous eau (cure saturée) à 20°C afin de garantir une formation optimale d'ettringite.

Notation des formulations	CAC (% massique)	HH	A	CA/C $\bar{S}$ H <sub>x</sub> (mol.)	Conditions
30HH-70C	70,9	29,1	0	1,56	Sous-stœchiométrique
40HH-60C	60,9	39,1	0	1,00	Stœchiométrique
50HH-50C	50,9	49,1	0	0,67	Sur-stœchiométrique
50(HH80/A20)-50C	50,9	39,3	9,8	0,67	Sur-stœchiométrique
50(HH50/A50)-50C	50,9	24,6	24,6	0,67	Sur-stœchiométrique
50(HH20/A80)-50C	50,9	9,8	39,3	0,67	Sur-stœchiométrique

**Tableau IV.1 : Recensement de l'ensemble des formulations étudié. Le nom des formulations correspond au pourcentage massique de CAC et de sulfates de calcium (HH et A).**

### III. Effet de la teneur en sulfate de calcium (hémihydrate) sur la formation d'ettringite

L'enjeu de cette partie est de déterminer la quantité d'hémihydrate nécessaire pour l'obtention d'un liant bas-pH. Avant cela, il a été nécessaire d'effectuer différentes études microstructurales afin de comprendre l'influence de la teneur en hémihydrate sur le processus d'hydratation à jeune âge et à long terme, mais également sur la stabilité des mélanges CAC-HH.

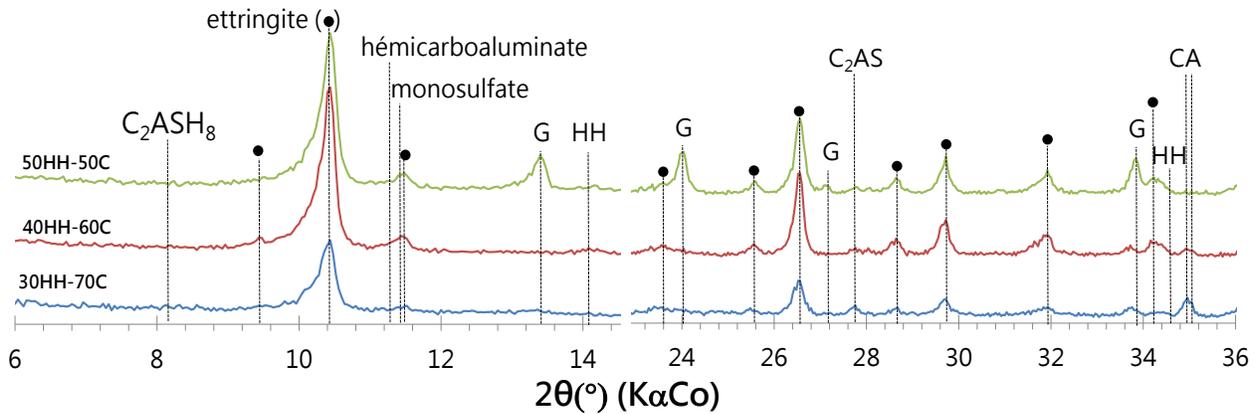
#### III.1 L'effet de la teneur en hémihydrate

##### III.1.1 Caractéristiques microstructurales à 7 jours

Comme nous l'avons présenté précédemment, l'hydratation du mélange CA/C $\bar{S}$ H<sub>x</sub> conduit à la formation d'ettringite (Equation IV.1). La Figure IV.1 présente les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X (DRX) sur différents mélanges CAC-HH étudiés après 7 jours de cure saturée. Pour l'ensemble des mélanges, l'ettringite apparaît comme l'hydrate principal. Toutefois, on constate que les systèmes en stœchiométrie et sur-stœchiométrie de CA/C $\bar{S}$ H<sub>x</sub> révèlent une quantité d'ettringite formée plus importante que le système sous-stœchiométrique.

En condition sous-stœchiométrique, la présence d'anhydres résiduels du ciment (CA), ainsi que l'apparition d'une phase secondaire : le monosulfoaluminate de calcium (C<sub>3</sub>A.C $\bar{S}$ H<sub>12</sub>) est observée. En revanche, lorsque le rapport CA/C $\bar{S}$ H<sub>x</sub> est abaissé à une valeur de 0,67 (50HH-50C), une consommation quasi complète des phases anhydres du ciment est constatée. A noter toutefois la présence de gypse résiduel (issu de

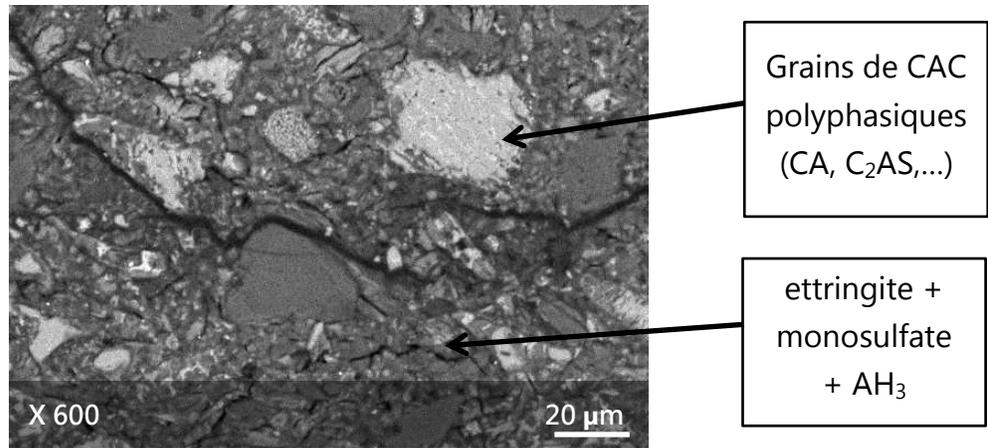
l'hydratation de l'hémihydrate à jeune âge), montrant une consommation incomplète du sulfate de calcium dans les systèmes sur-stœchiométrique.



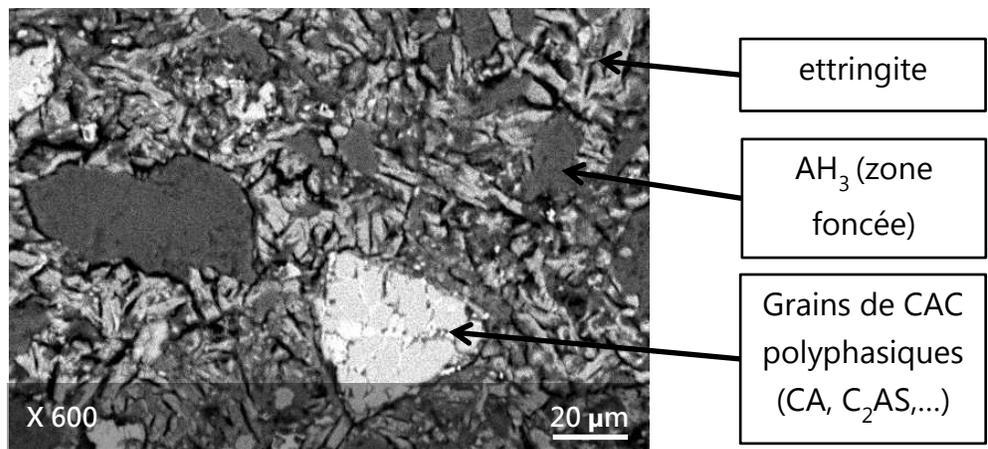
**Figure IV.1 : Diagrammes de diffraction des rayons X après 7 jours de cure sous eau des systèmes binaires CAC-HH ayant différents rapports  $CA/C\bar{S}H_x$ .**

Des observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permettent de confirmer ces différences de microstructure entre un mélange sous-stœchiométrique (Figure IV.2 (a)), stœchiométrique (Figure IV.2 (b)) et sur-stœchiométrique (Figure IV.2 (c)) à 7 jours d'hydratation. L'hydratation du CAC semble plus incomplète dans le système sous-stœchiométrique. La proportion d'ettringite semble plus importante dans le cas du système stœchiométrique et sur-stœchiométrique du fait d'une plus grande présence de fissures liées au phénomène de dessiccation de cet hydrate lors de son passage sous vide à l'intérieur du MEB.

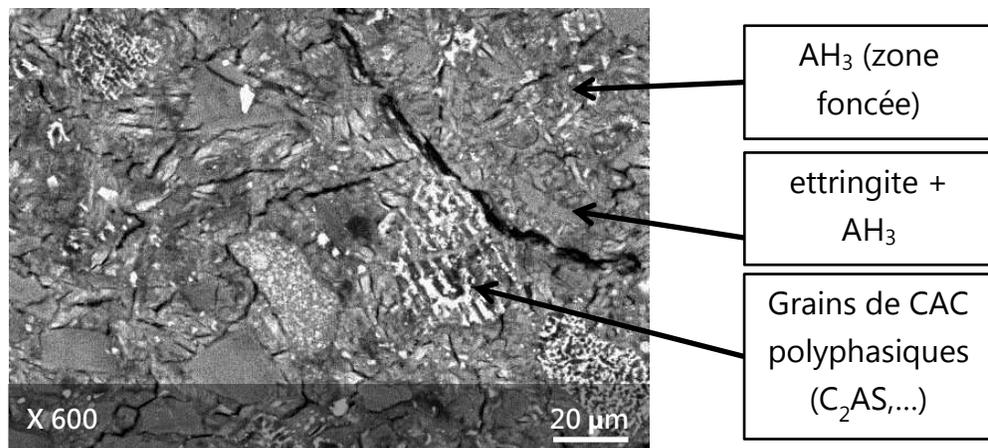
Des analyses de composition chimiques des zones hydratées réalisées sur des sections polies à l'aide d'une sonde EDS montrent la présence, sur les mélanges déficitaires en sulfate de calcium (Figure IV.3 (a)) d'une distribution entre l'ettringite, le monosulfate de calcium et l'hydroxyde d'aluminium ( $AH_3$ ). Lorsque la teneur en sulfate est en excès (50HH-50C), le nuage de points est décalé vers les compositions de l'ettringite et de l' $AH_3$ , indiquant ainsi l'absence de monosulfate dans ce mélange (Figure IV.3 (b)).



(a) 30HH-70C

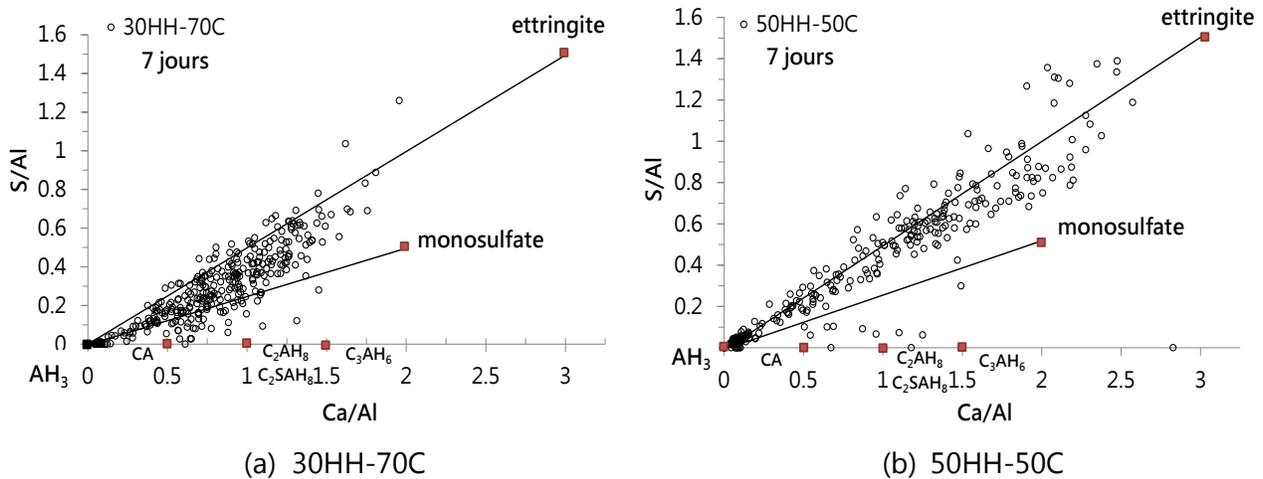


(b) 40HH-60C



(c) 50HH-50C

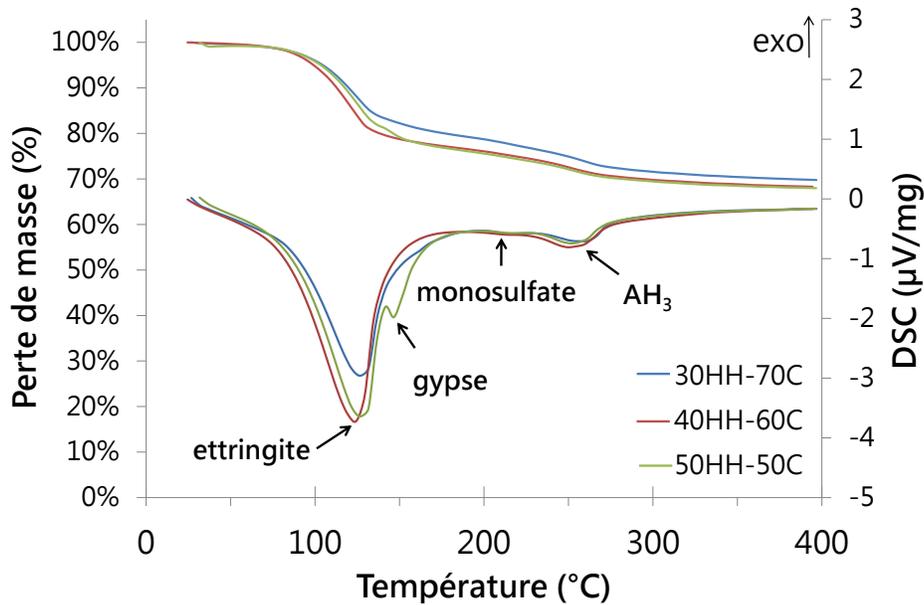
**Figure IV.2 : Images MEB des mélanges binaires (a) sous-stœchiométrique (30HH-70C), (b) stœchiométrique (40HH-60C) et (c) sur-stœchiométrique (50HH-50C) après 7 jours de cure saturée à 20°C.**



**Figure IV.3 : Résultats EDS des mélanges binaires (a) 30HH-70C (sous-stœchiométrique) et (b) 50HH-50C (sur-stœchiométrique) après 7 jours de cure sous eau à 20°C (360 pointés par échantillon).**

Au vu de ces premiers résultats, il apparaît que l'excès de sulfate dans le mélange CAC-C $\bar{S}$ H $_x$  permet de stabiliser l'ettringite formé à jeune âge en évitant l'apparition de phases secondaires telle que le monosulfoaluminate de calcium. De même, il semble que l'excès de sulfate favorise la formation d'ettringite. Ce dernier point sera traité et vérifié dans la suite du chapitre à l'aide des résultats obtenus par ATG-DSC.

Dans le but de quantifier les principaux hydrates formés (ettringite et AH $_3$ ), des analyses thermogravimétriques (ATG) couplées à des analyses calorimétriques différentielles (DSC) ont été effectuées sur les différents systèmes CAC-HH en fonction de la teneur en HH après 7 jours d'hydratation (Figure IV.4). On y retrouve les mêmes tendances que celles observées par DRX (Figure IV.1) et notamment la présence de gypse résiduel uniquement dans le cas où le sulfate de calcium est en excès dans le mélange (50HH-50C), ainsi que des traces de monosulfoaluminate de calcium dans le cas des mélanges déficitaires en sulfate (30HH-70C). Pour l'ensemble des systèmes, l'ettringite est l'hydrate principalement formé. Sa teneur varie en fonction de la quantité de sulfate présent dans le mélange.

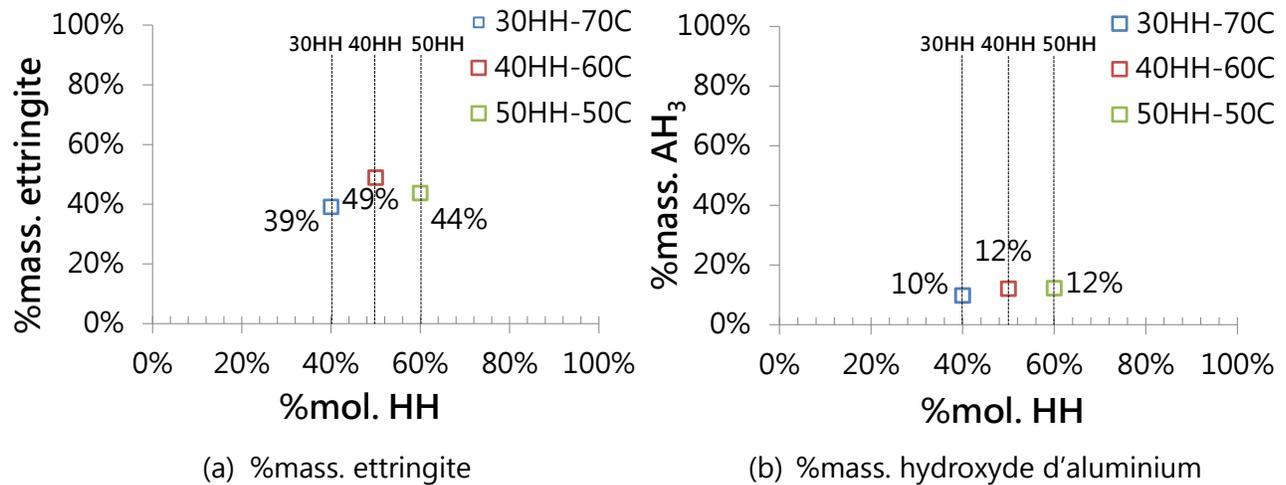


**Figure IV.4 : Analyses ATG/DSC des mélanges binaires en fonction de la teneur en hémihydrate après 7 jours d'hydratation en cure saturée.**

Les Figure IV.5 (a) et (b) présentent les quantités d'ettringite et d'hydroxyde d'aluminium ( $AH_3$ ) formées après 7 jours d'hydratation en fonction de la quantité d'hémihydrate (HH). Une étape de déconvolution a été nécessaire afin de pouvoir séparer le pic du gypse de celui de l'ettringite dans le mélange 50HH-50C (excès de sulfate). Après 7 jours d'hydratation en condition saturée, la quantité d'ettringite formée est comprise entre 40% et 50% en masse selon les conditions stœchiométriques (Figure IV.5 (a)). La quantité d' $AH_3$  est quant à elle comprise entre 10% et 12% (Figure IV.5 (b)).

D'après l'Equation IV.1, 68% d'ettringite et 17% d' $AH_3$  sont théoriquement formés (Calcul en annexe A.2.). En condition sur-stœchiométrique : 57% d'ettringite et 14% d' $AH_3$  sont formés (Calcul en annexe A.2.). Enfin, en condition sous-stœchiométrique : 52,5% d'ettringite et 13% d' $AH_3$  sont théoriquement formés (Calcul en annexe A.2.). L'écart entre théorie et expérimentation peut s'expliquer par l'erreur associée à la mesure (représentativité, opération de déconvolution,...) mais également par la présence de phases anhydres résiduelles (CA,...) confirmée par les observations MEB (Figure IV.2). La quantité maximale d'ettringite semble se former dans le mélange dit stœchiométrique (40HH-60C). Une teneur réduite en sulfate (30HH-70C) limite sans doute la formation d'ettringite, voire déstabilise cette dernière par retransformation en monosulfoaluminate de calcium (Figure IV.3 (a)). L'excès de sulfate dans le mélange entraîne une présence de

gypse résiduel non réagi dans le système ne contribuant pas à la formation d'ettringite à 7 jours.



**Figure IV.5 : Quantification par ATG/DSC de la teneur en ettringite (a) et en hydroxyde d'aluminium (b) dans les systèmes binaires en fonction de la teneur en hémihydrate après 7 jours d'hydratation en cure saturée.**

Dans la partie suivante, les données concernant l'hydratation à jeune âge et les propriétés associées telles que le dégagement de chaleur (calorimétrie isotherme) et le développement de bas pH sont étudiées.

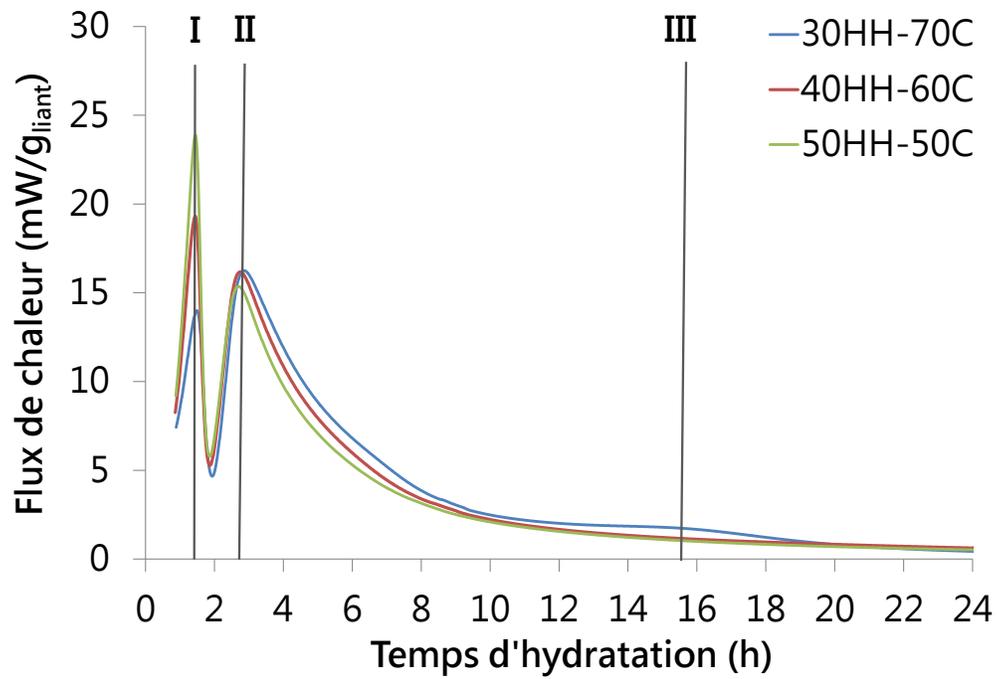
### III.1.2 Hydratation à jeune âge et propriétés associées

L'effet de la teneur en sulfate de calcium sur les cinétiques de réaction des différents systèmes CAC-HH a été mesuré par calorimétrie isotherme pendant 24 heures (Figure IV.6). Trois pics sont principalement distingués. La cinétique et l'intensité du premier d'entre eux (pic I) ainsi que le taux de dégagement de chaleur ( $mW/g_{liant}/h$ ) associé (Figure IV.7 (a)) sont d'autant plus importants que la teneur en hémihydrate est grande dans le mélange. Comme le montre la littérature [45] et le confirme le diagramme DRX obtenu après 1 h d'hydratation (Figure IV.8), ce dernier correspond à la formation de gypse à partir d'hémihydrate. Cette transformation est une étape transitoire avant la libération des ions sulfates en solution conduisant à la précipitation de  $SO_4^{2-}$  - AFt voire de  $SO_4^{2-}$  - AFm. Le second pic (pic II), correspondant à la formation des produits d'hydratation (notamment d'ettringite comme l'indique le diagramme DRX à 3 h et 16 h (Figure IV.8)), intervient d'autant plus rapidement que la teneur en sulfate est importante dans le système. En effet, une présence plus importante de sulfates en

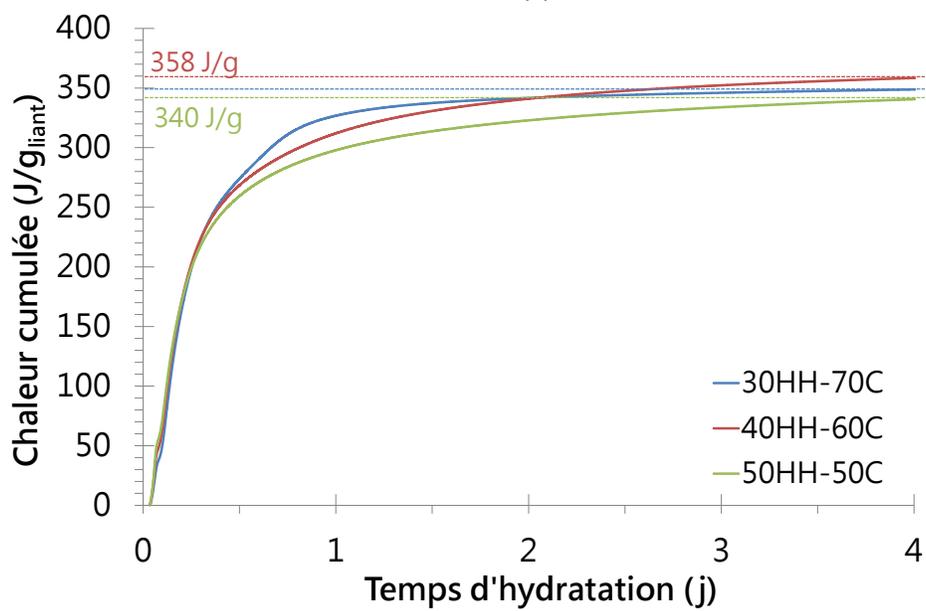
solution permet une précipitation plus rapide des hydrates dans la matrice. Cependant, le taux de dégagement de chaleur calculé sur la partie ascendante de ce second pic est plus grand avec la diminution de la teneur en HH (Figure IV.7 (b)), indiquant une nucléation/croissance des hydrates retardés avec une quantité de sulfates en solutions moins importante. De même, l'intensité et l'étalement de ce pic est plus important avec la réduction en HH. Cet effet serait éventuellement une conséquence d'un effet de dilution avec des anhydres de  $C\bar{S}H_x$  ne réagissant pas et augmentant l'eau disponible pour l'hydratation des autres anhydres. Enfin, le pic III correspond à la formation de monosulfoaluminate par déstabilisation de l'ettringite en sous-saturation [45].

La chaleur cumulée en fonction du temps pour les trois systèmes montre sur l'intervalle de 2 h à 4 jours, des différences de tendance assez significatives. Le système sous-stœchiométrique se stabilise dès le premier jour et présente le dégagement le plus important jusqu'à 2 jours. Les systèmes stœchiométriques et sur-stœchiométriques présentent quant à eux un démarrage plus lent, mais avec un dégagement de chaleur se prolongeant jusqu'à 4 jours. Ce phénomène s'explique vraisemblablement par le manque de sulfates disponibles pour poursuivre la réaction d'hydratation. A noter également que le système sur-stœchiométrique montre un total cumulé de chaleur par gramme de liant plus réduit que le système stœchiométrique, sans doute en raison de la présence de sulfate non réagi.

Le pic d'hémicarboaluminate obtenu par DRX sur le mélange sous-stœchiométrique à 16 h (Figure IV.8 (a)) correspond vraisemblablement à une légère carbonatation des échantillons lors de leurs préparations.



(a)



(b)

Figure IV.6 : Evolution du flux de chaleur (a) et de la chaleur cumulée (b) pour les différents systèmes CAC-HH à 20°C.

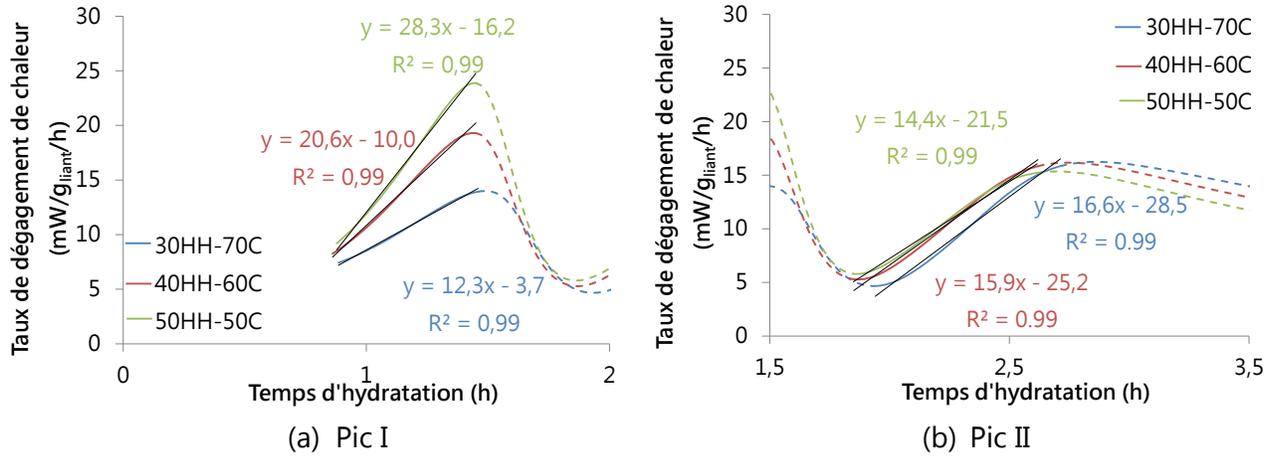


Figure IV.7 : Taux de dégagement de chaleur cumulé sur le pic I (a) et sur le pic II (b) [139].

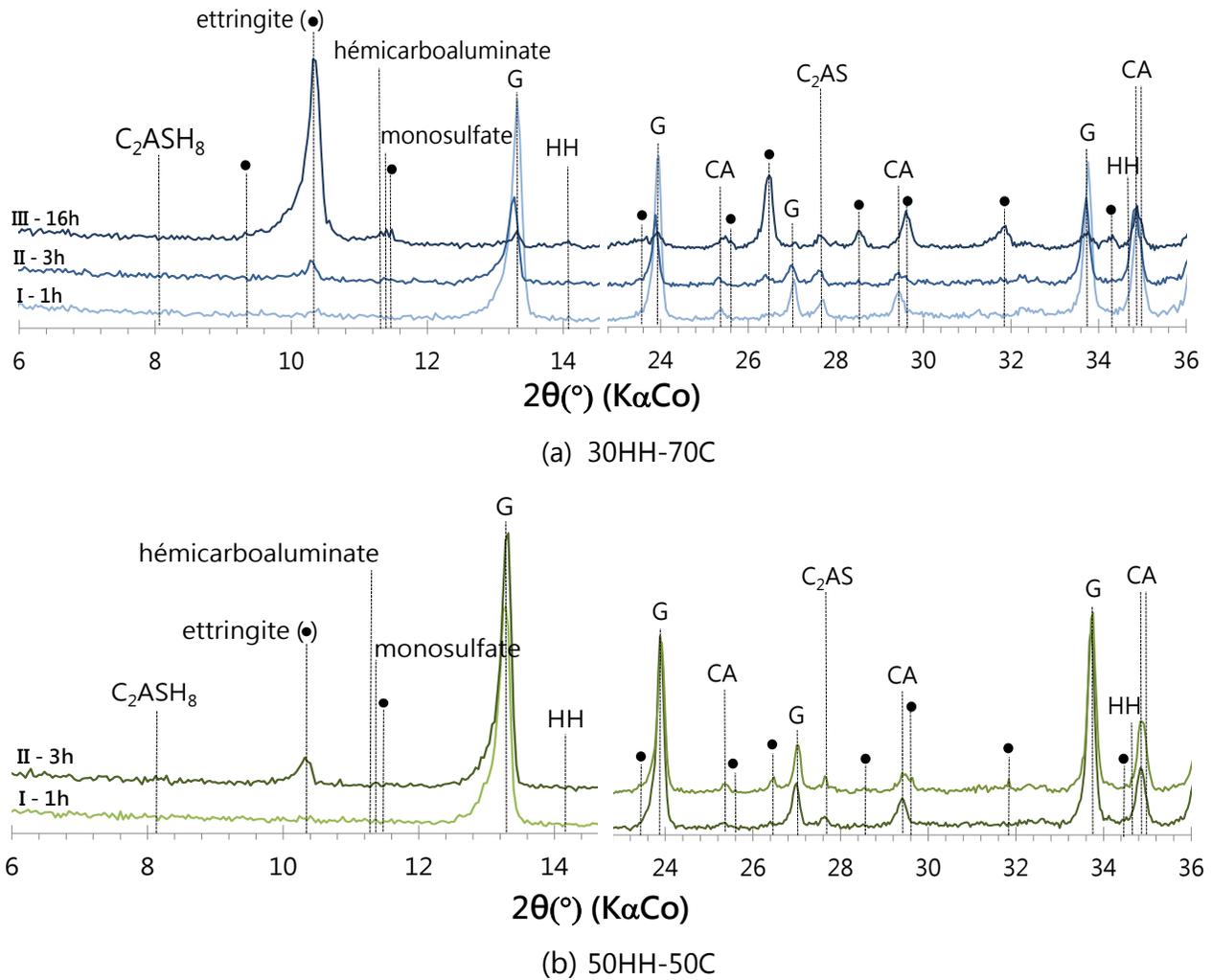
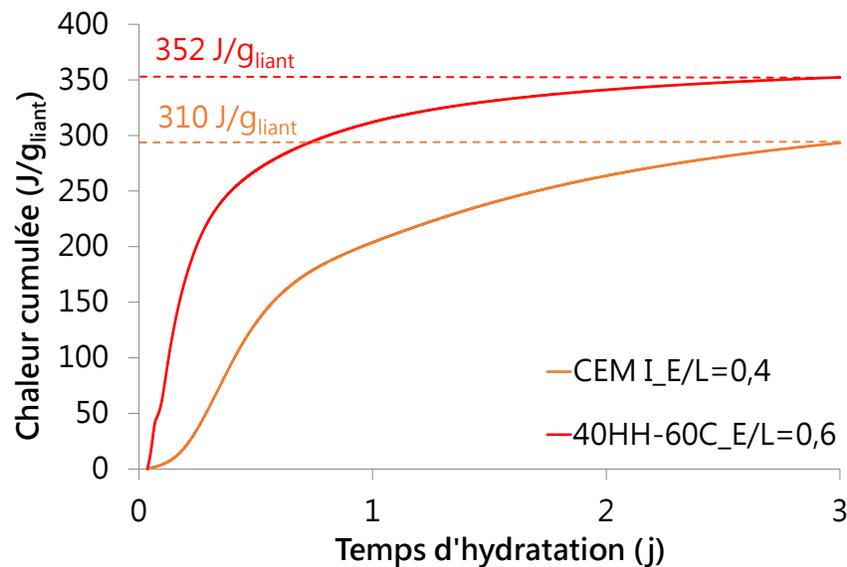


Figure IV.8 : Diagrammes de diffraction des rayons X des systèmes sous-stœchiométriques (a) et sur-stœchiométriques (b), durant les 24 premières heures d'hydratation.

### III.1.3 Chaleur d'hydratation et propriétés bas pH

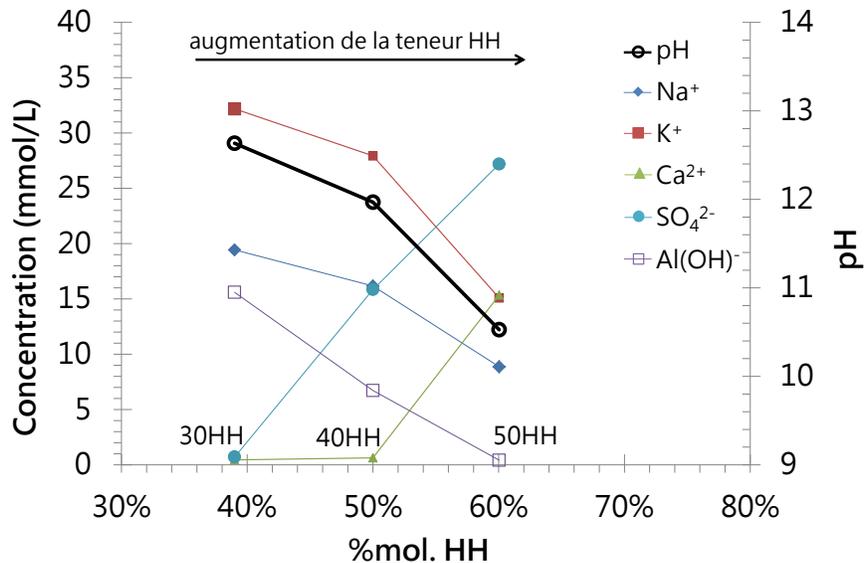
Les essais de calorimétrie isotherme présentés dans le paragraphe précédent (§ III.1.2) mettent en avant des dégagements de chaleurs importants qui peuvent être nuisibles à la cimentation de volumes conséquents, en créant des phénomènes d'autodessiccation ou de fissuration par contraintes thermomécaniques ([133]). A titre d'exemple, la Figure IV.9 présente les chaleurs cumulées associées à l'hydratation d'un CEM I (ciment Portland classique) comparativement au système stœchiométrique. Au vu de ces résultats, on constate que le système composé d'un mélange CAC-HH dégage plus de chaleur qu'un ciment ordinaire, malgré un rapport E/L plus élevé.



**Figure IV.9 : Evolution des chaleurs cumulées en joule par gramme de liant pour un CEM I à E/L=0,4 et un système ettringitique en condition stœchiométrique à E/L=0,6.**

Une estimation de la température au cœur d'un fût de cimentation (dimensions décrites en annexe A.7.) obtenu à partir des données de calorimétrie isotherme peut être réalisée moyennant certaines hypothèses (Chapitre II § V.4). Estimée à près de 130°C (description des calculs Chapitre VI § III.4.2) pour un système stœchiométrique et un volume de pâte de 200 l, cette température peut engendrer la dégradation de différents hydrates et notamment de l'ettringite ([4] et [5]). L'augmentation du rapport E/L peut générer un effet de dilution diminuant les chaleurs de réaction et sera étudié d'un point de vue microstructural dans la partie III.2. Une stratégie consiste également à ajouter une addition minérale de préférence réactive à long terme comme les laitiers de haut fourneau et fera l'objet du chapitre suivant (Chapitre V).

L'évaluation du pH et de la chimie des solutions porales a été réalisée après extraction sous charge pour l'ensemble des mélanges à 7 jours. Figure IV.10 présente les concentrations en ions ainsi que le pH des différents mélanges étudiés au cours de ces travaux.



**Figure IV.10 : Analyses des solutions porales et du pH des solutions des différents mélanges CAC-β-HH après 7 jours de cure en condition saturée.**

On constate que plus le système est riche en hémihydrate dans le mélange initial, et plus la teneur en  $\text{SO}_4^{2-}$  à 7 jours est importante avec un épuisement quasi-total pour le sous-stœchiométrique (30HH-70C). Ceci est en adéquation avec la consommation quasi complète du gypse observé par DRX dès 16 h sur le système 30HH-70C.

De manière symétrique, la teneur en aluminium dans la solution à 7 jours (représentée sous la forme hydroxyle d'aluminium ( $\text{Al(OH)}^-$ )) diminue jusqu'à de très faibles valeurs avec la quantité de  $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_x$  initial. La concentration en calcium n'est significative que dans le cas du système sur-stœchiométrique et peut notamment être corrélée à la dissolution du gypse en excès (forte concentration en calcium). La diminution de la teneur en éléments alcalins ( $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$ ) ainsi que l'augmentation de la concentration en sulfates dans la solution conduisent à des pH d'autant plus bas que le mélange initial contient de l'hémihydrate.

A partir des concentrations en ions dans la solution, des calculs d'indice de saturation ont été réalisés afin de fournir des informations complémentaires notamment sur la précipitation et la stabilité des hydrates.

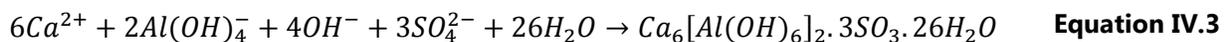
L'indice de saturation est calculé à partir des produits de solubilité et de l'activité des espèces à l'équilibre thermodynamique selon l'équation :

$$IS = \frac{1}{n} \log_{10} \left( \frac{K}{K_{sp}} \right) \quad \text{Equation IV.2}$$

Où :

- $n$  correspond à
  - $K$  correspond au produit d'activité des ions,
  - $K_{sp}$  est le produit de solubilité de chaque phase.
- De plus, si ;
- $IS = 0$  alors le système est à l'équilibre thermodynamique,
  - $IS < 0$  la solution est alors sous-saturée, entraînant ainsi une dissolution des espèces,
  - $IS > 0$  la solution devient sursaturée, entraînant une précipitation des phases.

Les espèces formant l'ettringite sont ;



Par conséquent, le produit d'activité des ions ( $K$ ) résultants de cette phase est ;

$$K_{ettringite} = (a_{Ca^{2+}})^6 \cdot (a_{Al(OH)_4^-})^2 \cdot (a_{OH^-})^4 \cdot (a_{SO_3^{2-}})^3 \cdot (a_{H_2O})^{26} \quad \text{Equation IV.4}$$

A partir du produit de solubilité de l'ettringite ( $K_{sp} = 10^{-45,52}$ ) et des résultats de concentration en ions (Figure IV.10), il a été possible d'effectuer les calculs d'indice de saturation via le logiciel GEMS<sup>(15)</sup> (Gibbs Minimization Software).

Le Tableau IV.2 rassemble des différents indices de saturation calculés à partir du logiciel GEMS. Les conditions de précipitation de l'ettringite les plus favorables sont observées pour le système stœchiométrique, et de manière légèrement moins importante pour le

---

<sup>(15)</sup> Logiciel GEMS, développé par l'Institut Paul Scherrer (PSI) est basé sur le principe de minimisation de l'énergie libre de Gibbs dont l'équation est ;  $\Delta_r G = RT \cdot \ln \left( \frac{K}{K_{sp}} \right)$  avec  $T$  la température de réaction,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $K_{sp}$  le produit de solubilité à l'équilibre.

système sur-stœchiométrique. De même, ces résultats confirment qu'en condition sur-stœchiométrique, l'excès de sulfate :

- Empêche la précipitation de phase secondaire telle que monosulfoaluminate de calcium,
- Entraîne la précipitation de gypse résiduel (non observé pour les deux autres systèmes).

	ettringite	monosulfoaluminate de calcium	gypse	AH <sub>3</sub>
30HH-70C	2,63	0,27	-4,54	7,16
40HH-60C	6,26	2,87	-1,82	7,20
50HH-50C	1,67	-1,00	2,20	7,66

**Tableau IV.2 : Indice de saturation effectif des hydrates dans les mélanges binaires après 7 jours de cure saturée à 20°C.**

Il est possible d'évaluer le pH des solutions porales à partir d'un bilan de charges des concentrations en ions Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (calcul de la concentration en ions hydroxyle (OH<sup>-</sup>) afin de garantir l'électroneutralité) selon l'équation suivante [32] ;

$$pH = 14 + \log_{10}([Na^+] + [K^+] + (2 \times [Ca^{2+}]) - (2 \times [SO_4^{2-}]))) \quad \text{Equation IV.5}$$

Le Tableau IV.3 liste l'ensemble des résultats de pH des solutions porales déterminés expérimentalement et calculés à partir de l'Equation IV.5. Les résultats expérimentaux sont très similaires, confirmant ainsi les concentrations en ions mesurées et la tendance observée. Les pH des solutions obtenues sont compris entre 10,5 et 12,6, soit des valeurs sensiblement plus basses que celles rencontrées dans un ciment Portland classique (aux environs de 13).

	pH <sub>mesuré</sub>	pH <sub>calculé</sub>
30HH-70C (sous-stœchiométrique)	12,6	12,7
40HH-60C (stœchiométrique)	12,0	12,1
50HH-50C (sur-stœchiométrique)	10,5	10,4

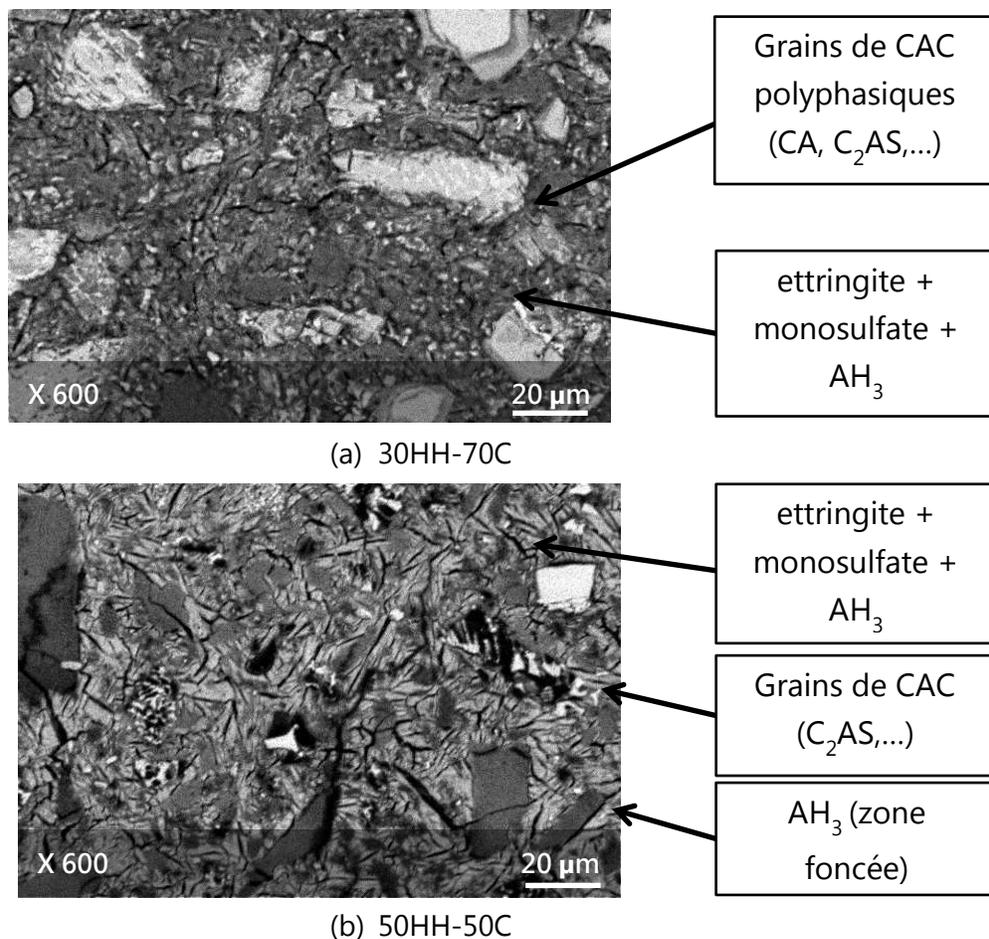
**Tableau IV.3 : pH des solutions porales déterminé expérimentalement et calculé à partir des concentrations en alcalins, en calcium et en sulfates.**

L'étude bibliographique réalisée dans le chapitre I a mis en évidence qu'entre 25°C et 85°C, l'ettringite est stable pour des pH de solution compris entre 10,5 et 13 (Chapitre I § II.4.1) [57], [66]. Les mélanges sous-stœchiométrique et sur-stœchiométrique se retrouvent ainsi dans les limites hautes et basses pour la

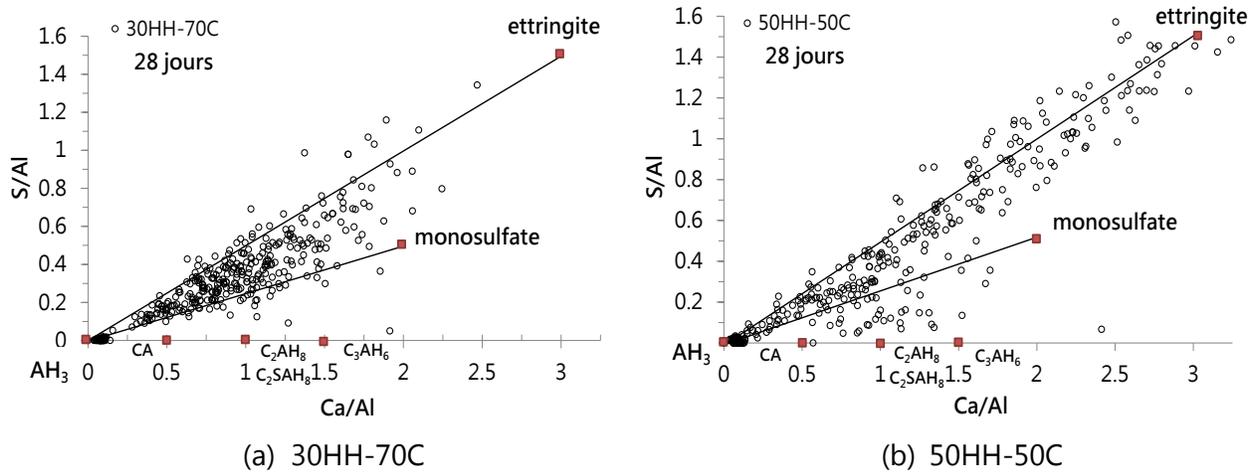
stabilité de l'ettringite en fonction du pH. De même, l'étude sur la stabilité du PPFenNi (Chapitre III) a montré que ce composé est relativement stable jusqu'à un pH de 12,5, le rendant donc compatible avec les différents systèmes.

### III.1.4 Hydratation à moyen et long terme

Les observations faites par MEB à 28 jours d'hydratation (Figure IV.11) montrent une différence de microstructure entre les mélanges sous-stœchiométrique et sur-stœchiométrique. L'hydratation du CAC est sensiblement plus incomplète dans le système sous-stœchiométrique. La microstructure est typique d'un système ettringitique avec une présence plus importante de microfissurations caractéristique du séchage de l'ettringite dans le système sur-stœchiométrique [45]. Il est toutefois intéressant de noter que ces fissures pourraient également provenir de l'endommagement de la microstructure par effet de pression de cristallisation de l'ettringite, phénomène détaillé dans le paragraphe III.1.5.

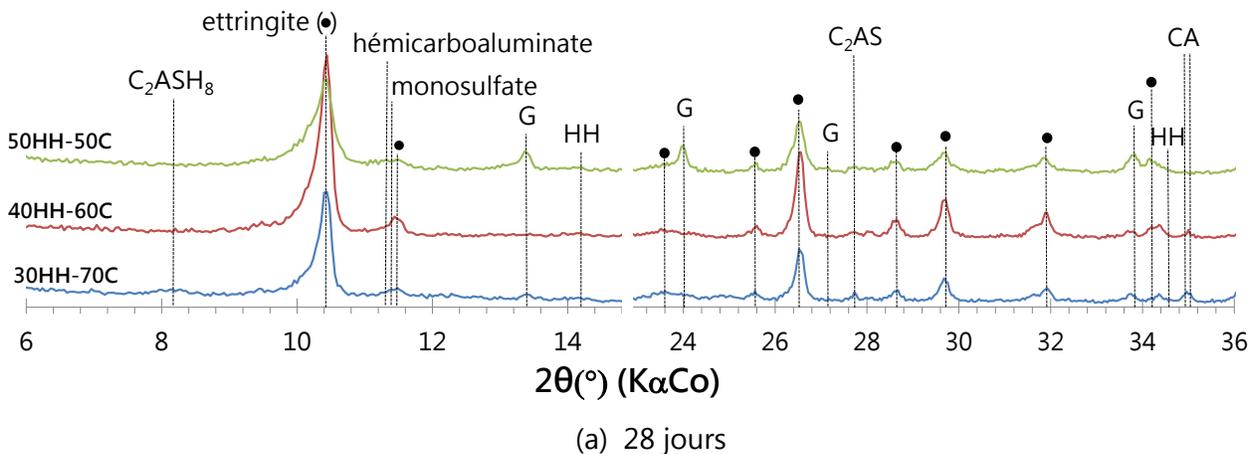


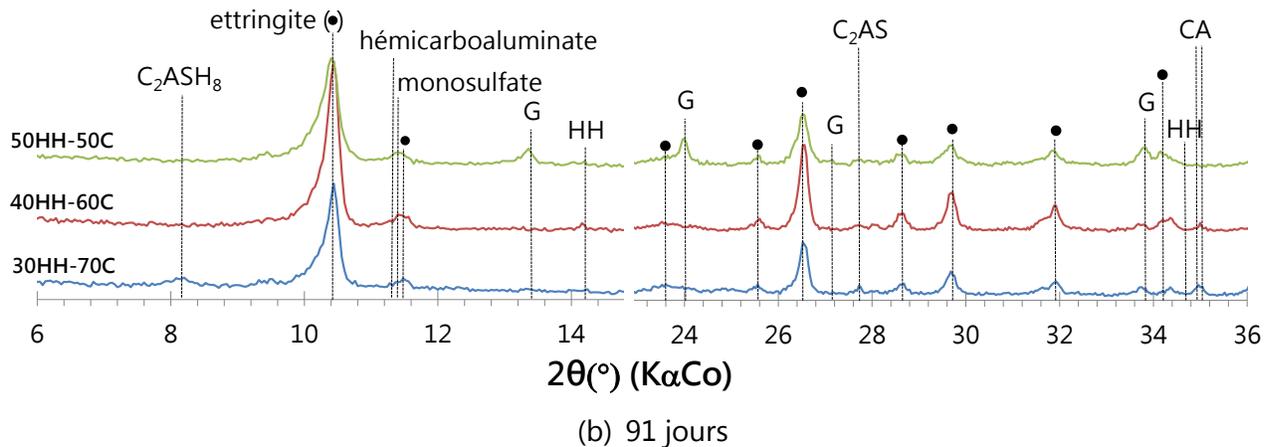
**Figure IV.11 : Images MEB des mélanges binaires 30HH-70C (a) et 50HH-50C (b) après 28 jours sous eau.**



**Figure IV.12 : Analyses EDS sur les mélanges binaires (a) 30HH-70C et (b) 50HH-50C après 28 jours de cure saturée (360 pointés EDS par mélange).**

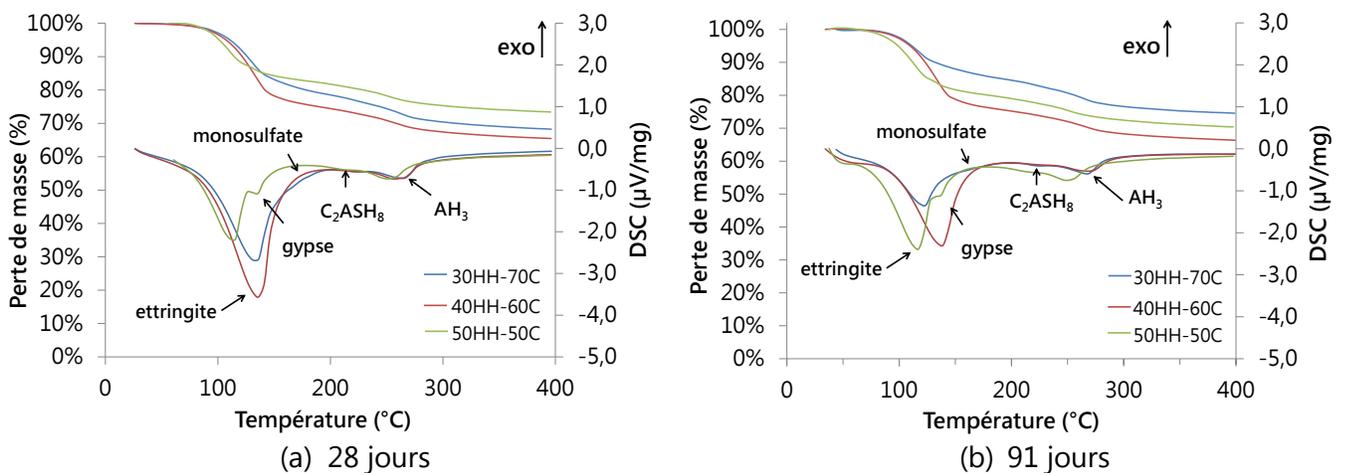
La Figure IV.13 présente les diagrammes de DRX des mélanges sous-stœchiométrique (30HH-70C) et sur-stœchiométrique (50HH-50C) à 28 jours (Figure IV.13 (a)) et 91 jours (Figure IV.13 (b)) de cure en condition saturée. Pour l'ensemble des mélanges, l'ettringite apparaît comme l'hydrate principal même après 3 mois de cure. De plus, du monosulfoaluminate est détecté sur les trois systèmes, sans doute en raison d'une conversion partielle de l'ettringite (Chapitre I- Equation I.5). Cet hydrate secondaire est visible par analyse EDS (Figure IV.12) où les pointés se déplacent vers les compositions associées au  $\text{SO}_4^{2-} - \text{AFm}$ . Dans le cas des mélanges déficitaires en sulfate (30HH-70C), de la strätlingite ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ) est détecté par DRX.



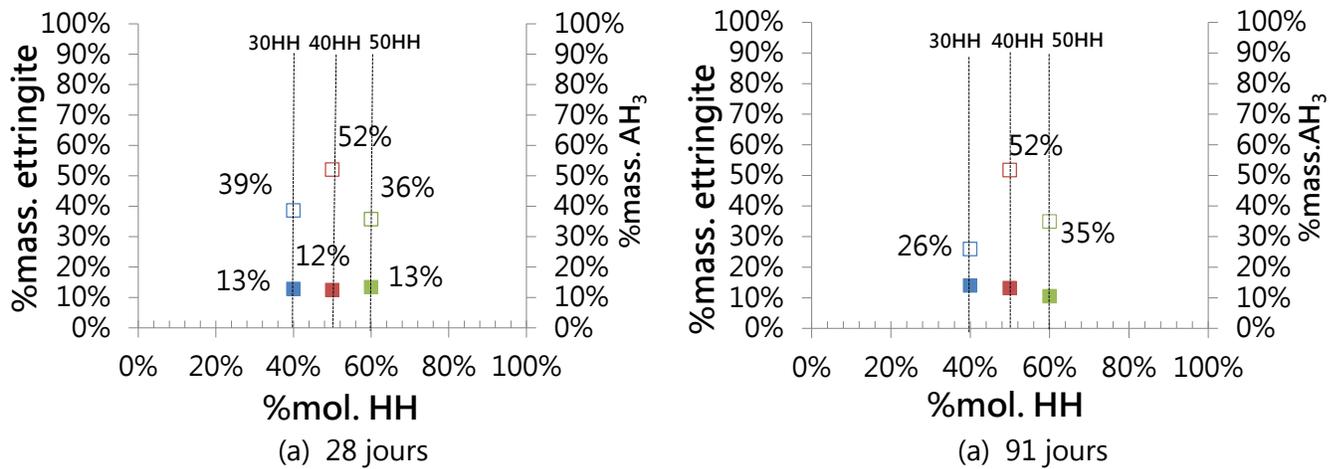


**Figure IV.13 : Diagrammes DRX des différents mélanges (a) à 28 jours et (b) à 91 jours.**

La quantification par ATG-DSC (Figure IV.14 et Figure IV.15) de l'ettringite confirme cette tendance avec une baisse de la teneur totale en ettringite dans le système sous-stœchiométrique. De plus, l'ettringite semble diminuer de près de 5% en valeur absolue dans le mélange sur-stœchiométrique (de 41% à 35%) entre 7 jours et 91 jours. Cette diminution peut être associée à une déstabilisation de l'ettringite survenant au cours de phénomènes d'expansion ([45]). Dans le cas du mélange stœchiométrique (40HH-60C), la teneur en ettringite reste stable entre 7 jours et 91 jours. Concernant la quantité d' $AH_3$  formé, peu de variations entre 7 jours et 91 jours sont observées.



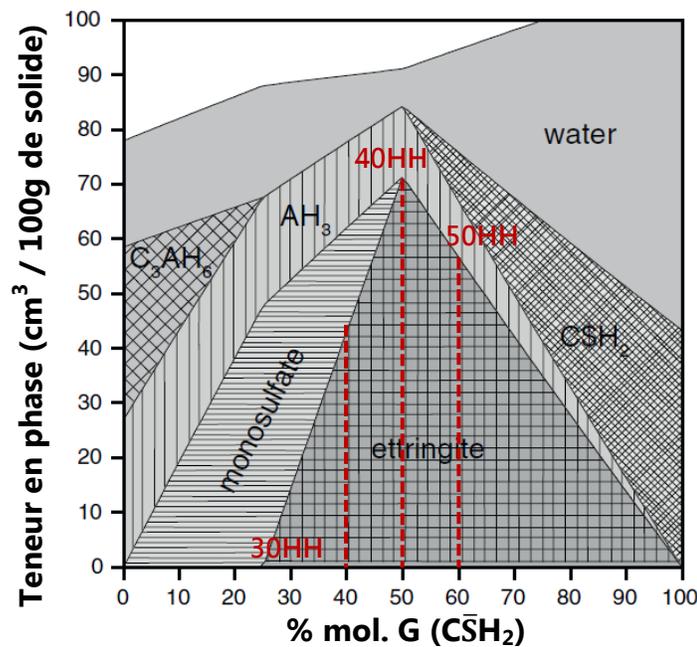
**Figure IV.14 : Analyses ATG-DSC à (a) 28 jours et (b) 91 jours, pour les mélanges sous-stœchiométrique (en bleu), stœchiométrique (en rouge) et sur-stœchiométrique (en vert).**



**Figure IV.15 : Quantifications de la teneur en ettringite et en AH<sub>3</sub> dans les systèmes binaires en fonction de la teneur en hémihydrate après (a) 28 jours et (b) 91 jours d'hydratation en cure saturée.**

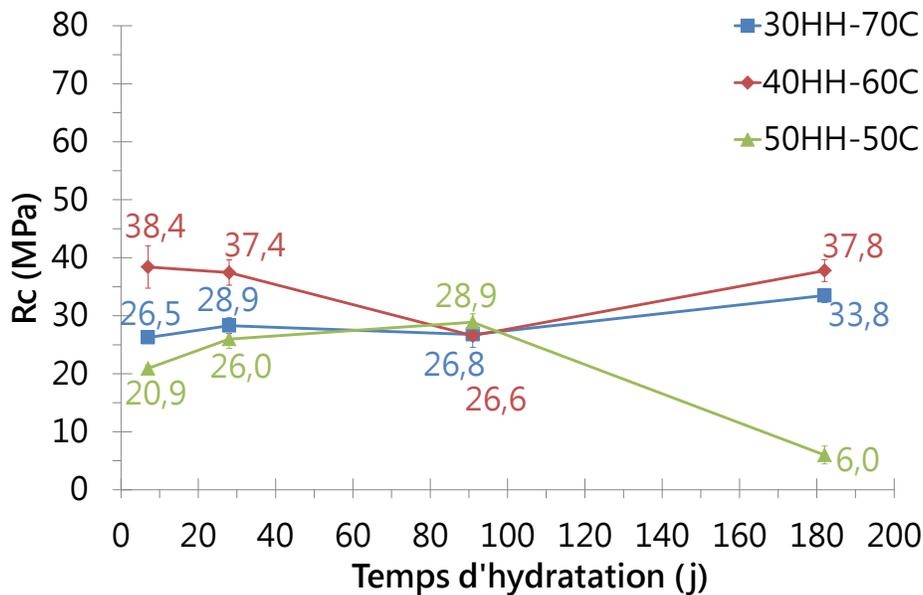
Cette première partie concernant les caractérisations microstructurales des différents systèmes à long terme a révélé la présence d'ettringite jusqu'à 91 jours d'hydratation. Le système sous-stœchiométrique présente une conversion partielle en monosulfoaluminate et strätlingite. L'excès de sulfate dans le système permet d'éviter la formation de phases secondaires. Toutefois, il semble que la teneur en ettringite diminue sensiblement dans le mélange sur-stœchiométrique. Celle-ci semble donc déstabilisée dans cette configuration.

Ces résultats sont qualitativement en adéquation avec la modélisation thermodynamique réalisée par Bizzozero ([45]) en prenant le gypse au lieu de l'hémihydrate comme source de sulfate de calcium (Figure IV.16). La hiérarchie : stœchiométrique > sur-stœchiométrique > sous-stœchiométrique est respectée en termes de teneur en ettringite. Le modèle prévoit une teneur en AH<sub>3</sub> réduite dans le système sur-stœchiométrique, ce qui n'est pas vérifié en ATG-DSC même si des incertitudes significatives sont associées à cette mesure. On notera que ces modélisations supposent une réaction complète du CA et l'absence de sulfate de calcium résiduel au-delà du rapport stœchiométrique. Enfin, la cinétique de réaction sera différente car le gypse ne possède pas la même cinétique de dissolution que l'hémihydrate.



**Figure IV.16 : Modélisation thermodynamique de quantification des hydrates formés en fonction du pourcentage molaire de gypse initialement présent dans le mélange [45].**

La Figure IV.17 présente les résultats des résistances mécaniques en compression des mélanges sous-stœchiométrique (30HH-70C), stœchiométrique (40HH-60C) et sur-stœchiométrique (50HH-50C) mesurés à 7, 28, 91 et 180 jours. L'ensemble des éprouvettes servant à réaliser ces mesures a été conservée en condition saturée à 20°C. D'après cette figure, on constate que le mélange stœchiométrique possède les propriétés mécaniques les plus importantes à 7 jours. Lorsqu'on vient appauvrir ou au contraire enrichir le mélange en sulfate de calcium, une diminution des résistances mécaniques est observée. Cette baisse des propriétés mécaniques semble être due à une hydratation incomplète des mélanges non-stœchiométriques, que ce soit par manque de sulfate pour réagir avec le CAC afin de former et de stabiliser l'ettringite dans un premier cas, ou par excès de C̄SH<sub>x</sub> non réagi comme l'a montré l'étude microstructurale développée précédemment.



**Figure IV.17 : Résistances en compression des mélanges binaires – cure en condition saturée à 20°C.**

Une augmentation des résistances mécaniques entre 7 jours et 28 jours est observée dans le cas des mélanges non-stœchiométriques tandis que les résistances en compression du mélange stœchiométrique commencent à diminuer. La diminution des propriétés mécaniques pour ce mélange se poursuit jusqu'à 91 jours. La cinétique de développement des résistances est légèrement plus élevée pour le système sur-stœchiométrique que sous-stœchiométrique et conduit finalement à des résistances très similaires entre les trois mélanges à 91 jours.

Par la suite, entre 91 jours et 180 jours, le système stœchiométrique reste stable tandis que la résistance en compression du système sur-stœchiométrique s'effondre (en passant de 28,9 MPa à 6 MPa). Au contraire, dans le système sous-stœchiométrique, la résistance en compression gagne près de 7 MPa.

La quantité d'ettringite joue un rôle prépondérant dans le développement des résistances mécaniques à jeune âge ([1], [8] et [9]). Toutefois, les autres hydrates formés tels que, le  $\text{SO}_4^{2-}$  - AFm ou la strätlingite peuvent sans doute y contribuer également, comme le montre la non-correspondance des résistances mécaniques et des teneurs en ettringite à 7 jours (Figure IV.5 et Figure IV.17). La diminution de la teneur en ettringite entre 7 et 91 jours dans les systèmes non-stœchiométriques ne sont pas directement en adéquation avec les propriétés mécaniques de ces mélanges. Ainsi, un autre phénomène

conduisant aux chutes temporaires ou définitives respectives des systèmes stœchiométrique et sur-stœchiométrique semble être présent.

En effet, les résistances peuvent être également influencées par la formation parfois différée dans le temps d'espèces ettringitiques conduisant à de la microfissuration et des phénomènes d'expansion pouvant causer par moment la ruine du matériau. La formation de phases secondaires provenant de la déstabilisation de l'ettringite dans le système stœchiométrique peut également expliquer la chute des résistances au cours du temps (gypse,  $\text{AH}_3$ , monosulfoaluminates,...). Les mécanismes de cette dégradation sont relativement mal connus mais apparaissent préférentiellement dans les systèmes ettringitiques présentant des fortes teneurs en sulfates. La partie suivante développe une synthèse bibliographique de ce phénomène ainsi qu'une réflexion sur leur impact possible dans nos formulations.

### III.1.5 Etude des phénomènes d'expansion

#### Données bibliographiques :

Les phénomènes d'expansion associés à la formation d'ettringite ont été largement mis en évidence que ce soit comme effet néfaste, comme la Formation Différée d'Ettringite (noté DEF) ([78], [125], [142]) ou comme effet bénéfique pour compenser le retrait lors de l'hydratation ([42], [45], [51], [52]). Même si différentes hypothèses existent, la plus vraisemblable consiste à considérer ce phénomène comme une conséquence de la pression de cristallisation de l'ettringite dans un milieu poreux confiné [45], [58]. Comme décrit précédemment dans l'étude bibliographique (Chapitre I § II.6), la pression de cristallisation est fonction de l'indice de sursaturation en solution et peut être décrit par l'Equation IV.6.

$$\Delta P = \frac{RT}{v_m} \ln \left( \frac{K}{K_{sp}} \right) \quad \text{Equation IV.6}$$

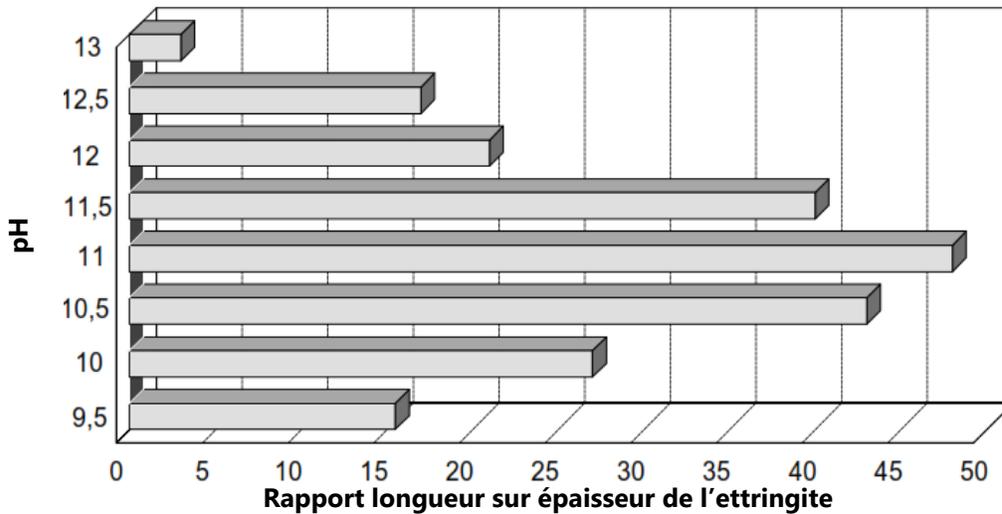
Avec  $\Delta P$  la pression maximale atteinte pour une sursaturation donnée,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $v_m$  le volume molaire du cristal (équivalent à  $705,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$  pour l'ettringite [39]),  $K$  l'activité ionique de l'ettringite (aussi noté  $\beta$ ) (Equation I.10) et  $K_{sp}$  la solubilité de l'ettringite ( $10^{-45,52}$  à  $20^\circ\text{C}$ ).

Les cristaux vont grandir préférentiellement dans les pores les plus gros sans exercer de contraintes d'expansion, à l'exception du cas où les vitesses de croissance sont plus

grandes que les cinétiques de diffusion des espèces ioniques permettant la cristallisation dans les gros pores. La pression s'exerce alors sur des zones de dimensions plus faibles, pouvant correspondre à l'entrée de pores plus grossiers. Par conséquent, plus la différence entre la courbure à l'entrée et la courbure à l'intérieur du pore sera grande et plus la pression de cristallisation générant de l'expansion sera importante.

Un fort phénomène d'expansion sera observé dans le cas où la formation d'ettringite s'effectuera dans une microstructure possédant des pores de faibles dimensions obtenue soit par l'effet d'une cinétique d'hydratation rapide, soit par une cristallisation différée dans un milieu fortement hydraté [143].

De même, la finesse des anhydres [144], [145], de faibles rapports E/C [146], ou encore des températures élevées durant la cure [147] seront autant de facteurs contribuant à augmenter les cinétiques de réactions et donc a priori les phénomènes d'expansions des systèmes ettringitiques. On notera que l'effet de la teneur en activant (sels alcalin (NaOH,...), additions de calcium sous forme de ciment Portland par exemple,...) sur l'expansion des systèmes est plus controversé [76], [148], [149]. Des travaux ont également montré que l'augmentation de la cinétique de formation de l'ettringite ne conduit pas nécessairement à de plus fortes expansions [148], sauf en présence d'une solution sursaturée en hydroxyde de calcium ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Il est connu que cet hydrate tamponne les solutions interstitielles des ciments Portland classiques ou composés. Or, des travaux ont révélé l'influence du pH de la solution interstitielle, sur la morphologie des cristaux d'ettringite [78] (Figure IV.18). Ainsi, selon le pH de la solution, deux formes d'ettringite précipitent [150]. Tout d'abord, en présence d'une solution sursaturée en  $\text{Ca(OH)}_2$  (pH > 11), l'ettringite est sous forme de cristaux fins et colloïdaux. En revanche, l'ettringite apparaît sous forme de larges aiguilles lorsque la solution est pauvre en  $\text{Ca(OH)}_2$  (pH < 11). Il est d'ailleurs intéressant de noter que le système sur-stœchiométrique possède une concentration en calcium dans sa solution porale plus importante et une concentration en ions hydroxyde plus faible que celle des autres systèmes, pouvant aller dans le sens d'une expansion plus grande.

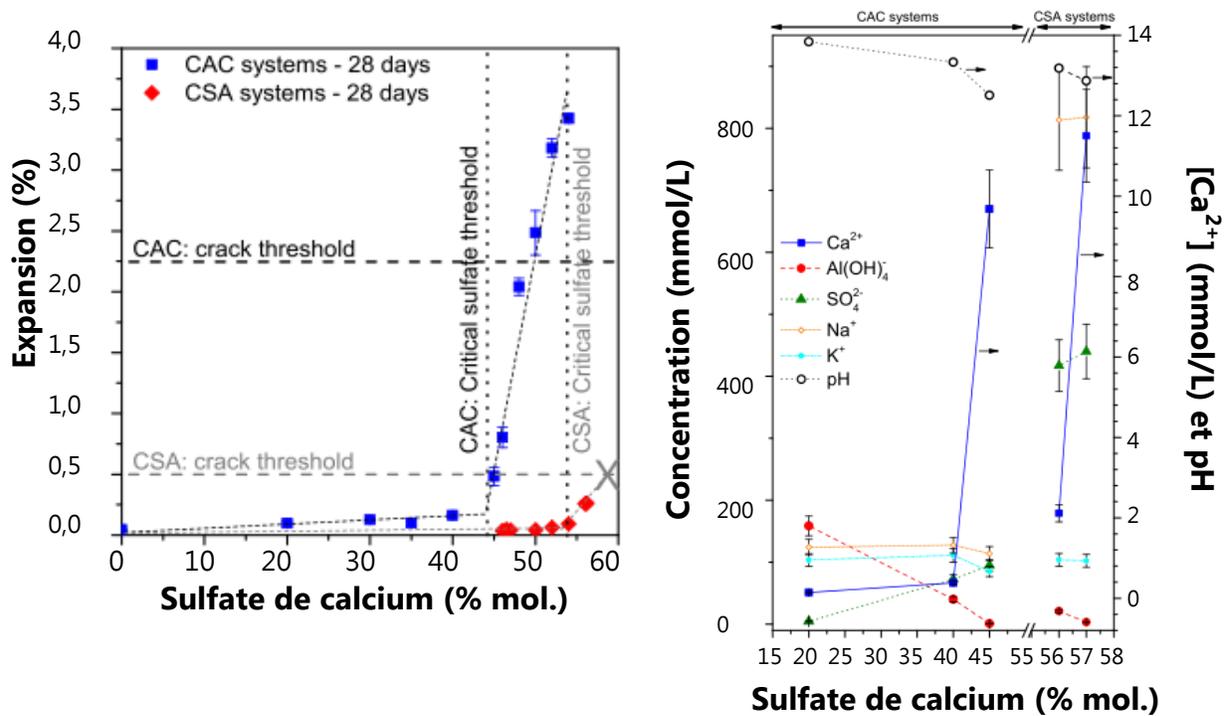


**Figure IV.18 : Influence du pH des solutions porales sur la morphologie des cristaux d'ettringite [78]**

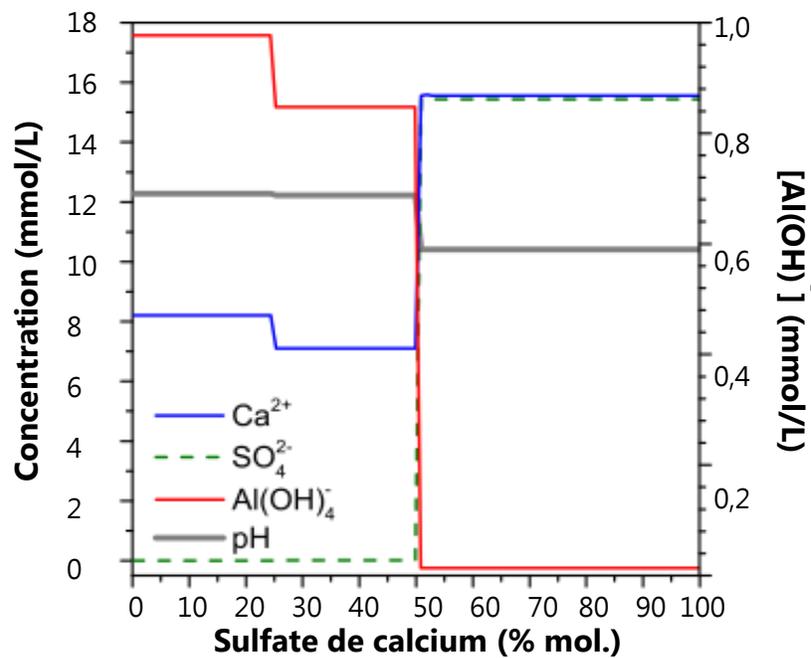
Paramètres influençant le phénomène d'expansion :

Les travaux de thèse de Bizzozero [45] réalisés sur des systèmes CAC ou Ciments Sulfo-Alumineux (CSA) avec différentes teneurs de gypse en substitution avec des rapports E/C allant jusqu'à 0,4 ont montré l'absence de corrélation directe entre la quantité d'ettringite présente et les propriétés d'expansion.

Pour un E/C égal à 0,4 à 28 jours d'hydratation, les systèmes présentant une teneur en gypse supérieure à 45% molaire montrent un caractère expansif avec présence de fissures macroscopiques dès 50% de gypse ( $C\bar{S}H_2$ ). En parallèle, ces systèmes expansifs montrent une présence sensiblement plus importante en ions  $Ca^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  dans la solution porale sans modification importante de l'assemblage d'hydrates entre ces systèmes à faibles et fortes expansions (Figure IV.19 (a)). Une modélisation thermodynamique utilisant le principe de minimisation de l'énergie libre de Gibbs à l'aide du logiciel GEMS (Figure IV.19 (b)), montre qu'à E/C égal à 0,65 (proche de nos formulations présentées dans la partie II) et à hydratation complète de la phase CA, cette augmentation en calcium et en sulfates dans la solution porale intervient à 50% molaire. Dans le cadre de nos systèmes, cette différence n'est visible qu'à 60% molaire mais nous ne disposons pas de points intermédiaires entre 50 et 60% mol. de  $C\bar{S}H_2$ . D'autre part, notre système n'est pas complètement hydraté (E/L égal à 0,6 et non 0,65) et cette modélisation ne prend pas en compte la présence des alcalins dans les anhydres.



(a) Expansion et concentration en ions dans la solution porale



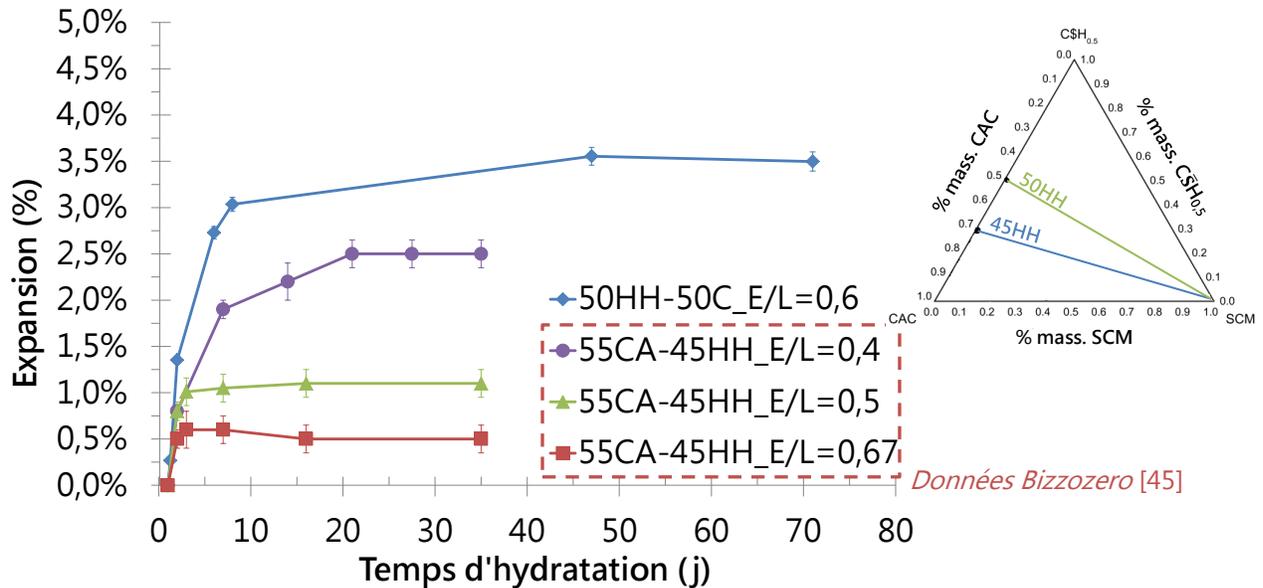
(b) Modélisation thermodynamique (CAC-C $\bar{S}$ H<sub>2</sub>-E/L=0,65)

Figure IV.19 : Comparatifs des résultats (a) d'expansion et de concentration en ions dans la solution porale et (b) modélisation thermodynamique des concentrations en ions Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Al(OH)<sup>-</sup> (inspiré de [45]).

Les essais menés par Bizzozero [45] montrent une dépendance entre l'expansion d'une part et la sursaturation de l'ettringite, la pression de cristallisation et le volume de porosité pouvant contenir de l'ettringite confinée d'autre part, mais sans une présence nette de valeur seuil entre systèmes non expansifs et expansifs. Pour expliquer ceci, l'auteur propose une valeur seuil en sulfate de calcium qui conditionnerait la possibilité pour l'ettringite de se former dans une plus grande proportion de la porosité (sursaturation de l'ettringite), entraînant des pressions de cristallisation plus grandes et donc le dépassement du seuil de résistance élastique de la matrice (Chapitre I § II.6). Ce mécanisme entraînerait alors une forte expansion. Cette hypothèse semble en assez bonne adéquation avec un modèle élastique simplifié permettant de relier expansion et sursaturation d'ettringite.

Solutions envisagées pour limiter le phénomène d'expansion :

L'étude de l'expansion associée à des rapports E/L de 0,4, 0,5 et 0,67 pour des systèmes à 45% molaire d'hémihydrate par rapport à la phase CA (système expansif à E/L = 0,4) montrent une diminution de l'expansion avec le rapport E/L. Il est supposé que l'augmentation du rapport E/L permet d'obtenir une ettringite moins confinée. A titre de comparaison, un essai d'expansion a été effectué sur le système sur-stœchiométrique de notre étude (E/L = 0,6 – cure saturée) présentant une chute de résistance à long terme (Figure IV.17) et est présenté aux regards des essais de Bizzozero [45] (Figure IV.20). On constate que notre système est clairement expansif (palier autour de 3,5% d'expansion) et donc fortement endommagé comme observé lors de l'essai (apparition d'une fissuration à 2,7% Chapitre V § IV.2). Par conséquent, ce système ne paraît pas viable en l'état du fait de son instabilité dimensionnelle.



**Figure IV.20 : Comparaison des résultats d'expansions d'un système binaires CAC-HH contenant un rapport CA/CŠH<sub>x</sub> proche et à différents E/L (inspiré de [45]).**

Par analogie de l'effet de dilution, la substitution par des additions minérales type carbonate de calcium (effet filler) entraîne une diminution de l'expansion, sans doute en raison d'une porosité plus importante et d'une formation de l'ettringite de manière plus massive à très jeune âge (avant 1 jour) [45].

On notera enfin dans les systèmes étudiés par Bizzozero, une augmentation importante de l'expansion au-delà de 100 jours qui semble liée à la formation différée de C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> (éventuellement par des phénomènes de conversion des phases métastables du CAC).

L'augmentation du rapport E/L, l'emploi de différentes sources de sulfate de calcium, ainsi que l'utilisation de laitier de haut fourneau, notamment dans des configurations normalement expansives, apparaît donc être une stratégie intéressante pour stabiliser l'expansion dans le temps. Le premier effet sera étudié dans la partie suivante d'un point de vue microstructural tandis que le second sera étudié dans le chapitre V.

Dans la partie suivante, deux modifications de formulation sont proposées afin de quantifier son effet sur la production de l'ettringite : l'influence du E/L allant jusqu'à 1,2 et l'utilisation d'un mélange de CŠH<sub>x</sub> (hémihydrate et anhydrite) de cinétiques de dissolution (et donc de cinétiques de passage du calcium et des sulfates en solution interstitielle) différentes.

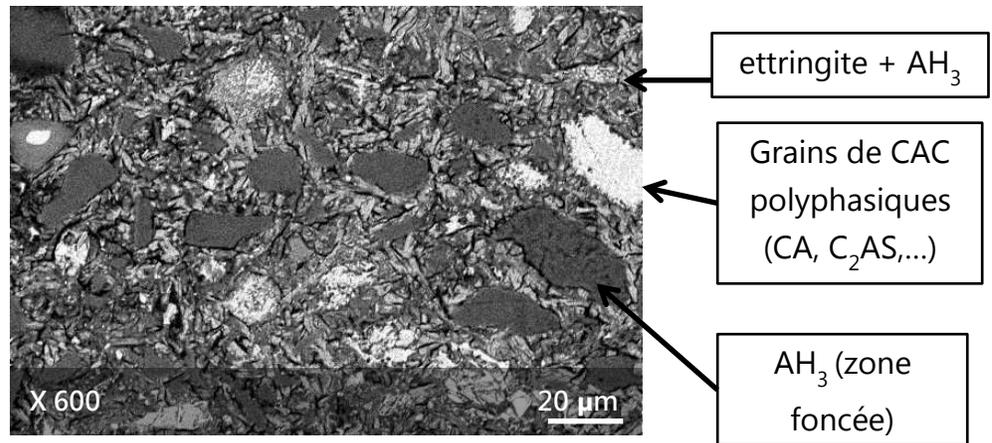
### III.2 L'effet de la teneur en eau sur le mélange CAC-HH

Dans le but d'évaluer l'influence de la teneur en eau sur le processus d'hydratation des systèmes CAC-HH, la microstructure a été caractérisée à E/L égal 0,6, 0,8 et 1,2. Le choix de ces rapports repose sur le protocole mis en place dans cette étude pour le conditionnement des déchets liquide (Chapitre VI). De plus, comme décrit précédemment, il s'avère a priori favorable à la limitation de l'expansion par un effet de dilution.

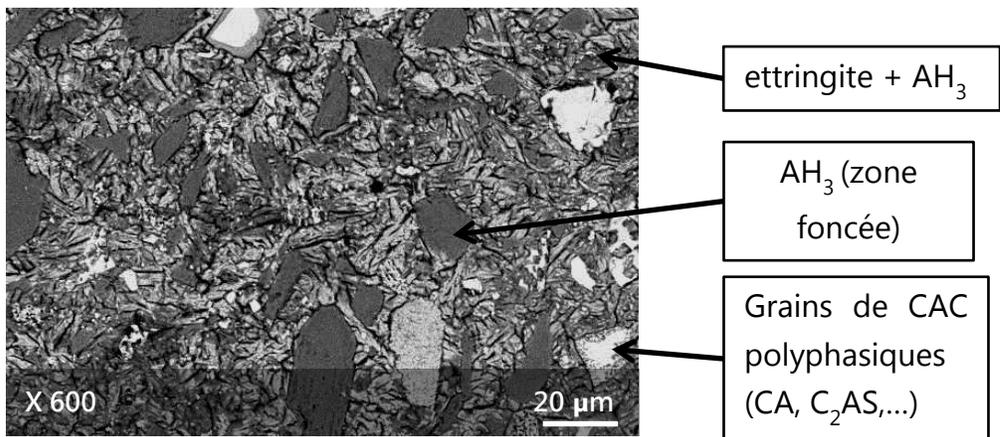
La Figure IV.21 présente l'évolution de la microstructure du mélange stœchiométrique (40HH-60C) en fonction du rapport E/L à 7 jours. Au vu de l'ensemble de ces résultats, il apparaît que l'augmentation du rapport E/L entraîne une augmentation de la porosité (zone en noir sur les clichés MEB). Cette forte porosité dans le système à rapport E/L égal à 1,2 conduit également à des phénomènes de chargement électronique (forte luminosité) au niveau des hydrates en raison de la mauvaise conduction de l'échantillon et malgré sa métallisation. Les observations faites sur la Figure IV.21 montrent que l'augmentation du rapport E/L de 0,6 à 1,2 semble favoriser la réaction des anhydres (CAC et hémihydrate). Dans les trois cas, de l'ettringite intermixée avec l' $AH_3$  semble majoritairement constituer le système. Dans le cas du système sur-stœchiométrique, l'analyse par DRX (Figure IV.22 (c)) montre une influence modeste de l'augmentation du rapport E/L sur l'intensité des pics de diffraction associés à l'ettringite. Dans le cas des systèmes stœchiométriques, on constate que l'augmentation du rapport E/L jusqu'à 1,2 ne modifie pas l'assemblage d'hydrates mais entraîne une diminution de la cristallinité du mélange (baisse des intensités et élargissement des raies de diffraction) (Figure IV.22 (b)). Le système sous-stœchiométrique se caractérise quant à lui par la formation d'ettringite, de monosulfoaluminate et de strätlingite ( $C_2ASH_8$ ), ainsi que la consommation du CAC de manière d'autant plus importante que le rapport E/L augmente (Figure IV.22 (a)).

La formation de la strätlingite peut provenir de différentes réactions (Equation IV.7 et Equation IV.8)

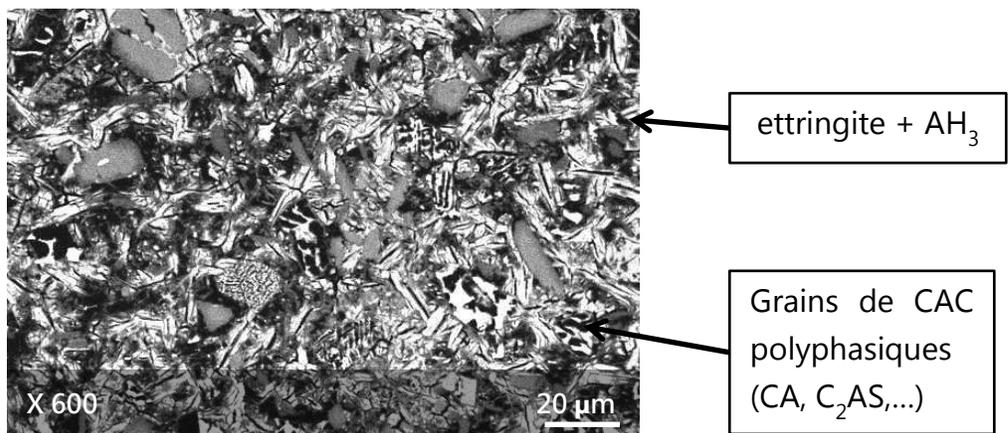




(a) E/L = 0,6



(b) E/L = 0,8



(c) E/L = 1,2

Figure IV.21 : Images MEB du mélange stœchiométrique (40HH-60C) à E/L=0,6 (a), E/L=0,8 (b) et E/L=1,2 (c) après 7 jours d'hydratation.

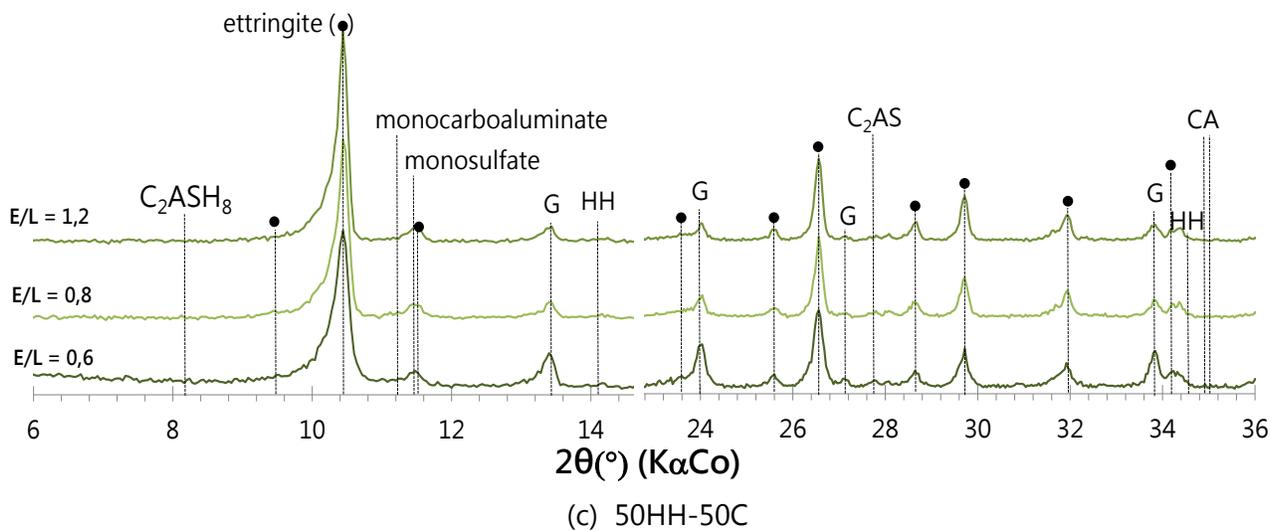
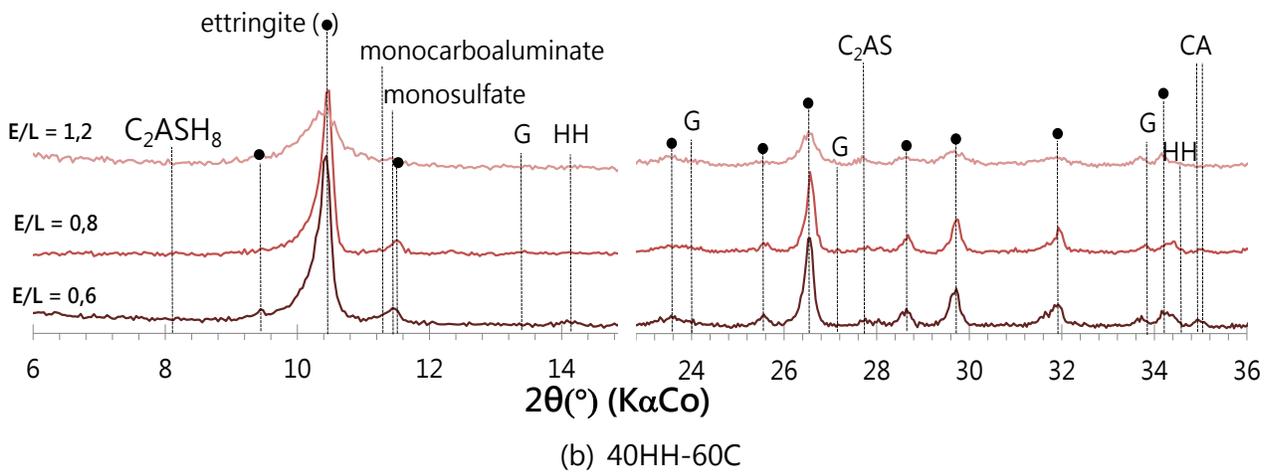
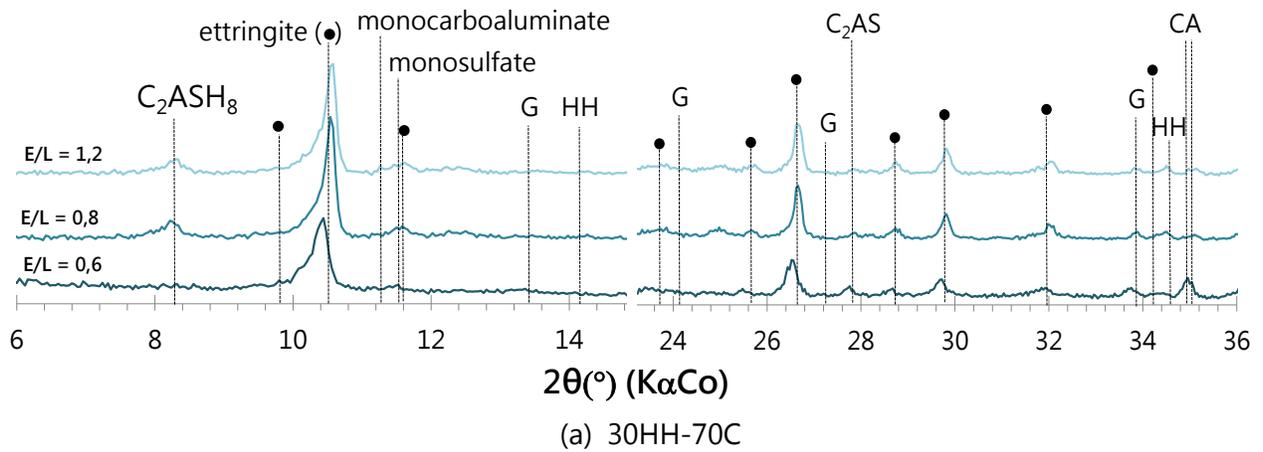
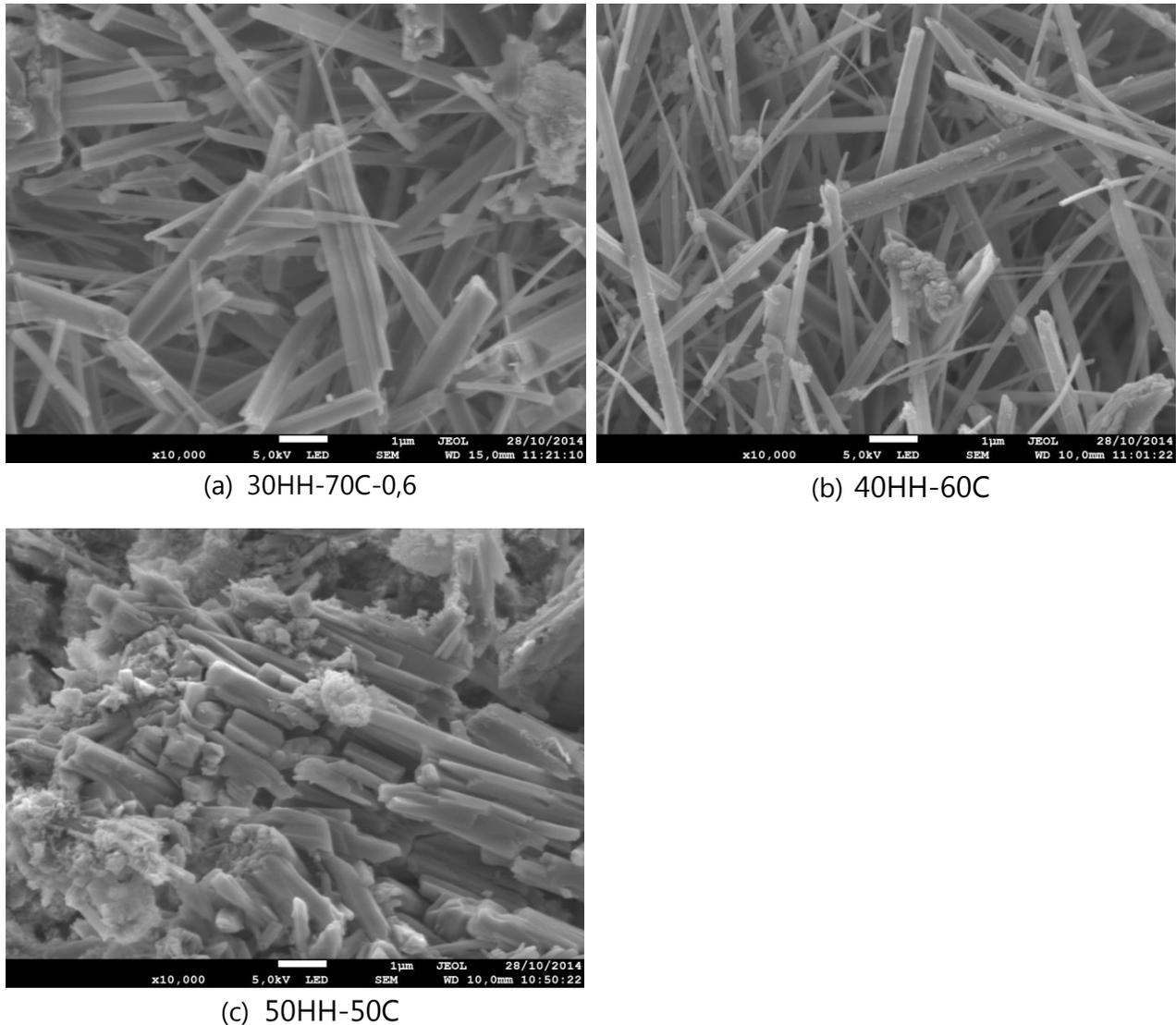


Figure IV.22 : Diagrammes de diffraction des rayons X des systèmes (a) sous-stœchiométrique, (b) stœchiométrique et (c) sur-stœchiométrique à différents E/L après 7 jours en cure saturée à 20°C.

Ces analyses montrent donc une assez faible modification de l'assemblage d'hydrates dans le système sur-stœchiométrique tandis qu'une perte de cristallinité et une formation de produits semble favorisée pour les systèmes stœchiométrique et sous-stœchiométrique par effet de dilution.

Afin d'observer un éventuel impact sur la morphologie des produits formés, des fractures ont été observées au MEB-FEG en mode électrons secondaires et sont présentées en Figure IV.23.

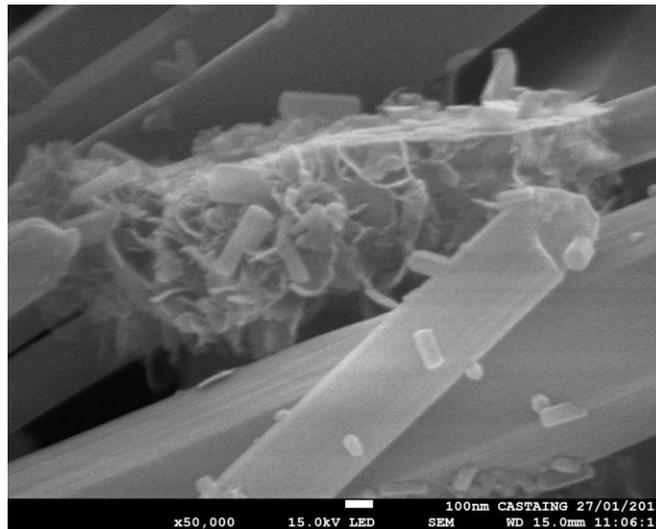


**Figure IV.23 : Morphologie des cristaux d'ettringite pour l'ensemble des systèmes binaires ayant un E/L de 0,6 après 7 jours de cure saturée à 20°C.**

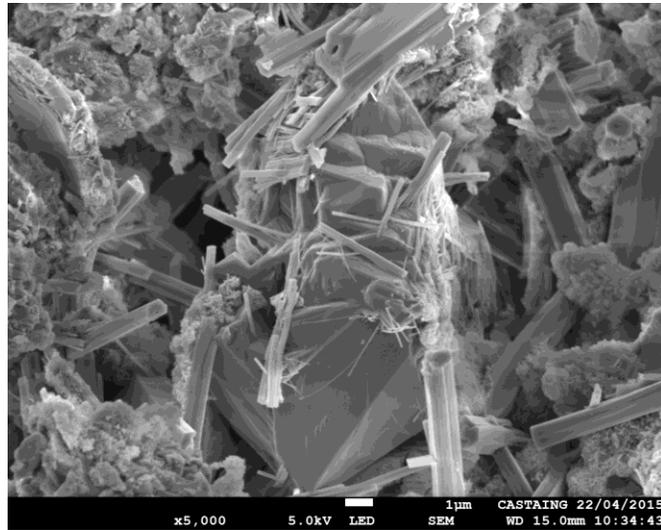
A 7 jours et à E/L égal à 0,6, on retrouve conformément aux études par DRX et ATG-DSC (présentées dans le § III.1.1), le développement d'un système ettringitique. Le système

sous-stœchiométrique semble constitué d'une moins grande quantité d'ettringite que le système stœchiométrique, conformément à la quantification par ATG-DSC (Figure IV.5). Il présente par ailleurs une présence plus réduite d'ettringite sous forme de longues et fines aiguilles par rapport au mélange stœchiométrique. Ces aiguilles se forment dans la matrice et non à la surface de grains anhydres, par précipitation grâce à une sursaturation globale de la solution interstitielle [151].

Dans le cas du mélange sur-stœchiométrique, des structures orientées composées de cristaux trapus de gypse résiduel et d'ettringite apparaissent enrobés de fines structures de produits d'hydratation (formées par de l'ettringite et de l' $AH_3$ ) (Figure IV.23 (c) et Figure IV.24). Ces cristaux enveloppent les grains anhydres et entraînent une croissance radiale de l'ettringite (Figure IV.25). Ces enrobés sont également visibles localement dans une moindre mesure dans le système stœchiométrique. Cette morphologie de précipitation est sans doute une conséquence de la faible teneur en aluminium en solution comparativement aux concentrations en calcium et en sulfates, entraînant ainsi une précipitation accélérée à la surface des grains de CAC (Figure IV.25).

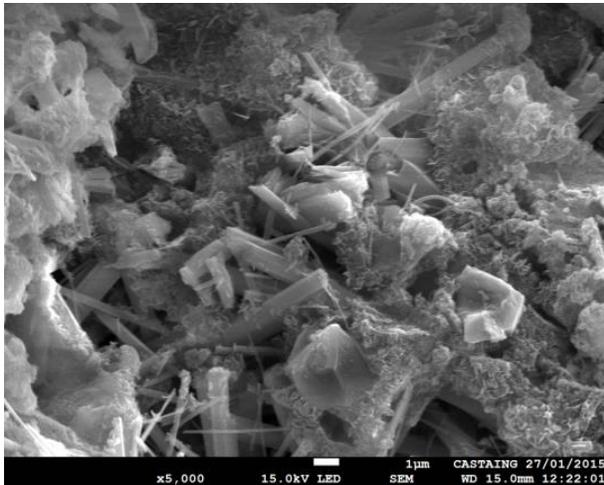


**Figure IV.24 : Paquet composé d' $AH_3$  (sous forme de fines dentelles) et d'ettringite (fines aiguilles) enrobant des cristaux d'ettringite et de gypse résiduel plus trapus.**

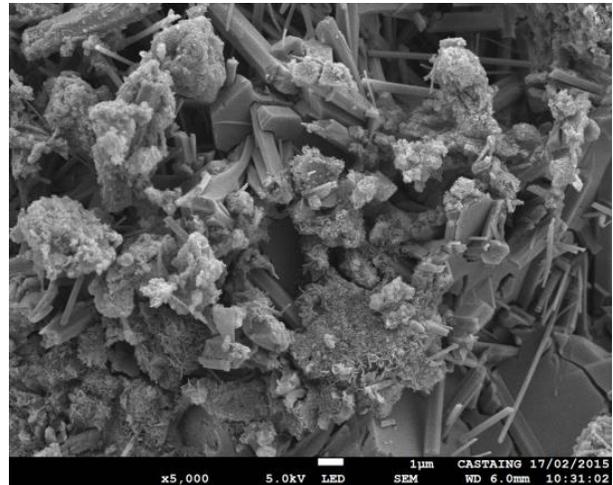


**Figure IV.25 : Croissance de cristaux d'ettringite à la surface d'un grain anhydre dans le cas du mélange sur-stœchiométrique (50HH-50C).**

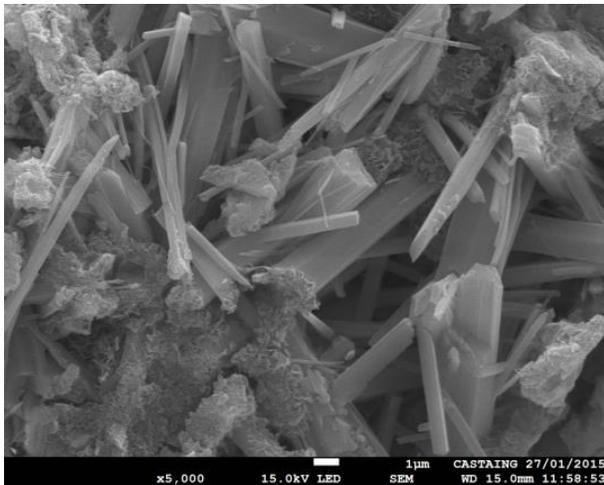
L'augmentation du rapport E/L jusqu'à 1,2 à 7 jours provoque, pour le système sous-stœchiométrique (30HH-70C) une apparente augmentation de la complexité de l'assemblage avec des précipitations plus importantes de produits d'hydratation secondaires ( $\text{AH}_3$  + monosulfoaluminate + ettringite fine) enrobant des cristaux d'ettringite plus larges et des grains d'anhydres (Figure IV.26). Les systèmes stœchiométriques et sur-stœchiométriques semblent présenter une ettringite plus massive (ceci d'autant plus que le grossissement d'observation des mélanges à E/L = 1,2 est à x5 000 contre x10 000 pour les mélanges à E/L = 0,6) sous forme d'aiguilles avec quelques paquets de produits d'hydratation enrobant des grains de ciment anhydre. L'orientation des paquets d'aiguilles semble plus aléatoire dans le cas du système sur-stœchiométrique. La dilution est sans doute responsable d'une sursaturation plus lente de l'ettringite, conduisant dans un premier temps à une plus large croissance des cristaux d'ettringite. Puis, en raison du déficit notamment en aluminium dans la solution interstitielle, des produits plus fins se forment de manière plus localisés au voisinage des anhydres. Entre 7 jours et 28 jours à E/L égal à 1,2, des produits de réaction enrobent les aiguilles dans le système stœchiométrique et plus modérément dans le système sur-stœchiométrique. Pour le système sous-stœchiométrique, peu de différences sont constatées avec l'augmentation de l'âge.



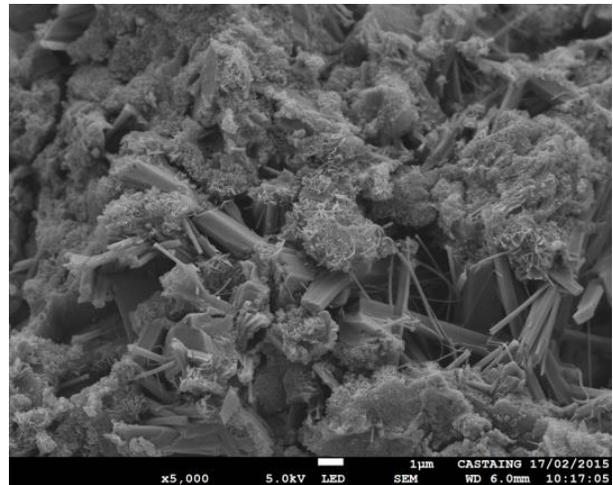
(a) 30HH-70C\_7 jours



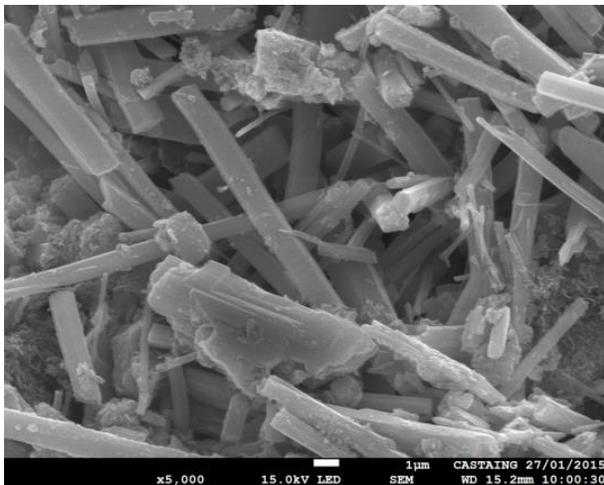
(b) 30HH-70C\_28 jours



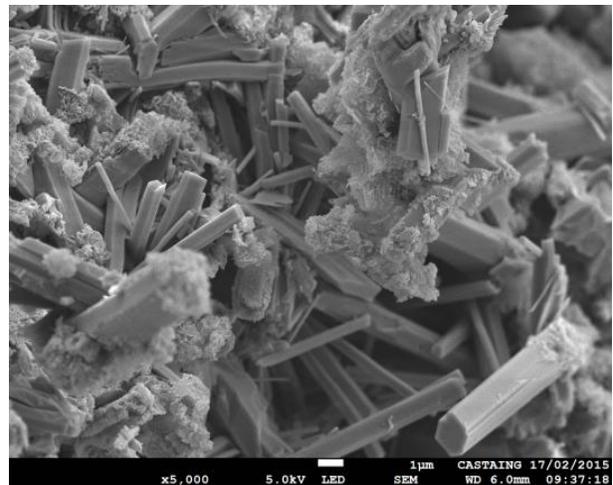
(c) 40HH-60C\_7 jours



(d) 40HH-60C\_28 jours



(e) 50HH-50C\_7 jours



(f) 50HH-50C\_28 jours

**Figure IV.26 : Morphologie des cristaux d'ettringite pour l'ensemble des systèmes binaires à E/L égal à 1,2, après 7 jours et 28 jours de cure saturée à 20°C**

Au vu de ces résultats, il apparaît que l'augmentation du rapport E/L influence sensiblement la morphologie de l'ettringite et la précipitation des produits secondaires dans son environnement. On constate notamment un phénomène de dilution entraînant une précipitation de produits plus fins au voisinage des anhydres en raison d'une sursaturation par rapport à l'ettringite moins généralisée. L'assemblage d'hydrates à jeune âge (7 jours) et ses conséquences sur le réseau poreux sont des points clés pour l'explication des résistances mécaniques et des propriétés d'expansion dans le temps lors de la formation différée d'ettringite.

## IV. Caractéristiques microstructurales de mélanges CAC avec des sulfates de calcium de solubilités différentes (hémihydrate et/ou anhydrite)

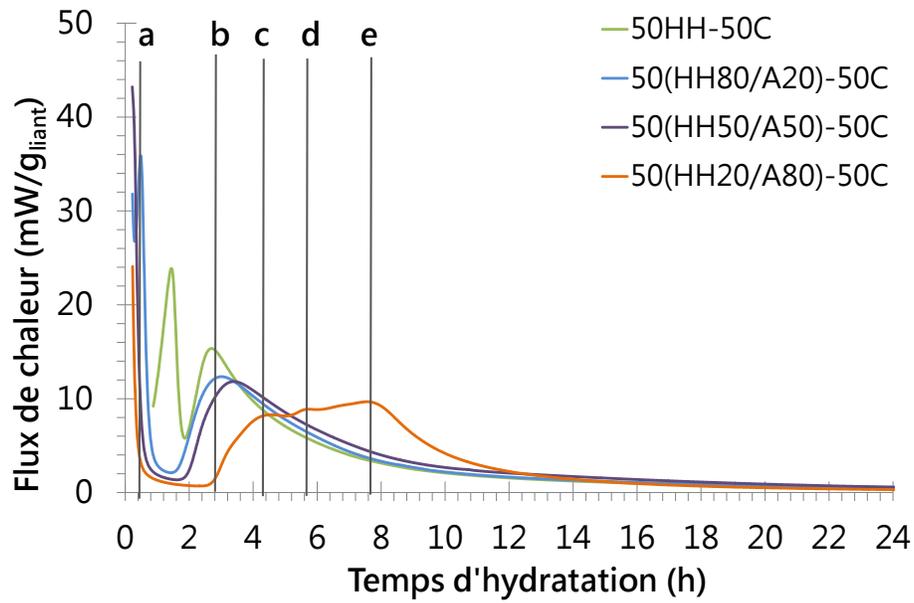
### IV.1 Cinétiques de réactions

Les cinétiques d'hydratation de l'ensemble des systèmes binaires contenant différentes proportions en HH et A ont été réalisées par calorimétrie isotherme (Figure IV.27 (a)). Les analyses DRX couplées aux cinétiques d'hydratation, présentées en Figure IV.28, permettent de suivre et de comprendre à titre d'exemple le processus d'hydratation du système contenant 80% d'anhydrite. Tout d'abord, concernant les cinétiques d'hydratation dont les résultats sont présentés en Figure IV.27, on constate que l'augmentation de la teneur en anhydrite dans le système entraîne trois phénomènes ;

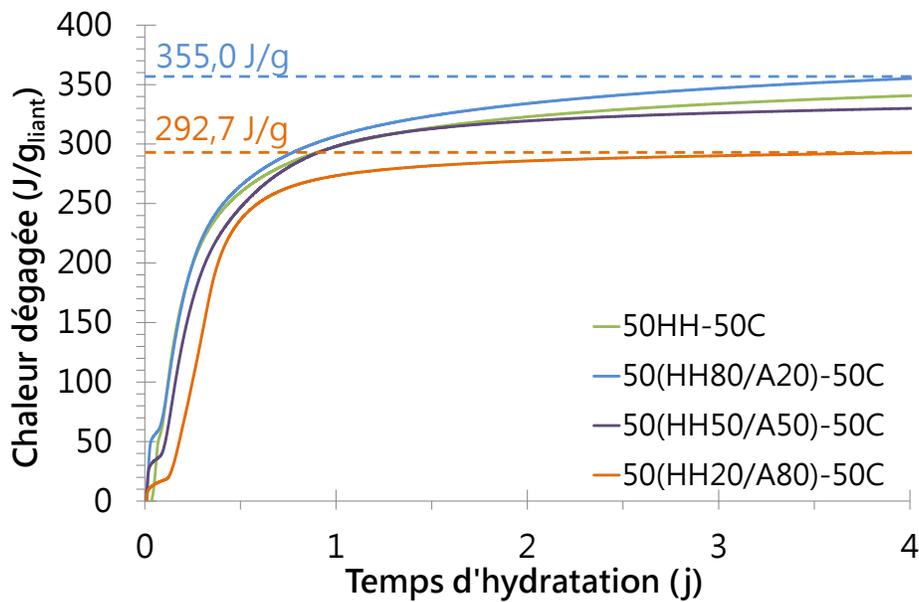
- Un retard dans la cinétique de réaction avec une période d'induction allongée. Il est probable que le pic de chaleur (pic (a)) représentant la transformation de l'hémihydrate en gypse et le début de la précipitation des cristaux d'ettringite soit décalé vers des temps plus importants par rapport au système ne contenant pas d'anhydrite.
- Elargissement de la période correspondant aux principaux pics d'hydratation (pics (b), (c), (d) et (e)), semblant indiquer un étalement dans le temps de la réaction entre la phase CA et les sulfates de calcium. On remarque également une augmentation du taux de dégagement de chaleur lors de la création du second pic d'autant plus faible que la teneur en anhydrite est élevée en raison de la faible sursaturation de l'ettringite.

La chaleur cumulée en fonction du temps pour les différents systèmes sur-stœchiométriques montre sur l'intervalle d'environ 2 h à 4 j, différentes tendances (Figure IV.27 b)). L'ajout d'une faible quantité d'anhydrite (50(HH80/A20)-50C) provoque un dégagement de chaleur plus important jusqu'à 4 jours, par rapport au système sans anhydrite (50HH-50C). L'augmentation de la teneur en anhydrite dans les systèmes sur-stœchiométriques provoque un retard dans l'élévation de température et une réduction des chaleurs dégagées au cours de l'hydratation, sans doute dû à une diminution des produits d'hydratation formés tels que l'ettringite et l'hydroxyde d'aluminium. A noter toutefois que le dégagement de chaleur se prolonge jusqu'à 4 jours, de façon plus ou moins prononcée pour l'ensemble des mélanges, traduisant la poursuite des réactions d'hydratation des différents systèmes.

La Figure IV.28 présente les DRX (modification de la source de rayons X ( $2\theta$ ) ( $K\alpha$ Cu)) réalisés sur l'échantillon contenant la plus forte teneur en anhydrite 50(HH20/A80)-50C durant les 7 premières heures d'hydratation. La transformation de l'hémihydrate en gypse intervient durant les premières minutes d'hydratation (hémihydrate non détecté à 1 h). Suite à la dissolution du gypse et de la phase CA du ciment (Equation IV.1), de l'ettringite se forme après 2 h d'hydratation et sa quantité augmente progressivement au cours du temps, coïncidant ainsi avec la période (b) (Figure IV.27 (a)). Les périodes ayant lieu entre 4h30 et 7h30 environ (périodes (c), (d) et (e)), coïncident avec la consommation du gypse et de la phase CA. On constate également une consommation partielle de l'anhydrite. Aucune phase secondaire n'est détectée durant les 7 premières heures d'hydratation. A noter que l'élévation du signal DRX entre  $6^\circ$  et  $10^\circ$  en  $2\theta$  est uniquement due au mode de préparation et plus particulièrement de protection de l'échantillon contre le phénomène de dessiccation durant sa caractérisation.

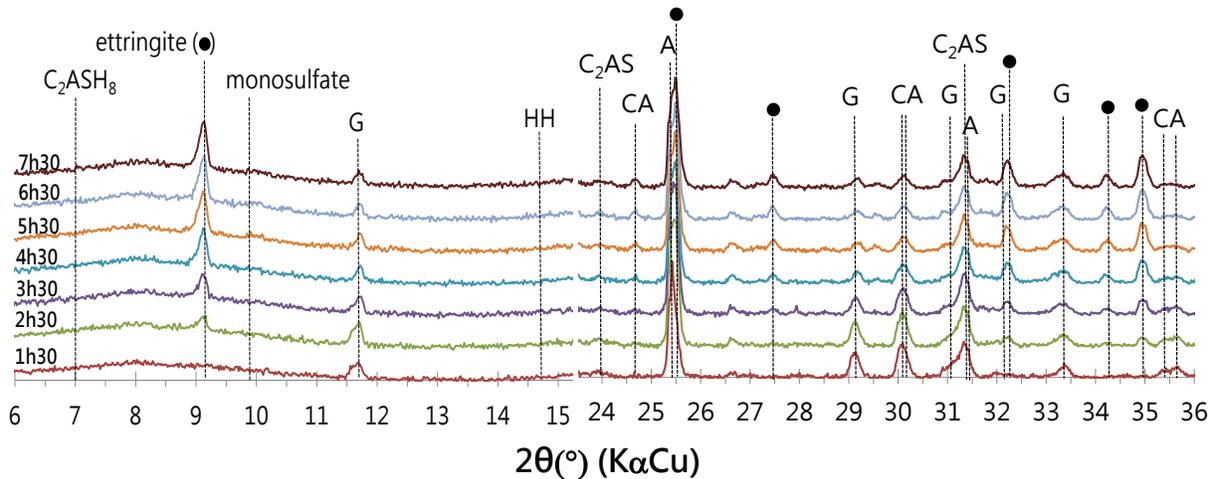


(a)



(b)

Figure IV.27 : Evolution du flux de chaleur (a) et de la chaleur cumulée (b) du système sur-stœchiométrique contenant différentes natures de sulfate de calcium à 20°C



**Figure IV.28 : Diagrammes de diffraction des rayons X du système 50(HH20/A80)-50C durant les 8 premières heures d'hydratation.**

## IV.2 Assemblage des hydrates à 7 jours

Des analyses DRX et ATG-DSC ont été réalisées afin de suivre l'évolution des produits d'hydratation à 7 jours. Dans un premier temps, l'ensemble des analyses montre que l'hydrate principalement formé au cours de l'hydratation des différents systèmes est l'ettringite (Figure IV.29 et Figure IV.30). A jeune âge (7 jours), il semble que la source de sulfate permettant la formation des phases ettringite et  $AH_3$  provienne majoritairement de l'hémihydrate. En effet, les résultats DRX (Figure IV.29) montrent la présence d'une grande quantité d'anhydrite résiduelle dans l'ensemble des systèmes contenant cette source de sulfate (50(HH80/A20)-50C, 50(HH50/A50)-50C et 50(HH20/A80)-50C). De même, on constate que la quantité d'anhydrite résiduelle du CAC augmente avec la quantité d'anhydrite dans le mélange (Figure IV.29). Cette observation indique que l'augmentation de la concentration en anhydrite entraîne un retard dans les cinétiques d'hydratation des mélanges, mais également que la réaction d'hydratation des différents mélanges n'est pas complète (en adéquation avec les résultats de § IV.1).

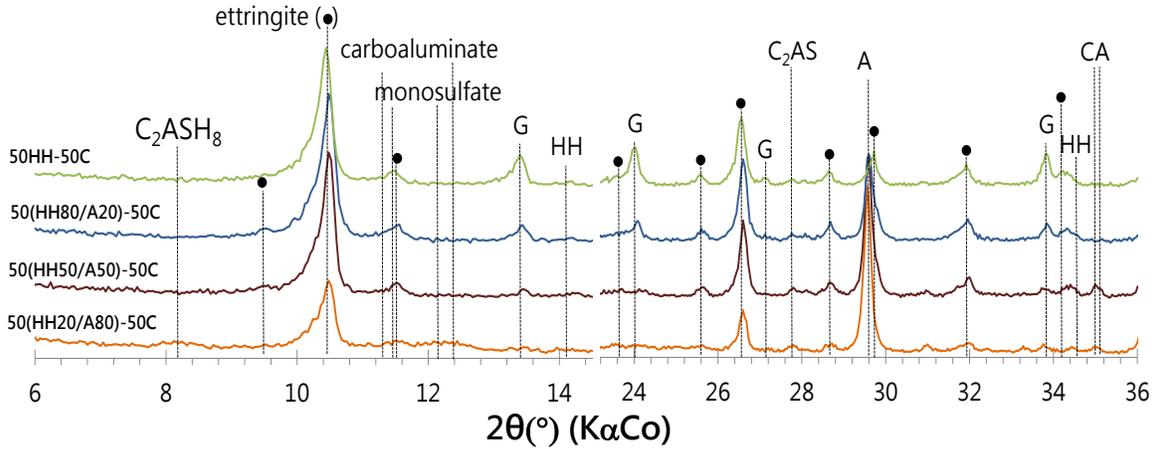
La formation d'hydrates secondaires tels que la strätlingite ( $C_2ASH_8$ ), différentes formes de monosulfates de calcium et de carboaluminates de calcium est observée, notamment dans le système 50(HH20/A80)-50C. La faible quantité d'hémicarboaluminate, dont le pic de diffraction caractéristique est à  $11,4^\circ$  peut avoir été formée à partir de la calcite présente initialement dans l'hémihydrate. Il peut également avoir été formé par carbonatation des échantillons lors de leurs préparations avant les analyses. Comme indiqué précédemment, différentes formes de monosulfoaluminates de calcium et de

carboaluminates de calcium ont été détectées par DRX (Figure IV.29) dans le cas des systèmes contenant une forte teneur en anhydrite (50(HH20/A80)-50C). Le Tableau IV.4 liste les différentes phases détectées, leurs formules ainsi que leurs principaux pics de diffraction.

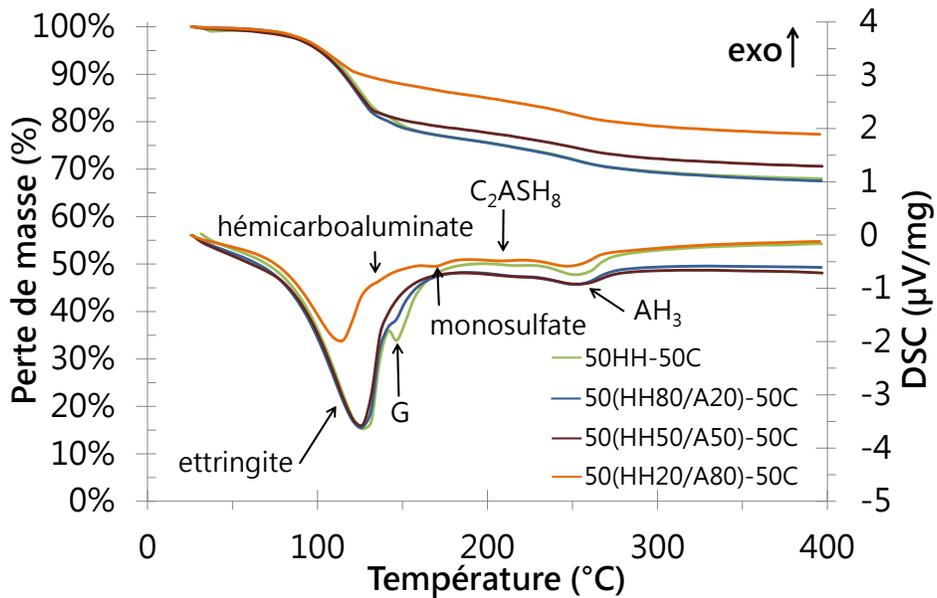
Phases	Formules	Pic de diffraction 2θ(°)	Références
Monosulfoaluminate de calcium	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> .12H <sub>2</sub> O monosulfate	11,5	
	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> SO <sub>3</sub> .11H <sub>2</sub> O monosulfite	12,1	[152]
Carboaluminate de calcium	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> .12H <sub>2</sub> O hémicarboaluminate	11,4	
	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> (OH).11,5H <sub>2</sub> O	12,5	[153]

**Tableau IV.4 : Recensement des différentes phases monosulfates et carboaluminates détectées par DRX sur l'échantillon 50(HH20/A80)-50C à 7 jours.**

Dans le cas des systèmes fortement concentrés en anhydrite (50(HH20/A80)-50C), la présence de monosulfate a été confirmée à l'aide des analyses ATG présentées en Figure IV.30. Pour ce même mélange, un décalage des températures de décomposition de l'ettringite a été observé (Figure IV.30). Ce décalage peut-être dû à la formation de cristaux d'ettringite de morphologie différente à ceux formés lors de la réaction entre le CAC et l'hémihydrate. Enfin, les différentes analyses ont révélé que la diminution de la quantité d'anhydrite dans les systèmes entraîne la présence de gypse résiduel, confirmant ainsi que la présence de cette source de sulfate de calcium est essentiellement due à la transformation de l'hémihydrate initialement présent dans le liant.



**Figure IV.29 : Diagrammes DRX des différents systèmes sur-stœchiométriques avec mélanges de sulfate de calcium à 7 jours.**



**Figure IV.30 : Analyses ATG-DSC à 7 jours des différents systèmes sur-stœchiométriques. La notation G désigne le gypse.**

La Figure IV.31 présente les résultats de quantification de la teneur en ettringite et  $AH_3$  dans les différents systèmes à 7 jours d'hydratation. Une étape de déconvolution a été nécessaire dans le cas des systèmes fortement concentrés en hémihydrate (50HH-50C et 50(HH80/A20)-50C) afin de séparer les pics de chaleur caractéristiques de l'ettringite (100 – 150°C) et du gypse (140 – 160°C).

L'ajout d'anhydrite aux mélanges, jusqu'à 50% (proportion massique d'anhydrite par rapport à l'hémihydrate) influe peu sur la quantité d'ettringite formé à 7 jours. Cela laisse penser à une possible amélioration de l'hydratation liée à l'augmentation de la surface de nucléation par ajout de matériau non réactif (anhydrite) ou une possible réactivité plus élevée de l'anhydrite en présence d'hémihydrate en quantité suffisante (interaction entre les deux sources de sulfate à jeune âge). Cette dernière suggestion semble être confirmée par les fractures, observées à l'aide d'un MEB-FEG<sup>(16)</sup> et présentant un système ettringitique très différent de celui contenant 100% d'hémihydrate (Figure IV.32 (a)), Figure IV.32 (b)) et Figure IV.32 (c)).

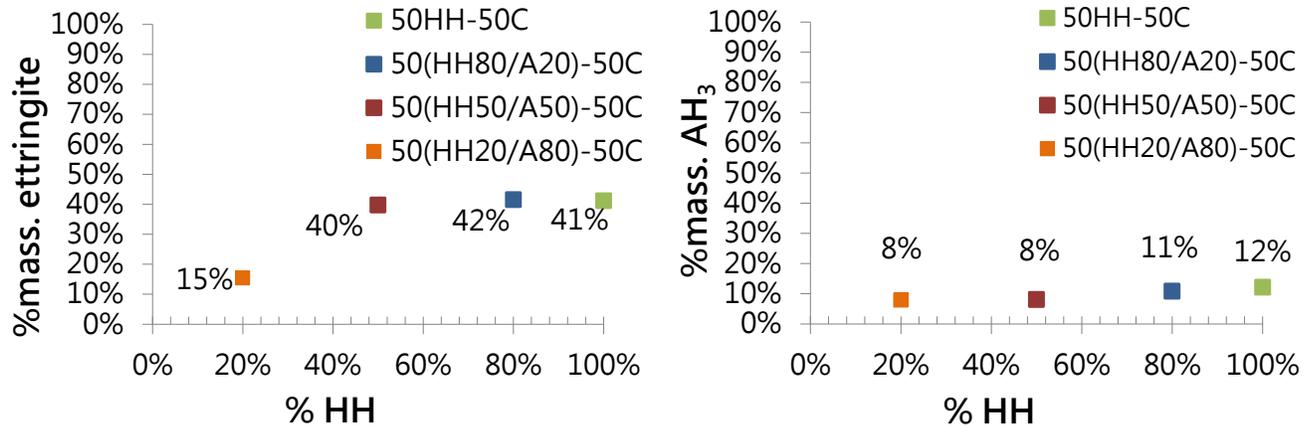
Lorsque la teneur en anhydrite dans le système est maximale (80%A), la quantité d'ettringite chute à 15% (contre 40-42% pour les autres systèmes), confirmant que la réaction entre la phase CA et les sulfates de calcium n'est pas complète à 7 jours. De même, la similitude entre les morphologies des cristaux d'ettringite observées sur le mélange riche en anhydrite (Figure IV.32 (d)) et le mélange riche en hémihydrate (Figure IV.32 (a)) semble confirmer que l'hydratation du mélange riche en anhydrite est uniquement liée à la réactivité de l'hémihydrate.

La teneur en hydroxyde d'aluminium ( $AH_3$ ) est du même ordre de grandeur. Elle est légèrement plus élevée pour les mélanges contenant une proportion en hémihydrate supérieure à 50%. Pour ces systèmes, le rapport entre la teneur en ettringite et la teneur en  $AH_3$  est voisin de celui obtenu dans le cas des systèmes étudiés précédents contenant 100% d'hémihydrate (Figure IV.5). Dans le système 50(HH20/A20)-50C, l' $AH_3$  est formé à partir des réactions produisant l'ettringite (Equation IV.1), mais également à partir de celles entraînant la formation de phases secondaires telles que la strätlingite (Equation IV.7 et Equation IV.8) et le monosulfoaluminate de calcium (Equation I.5). Ces réactions d'hydratation secondaires compensent la perte d' $AH_3$  liée à la diminution de la réactivité du CA avec les sulfates de calcium.

Dans le cas du mélange 50(HH50/A50)-50C, le rapport entre la teneur en ettringite et la teneur en  $AH_3$  n'est également pas respectée. L'absence de phases secondaires laisse supposer que cet hydrate n'a pas été consommé. Par conséquent, sa microstructure spécifique (amorphe ou encore micro-cristalline) associée à de possibles erreurs de mesure (incertitude de mesure), laisse penser que la totalité de l'hydroxyde d'aluminium n'a pas été détectée.

---

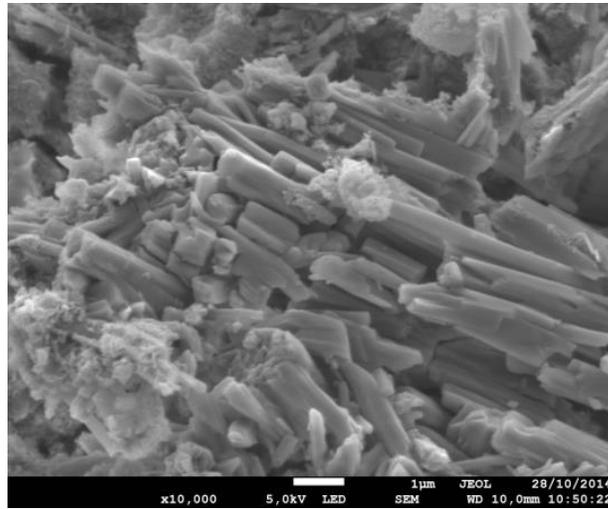
<sup>(16)</sup> MEB-FEG : MEB à émission de champ (Chapitre II § IV.4).



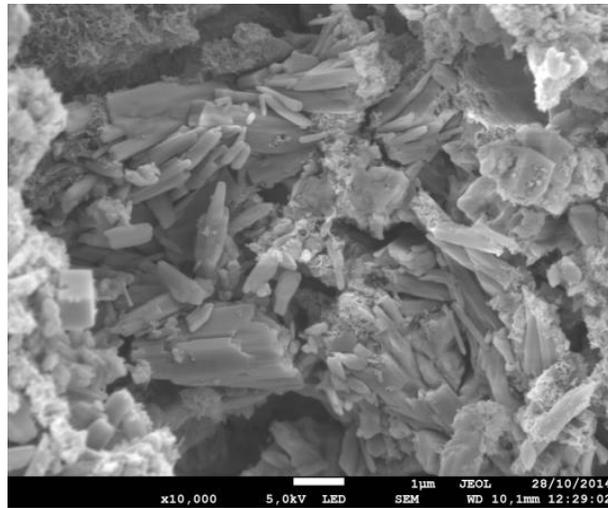
**Figure IV.31 : Quantification de la teneur en ettringite et AH<sub>3</sub> à 7 jours des différents systèmes sur-stœchiométriques réalisée à partir des analyses ATG-DSC.**

Malgré la faible influence de la nature des sulfates de calcium sur la teneur en ettringite, dans les systèmes contenant jusqu'à 50% d'anhydrite, les observations MEB réalisées sur fracture révèlent cependant que le remplacement de l'hémihydrate par l'anhydrite entraîne une modification de la morphologie des cristaux d'ettringite (Figure IV.32). En effet, comme observé précédemment, le mélange contenant 100% d'hémihydrate possède une structure orientée, composée de cristaux trapus de gypse résiduel et d'ettringite. Ces cristaux croient à la surface des grains de ciment anhydres (Figure IV.32 (a)). Lorsque l'hémihydrate est remplacé par de l'anhydrite, un affinement de la structure ettringitique enrobée dans des produits d'hydratation secondaires tels que de l'hydroxyde d'aluminium est observé (Figure IV.24).

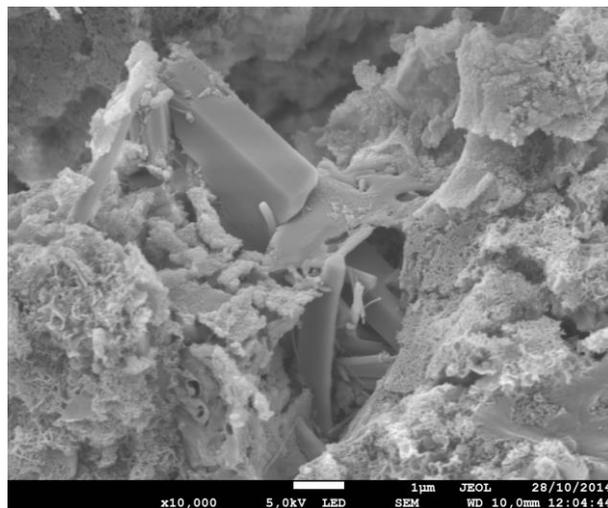
Quand l'anhydrite est majoritaire dans le mélange, une nouvelle modification de la morphologie des hydrates formés est observée. Ainsi, une croissance radiale des cristaux d'ettringite plus large est à nouveau observée (Figure IV.32 (d)).



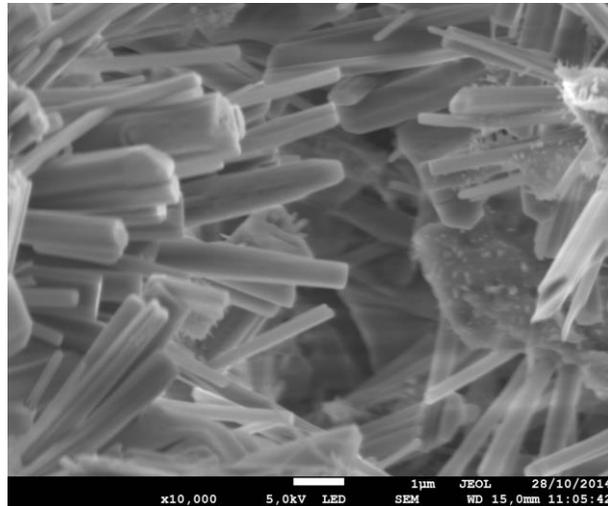
(a) 50HH-50C



(b) 50(HH80/A20)-50C



(c) 50(HH50/A50)-50C



(d) 50(HH20/A80)-50C

**Figure IV.32 : Morphologie des cristaux d'ettringite formés à 7 jours pour les différents systèmes sur-stœchiométriques à  $E/L = 0,6$  (cure saturée à  $20^{\circ}\text{C}$ ).**

## V. Etude de la stabilité de l'ettringite dans les systèmes contenant différentes natures de sulfate à moyen et long terme

Tout comme dans la partie III, une étude microstructurale a été réalisée afin de caractériser la stabilité des systèmes contenant différentes natures de sulfate de calcium à long terme.

La Figure IV.33 présente les diagrammes de DRX des différents mélanges à 28 jours (moyen terme) et 91 jours (long terme). Pour l'ensemble des échéances (28 et 91 jours), l'ettringite apparaît comme le principal produit formé au cours de l'hydratation des mélanges. De même, ces résultats révèlent la présence d'anhydres résiduels du ciment, mais également de l'anhydrite et du gypse à moyen et long terme.

Ces premières observations sont en adéquation avec les analyses ATG-DSC réalisées aux mêmes échéances et présentés en Figure IV.34. En effet, les analyses thermiques confirment la présence de gypse résiduel uniquement dans le cas du mélange contenant 100% d'hémihydrate. De même, ces résultats révèlent la présence de phases secondaires issus de la déstabilisation de l'ettringite (strätlingite, monosulfates et des carboaluminates) à 28 et 91 jours dans le cas des systèmes contenant une faible proportion en hémihydrate ( $\text{HH}/(\text{HH}+\text{A}) < 50\%$ ).

Une non-adéquation entre les résultats DRX et thermiques (ATG-DSC) est observée dans le cas du mélange contenant autant d'hémihydrate que d'anhydrite (50(HH50/A50)-50C) à moyen terme (28 jours) (Figure IV.33 (a) et Figure IV.34 (a)). En effet, les analyses DRX révèlent la présence d'ettringite à cette échéance, non confirmé par les analyses ATG-DSC, s'en doute due à une décomposition de l'ettringite par carbonatation lors de la préparation de l'échantillon avant sa caractérisation.

La quantification des principaux hydrates (ettringite et hydroxyde d'aluminium) par ATG-DSC, révèle qu'à moyen terme (28 jours), la teneur en ettringite est la plus importante dans les systèmes contenant une forte proportion en hémihydrate ( $HH/(HH+A) \geq 80\%$ ) (Figure IV.35 (a)). A plus long terme (91 jours), une stabilisation de la teneur en ettringite est observée, notamment dans le cas du système contenant 100% d'hémihydrate (Figure IV.35 (b)). A l'inverse, une augmentation de la teneur en ettringite est constatée pour le mélange contenant une faible proportion en hémihydrate (50(HH20/A80)-50C).

En comparaison des résultats obtenus à 7 jours (Figure IV.31 (a)), il apparaît une diminution de la teneur en ettringite d'environ 5 à 10%, en valeur absolue, jusqu'à des proportions en hémihydrate égale à 50% ( $HH/(HH+A) \geq 50\%$ ). En revanche, lorsque l'anhydrite est majoritaire dans ces systèmes ( $HH/(HH+A) < 50\%$ ), une inversion de cette tendance est observée. En effet, le suivi réalisé sur le mélange 50(HH20/A80)-50C, révèle une augmentation de près de 7% en valeur absolue d'ettringite entre 7 et 91 jours (de 15% à 22%). Pour rappel, dans le cas de ces systèmes à forte proportion en anhydrite, l'ettringite est formé à partir de la transformation de l'anhydrite en gypse (voir § IV.2). Cette transformation lente de l'anhydrite en gypse, notamment confirmée par la présence d'une forte teneur en anhydrite résiduelle détectée par DRX jusqu'à 91 jours (Figure IV.33 (b)), explique la présence de phases secondaires et de la faible quantité d'ettringite déterminée à cette échéance.

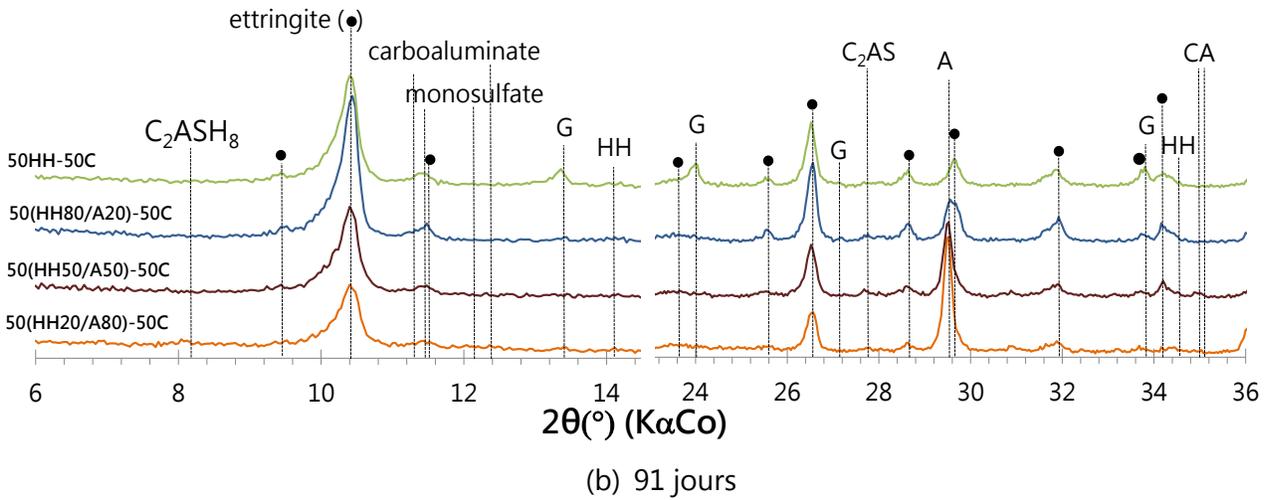
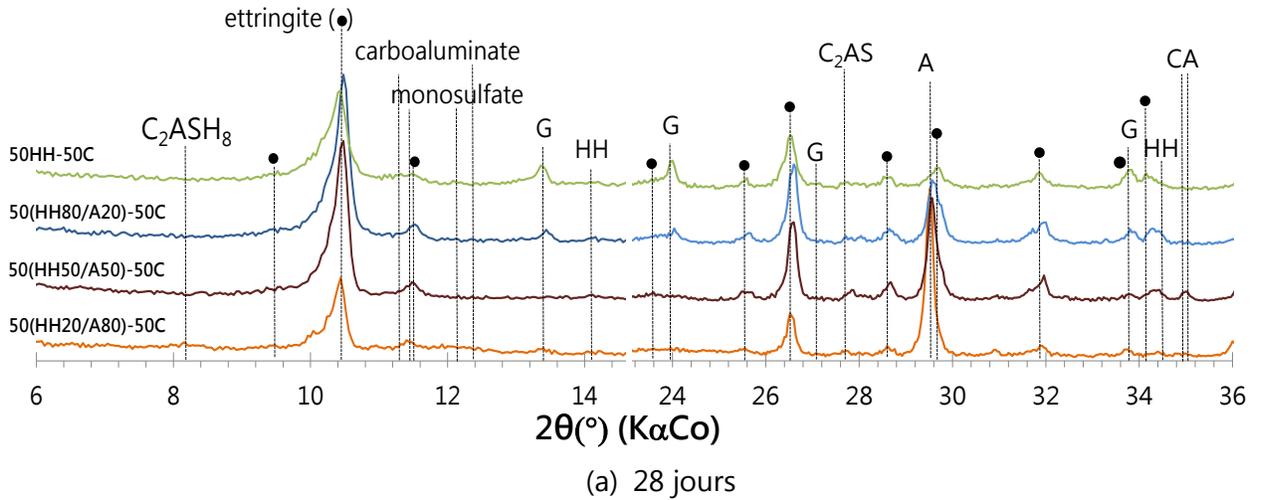


Figure IV.33 : Diagrammes de diffraction des rayons X des systèmes binaires contenant différentes natures de sulfates (a) 28 jours et (b) 91 jours d'hydratation en condition saturée à 20°C.

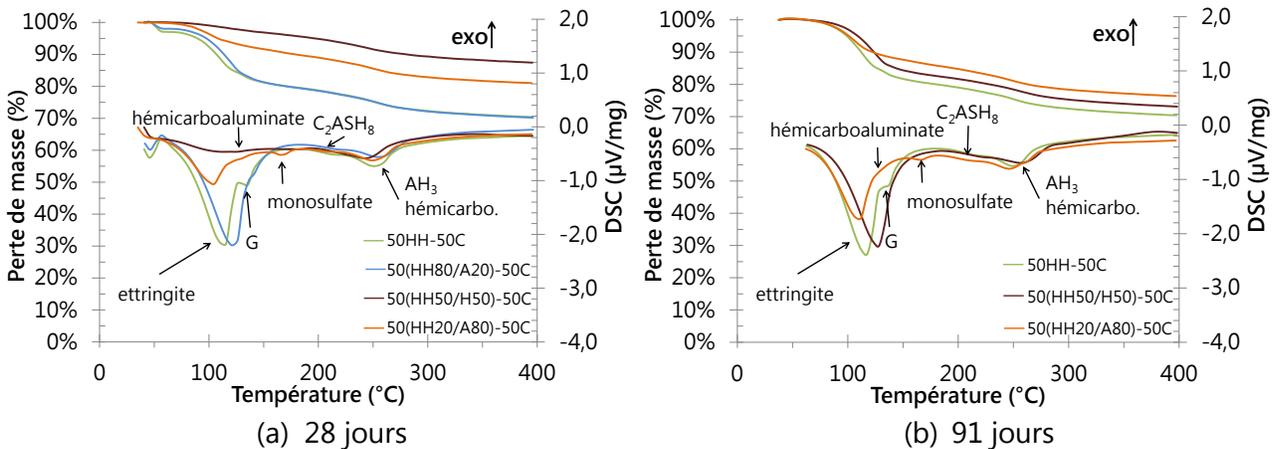
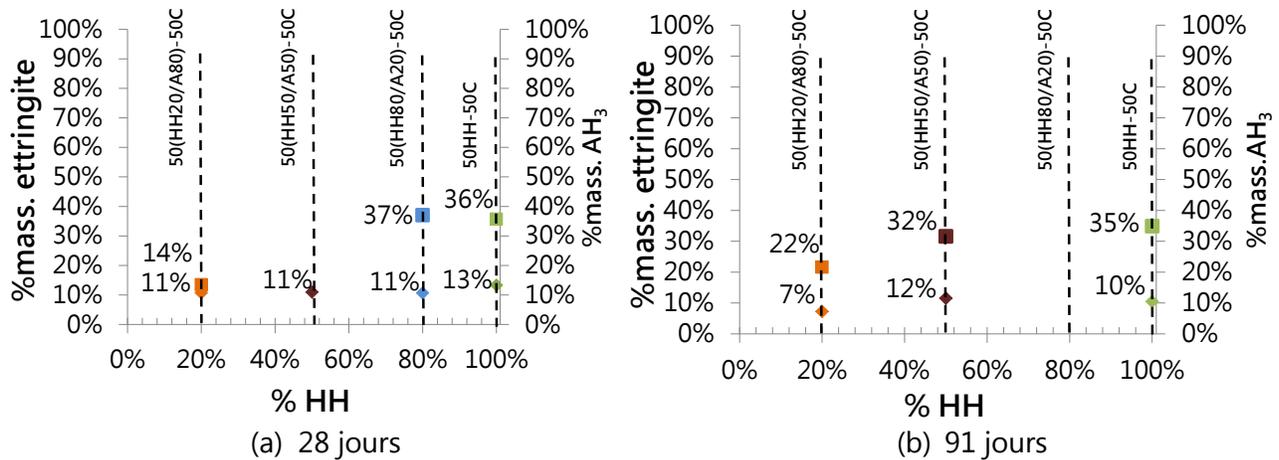


Figure IV.34 : Analyses ATG-DSC des systèmes binaires contenant différentes proportions en HH et A à (a) 28 jours et (b) 91 jours.



**Figure IV.35 : Quantification de la teneur en ettringite et  $AH_3$  pour les différents analysés par ATG-DSC à 28 jours (a) et 91 jours (b). Absence de résultats pour le système 50(HH80/A20)-50C à 91 jours.**

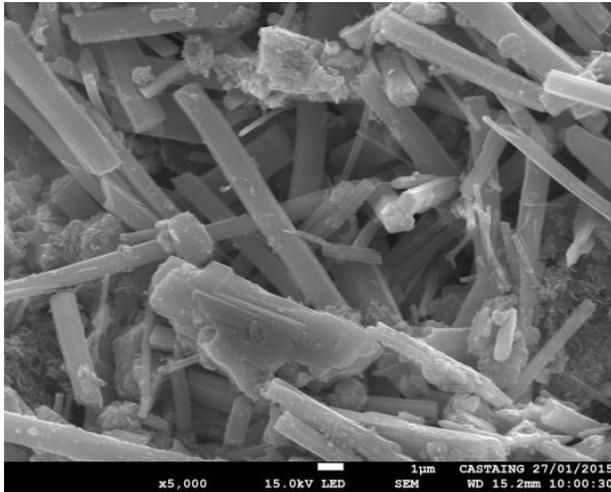
L'effet de l'augmentation de la teneur en eau sur la morphologie des hydrates a été étudié dans ces systèmes à l'aide d'observation au MEB-FEG en mode électron secondaire (Figure IV.36).

L'augmentation du rapport E/L jusqu'à 1,2 à 7 jours provoque, pour les systèmes contenant 100% et 80% d'hémihydrate, une apparente augmentation des précipités secondaires ainsi qu'une ettringite de morphologie plus massive et plus désorientée, semblant indiquer une précipitation dans la solution (Figure IV.36 (a) et (c)).

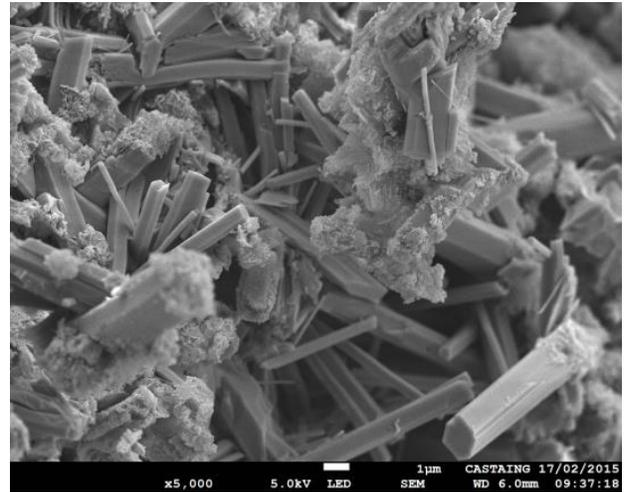
Dans le cas du mélange contenant 50% d'hémihydrate (Figure IV.36 (e)), on constate que l'augmentation du rapport E/L conduit à une précipitation d'ettringite plus massive (ceci est d'autant plus marquée que le grossissement d'observation à  $E/L=0,6$  est  $\times 10\,000$  contre  $\times 5\,000$  à  $E/L=1,2$ ). Pour le système contenant 20% d'hémihydrate, présenté à la Figure IV.36 (g), on observe une forte présence en précipités secondaires (monosulfoaluminates + carboaluminates +  $AH_3$  + ettringite fine) confirmant ainsi les observations réalisées précédemment par DRX (Figure IV.29) et ATG-DSC (Figure IV.30).

Par la suite, les observations réalisées à 28 jours montrent un affinement important de la structure de l'ettringite (mal distingué) pour les mélanges contenant 80% d'hémihydrate (Figure IV.36 (d)). Dans les mélanges contenant 100% et 20% d'hémihydrate on constate peu de précipités secondaires (Figure IV.36 (b) et (h)). De même, une augmentation de la taille des cristaux d'ettringite et une désorientation de leur croissance est observée pour le système contenant 20% d'hémihydrate (Figure IV.36 (h)).

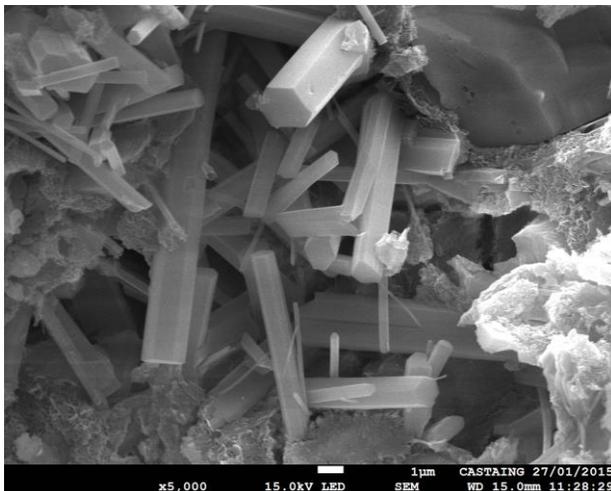
En revanche, le système contenant 50% d'hémihydrate montre la double structure ettringite/précipités fins avec une croissance radiale de l'ettringite (Figure IV.36 (f)).



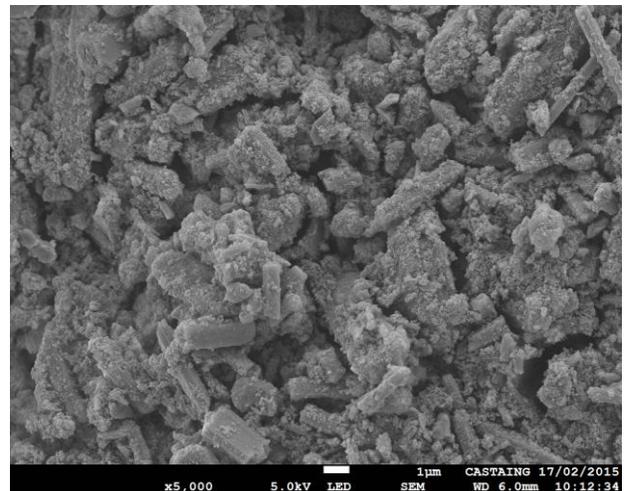
(a) 50HH-50C\_7 jours



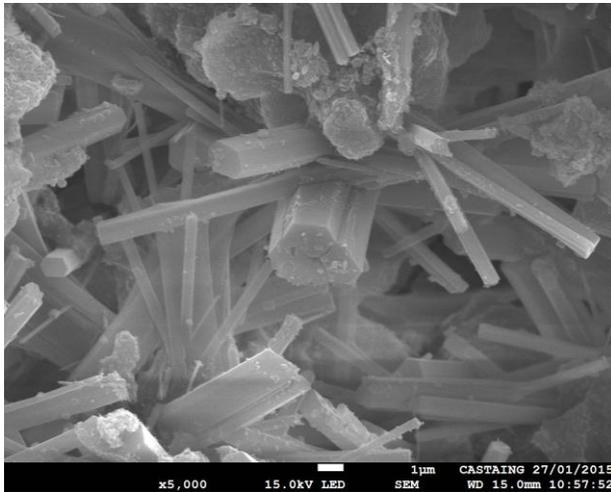
(b) 50HH-50C\_28 jours



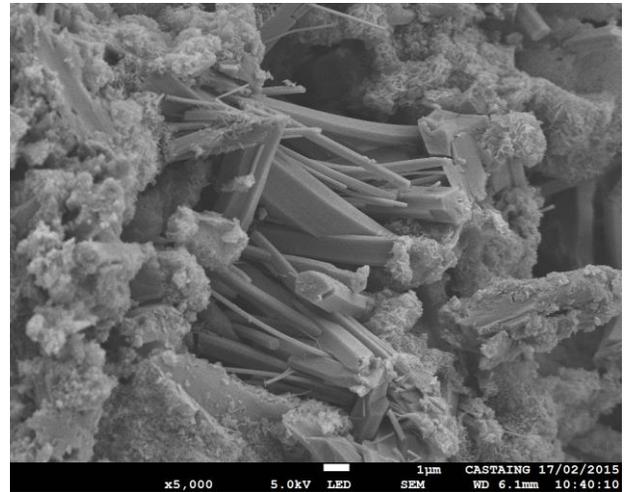
(c) 50(HH80/A20)-50C\_7 jours



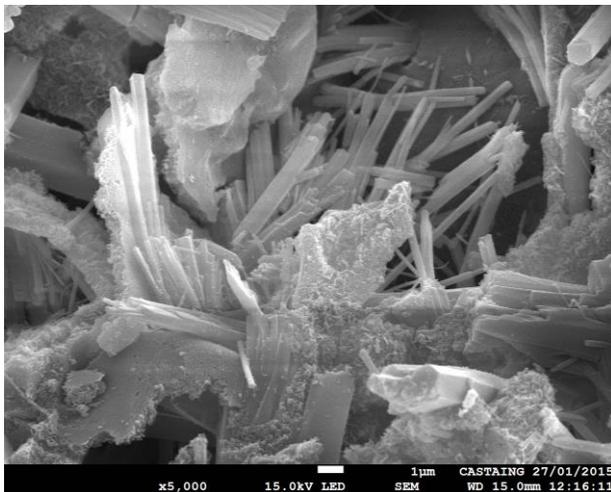
(d) 50(HH80/A20)-50C\_28 jours



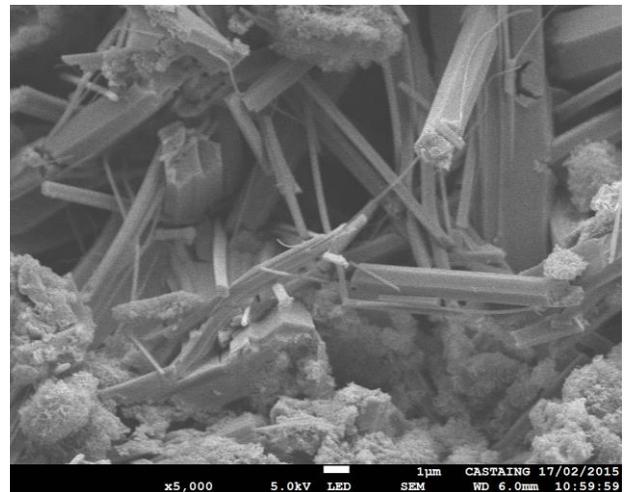
(e) 50(HH50/A50)-50C\_7 jours



(f) 50(HH50/A50)-50C\_28 jours



(g) 50(HH20/A80)-50C\_7 jours



(h) 50(HH20/A80)-50C\_28 jours

**Figure IV.36 : Morphologie des cristaux d'ettringite pour l'ensemble des systèmes sur-stœchiométriques avec mélange de sulfate à E/L égal à 1,2, après 7 jours et 28 jours sous eau.**

L'augmentation du taux de remplacement de l'hémihydrate par l'anhydrite influence la morphologie des cristaux d'ettringite et la précipitation des produits secondaires. D'après les travaux d'Evju [151], il apparaît que les systèmes composés exclusivement d'hémihydrate entraînent la formation de fins cristaux d'ettringite croissant à la surface des grains anhydres. En revanche, les systèmes contenant uniquement de l'anhydrite conduisent à la formation d'une ettringite massive et précipitant dans la solution et non plus sur les grains anhydres.

Les observations réalisées sur fracture par MEB confirment la précipitation de l'ettringite à la surface des grains anhydres dans le cas du mélange contenant 100% d'hémihydrate.

En revanche, contrairement à la bibliographie, l'ettringite précipitée est relativement massive. Par la suite, nous avons constaté que l'ajout d'anhydrite, jusqu'à un taux de 50% en masse ( $HH/(HH+A) = 50\%$ ), modifie sensiblement la morphologie des cristaux d'ettringite. Au-delà de ce taux, lorsque la teneur en anhydrite est majoritaire ( $HH/(HH+A) < 50\%$ ), on observe une morphologie relativement similaire au système contenant 100% d'hémihydrate, indiquant que l'ettringite est majoritairement formée à partir de la réaction entre le CAC et l'hémihydrate.

Enfin, il apparaît que l'augmentation du rapport E/L influence également la morphologie des hydrates formés. De façon générale, l'ettringite est plus massive (cristaux plus gros) et croît de manière plus désorientée à l'intérieur de la solution, à l'exception du système fortement chargé en anhydrite (croissance à la surface des grains d'anhydres).

## VI. Conclusion

Tout au long de ce chapitre, nous avons vu que les mélanges développés à base de CAC et d'une source de sulfate de calcium (hémihydrate et/ou anhydrite) permet la formation d'un liant ettringitique. Les premières études ont montré que la variation de la teneur en sulfate de calcium (hémihydrate) par rapport à la phase majoritaire du CAC (phase CA) contrôle le pH des solutions porales, mais également les cinétiques de réaction des mélanges et la teneur en ettringite formée au cours de l'hydratation. Ainsi un optimum est observé dans le cas du système stœchiométrique à E/L égal 0,6. L'étude des solutions porales a toutefois révélée que l'enrichissement en sulfate de calcium entraînait une diminution du pH des solutions. Ainsi le mélange en condition sur-stœchiométrique possède un pH de solution porale équivalent à 10,5 à 7 jours d'hydratation.

Par la suite, des travaux menés à un E/L plus élevé ( $E/L = 1,2$ ) ont révélé une augmentation de la porosité des mélanges, mais également une modification de la morphologie des cristaux d'ettringite. Ainsi il apparaît que l'augmentation du rapport E/L conduit à la précipitation d'une ettringite plus massive et plus désorientée, notamment dans le cas des systèmes stœchiométrique et sur-stœchiométrique.

Au regard de ces premières conclusion, il apparaît que les systèmes ettringitiques développés possèdent les propriétés bas-pH et de forte consommation d'eau (jusqu'à un E/L égal à 1,2) initialement recherchées. Il reste toutefois des problèmes potentiels tels qu'un fort dégagement de chaleur au cours des premiers jours d'hydratation et un abaissement des résistances mécaniques à long terme, probablement associées aux

phénomènes d'expansion couramment rencontrés dans ces systèmes ettringitiques. Afin de résoudre ces problèmes plusieurs solutions ont été envisagées :

- Ajout d'anhydrite par remplacement de l'hémihydrate dans le mélange sur-stœchiométrique ;

L'emploi d'un sulfate de calcium moins soluble (anhydrite) permet une libération progressive des sulfates dans la solution, conduisant ainsi à une modification des cinétiques de formation de l'ettringite mais également de sa morphologie. Les travaux réalisés par Evju [46], [52] ont montré qu'une morphologie différente permettait de limiter les propriétés expansives de ces systèmes ettringitiques.

Les premiers essais menés sur les mélanges binaires ont confirmé que la variation du taux de remplacement en anhydrite provoquait un ralentissement de la production d'ettringite au cours du temps et une morphologie de croissance de ces cristaux différentes, pouvant conduire à une réduction du phénomène d'expansion des systèmes.

- Ajout d'une addition minérale de type laitier ;

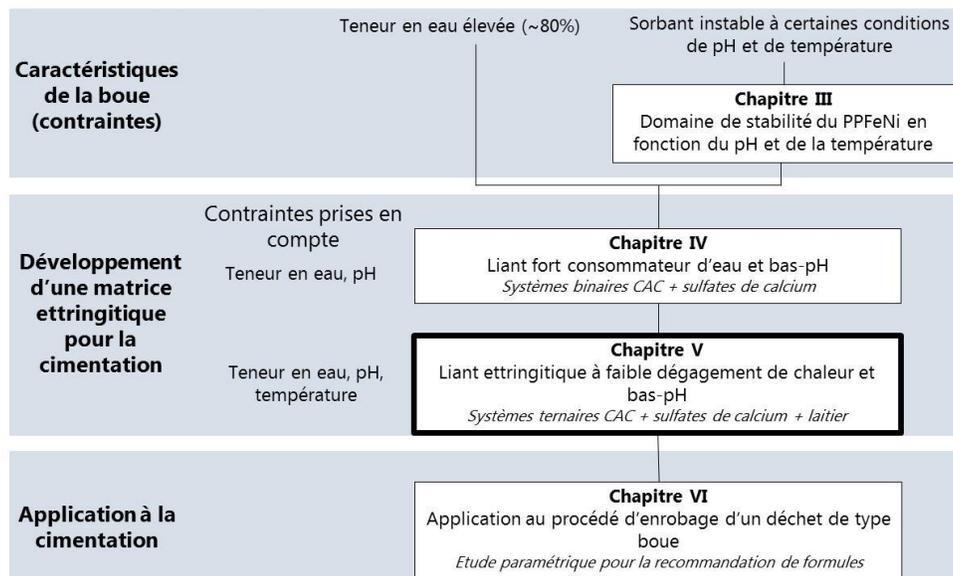
L'ajout d'une addition minérale peut provoquer un effet de dilution à jeune âge, permettant ainsi la diminution de la chaleur dégagée au cours de l'hydratation. De même l'ajout de cette addition réactive conduit à un possible gain en propriétés mécaniques à long terme. Toutefois, une nouvelle question se pose : l'ajout de laitier va-t-il entraîner une modification de la nature des produits formés ? Ou encore va-t-il provoquer une modification du pH des solutions liée à son hydratation ? Ces différents points seront développés et discutés au cours du chapitre V.

# CHAPITRE V

## Liant ettringitique à faible dégagement de chaleur & bas-pH : intérêt du laitier de haut fourneau en association avec différents sulfates de calcium

Ce chapitre a pour objectif de démontrer l'intérêt de l'ajout de laitier de haut fourneau dans la formulation d'un liant ettringitique CAC/sulfate de calcium afin de réduire sa chaleur d'hydratation (en vue de conserver l'intégrité du sorbant utilisé pour la fixation du Cs) sans dénaturer sa capacité de piégeage de l'eau et son caractère bas pH.

Cimentation d'une boue de retraitement des effluents liquides



## Sommaire

---

I. Introduction.....	203
II. Présentation des mélanges étudiés.....	204
III. Effet de la substitution d'un mélange CAC–hémihydrate par du laitier.....	205
III.1 Dégagement de chaleur à jeune âge lors de l'ajout de laitier .....	205
III.2 Caractéristiques microstructurales et propriétés bas-pH à 7 jours.....	208
III.2.1 Conservation d'un système ettringitique.....	209
III.2.2 Chimie des solutions porales : propriétés bas pH .....	210
III.2.3 Résistances mécaniques et réactivité du laitier .....	212
IV. Problématique de l'expansion .....	216
IV.1 Effet de la teneur en laitier : .....	216
IV.2 Effet de sulfates de calcium de solubilités différentes .....	219
IV.3 Synthèse .....	222
V. Influence de sulfates de calcium de solubilités différentes (hémihydrate et/ou anhydrite) sur l'hydratation de systèmes ettringitiques contenant du laitier.....	223
V.1 Propriétés mécaniques et produits d'hydratation .....	224
V.1.1 Résistances mécaniques en compression.....	224
V.1.2 Morphologie des produits .....	229
V.2 Cinétiques d'hydratation à jeune âge.....	232
V.3 Disponibilité des espèces en solution pour la formation des produits .....	235
V.3.1 100% hémihydrate .....	235
V.3.2 20% hémihydrate et 80% anhydrite .....	237
V.3.3 Effet de l'augmentation du taux de substitution de laitier.....	239
VI. Synthèse et conclusion .....	240

## I. Introduction

Outre la possibilité de former un liant ettringitique, les systèmes CAC-C $\bar{S}$ H<sub>x</sub> sont connus pour leur fort dégagement de chaleur lors du processus d'hydratation. Or le déchet à cimenter est composé d'un sorbant du césium non seulement sensible au pH (valeur critique autour de 12) mais aussi à la température (80°C) (Chapitre III). De plus, un dégagement de chaleur trop important lors de l'hydratation à jeune âge peut conduire à des phénomènes d'autodessiccation et de fissuration de la matrice cimentaire.

Le chapitre précédent a permis d'identifier une proportion entre la phase CA (majoritaire dans les CAC) et la source de sulfate de calcium permettant l'obtention d'un liant bas-pH (pH  $\leq$  11). Cette proportion correspond à un rapport CA/C $\bar{S}$ H<sub>x</sub> équivalent à 0,6 (condition sur-stœchiométrique). D'autre part, l'augmentation du rapport eau/liant (E/L) conduit par un effet de dilution à la diminution de la chaleur dégagée lors de l'hydratation (Figure IV.9). Dans cette étude, ce rapport sera fixé à E/L égal 0,6, c'est à dire au ratio le plus faible rencontré en conditions de cimentation de déchets à forte teneur en eau, et donc le plus critique en termes de montée en température.

Dans ce chapitre, du laitier de haut fourneau réputé comme addition hydraulique latente est ajouté en différentes proportions afin de réduire le dégagement de chaleur au cours de l'hydratation du système. L'ajout de cette addition permet également d'améliorer l'impact environnemental (emploi d'un sous-produit industriel) et d'abaisser les coûts de fabrication du liant (le ratio de prix entre le laitier et le ciment est d'environ 1/5).

L'impact sur les propriétés thermiques du système est étudié dans un premier temps en présence d'hémihydrate (sulfate de calcium le plus soluble). Puis la caractérisation des phases microstructurales en présence et de leur cinétique de formation est effectuée afin de vérifier la conservation d'un système ettringitique et bas pH. L'effet du laitier sur le développement de résistance mécanique et sur l'expansion est enfin réalisé afin de vérifier la probable conformité d'un mélange de ce type pour la cimentation d'effluents liquides. Il sera notamment montré que l'hémihydrate n'apparaît pas forcément comme un bon candidat à E/L faible et à un taux de substitution de 15% de laitier.

C'est la raison pour laquelle l'effet de différentes combinaisons de sulfates de calcium plus ou moins solubles a été étudié dans une deuxième partie. Après avoir observé l'influence sur les propriétés mécaniques, des différences de mécanismes de réaction seront présentés entre les systèmes en s'appuyant sur la compréhension des

caractéristiques des produits ettringitiques formés en lien avec les espèces présentes en solution au cours de l'hydratation.

## II. Présentation des mélanges étudiés

Dans un premier temps, nous avons étudié le système CAC–hémihydrate-addition minérale. La proportion CAC–hémihydrate (noté HH) choisie correspond à la condition sur-stœchiométrique décrite dans le chapitre précédent (Chapitre IV § II). Le taux de substitution du mélange CAC-HH par du laitier de haut fourneau (noté SI) est de 15%, 30% et 50% en masse. Dans le but d'étudier les effets physiques (effet filler) et chimiques (formation de produits d'hydratation à partir du laitier) du laitier à jeune âge et à plus long terme, des mélanges substitués aux mêmes taux que le laitier ont été préparés avec un filler siliceux (quartz, noté Q) de mêmes caractéristiques granulométriques que le laitier (Chapitre II § II.2 (Tableau II.3)). Dans un second temps, nous avons évalué l'effet du type de sulfate de calcium (hémihydrate et anhydrite) sur les propriétés du système ternaire.

L'ensemble des formulations étudiées dans ce chapitre est listé dans le Tableau V.1.

Notation	Proportion massique du liant				
	CAC (%)	HH (%)	A (%)	SI (%)	Q (%)
<b>Effet de la teneur en laitier</b>					
15SI-50HH-C	43,2	41,8	0,0	15,0	0,0
30SI-50HH-C	35,6	34,4	0,0	30,0	0,0
50SI-50HH-C	25,4	24,6	0,0	50,0	0,0
15Q-50HH-C	43,2	41,8	0,0	0,0	15,0
30Q-50HH-C	35,6	34,4	0,0	0,0	30,0
50Q-50HH-C	25,4	24,6	0,0	0,0	50,0
<b>Effet de la nature des sulfates de calcium</b>					
15SI-50(HH80/A20)-C	43,2	33,4	8,4	15,0	0,0
15SI-50(HH50/A50)-C	43,2	20,9	20,9	15,0	0,0
15SI-50(HH20/A80)-C	43,2	8,4	33,4	15,0	0,0
15SI-50A-C	43,2	0,0	41,8	15,0	0,0
15Q-50(HH80/A20)-C	43,2	33,4	8,4	0,0	15,0
15Q-50(HH50/A50)-C	43,2	20,9	20,9	0,0	15,0
15Q-50(HH20/A80)-C	43,2	8,4	33,4	0,0	15,0
15Q-50A-C	43,2	0,0	41,8	0,0	15,0

**Tableau V.1 : Formulations étudiées dans ce chapitre. La notation des échantillons se compose du % massique de laitier dans le liant et de la proportion massique de sulfate par rapport au CAC.**

Ces différentes formulations sont notées :

- $x\text{SI}-y\text{HH}-\text{C}$  et  $x\text{SI}-y\text{A}-\text{C}$  où  $x$  désigne le % massique de laitier dans le liant et  $y$  correspond à la proportion massique de sulfate de calcium par rapport au CAC ( $y = 50$ ) (Chapitre IV § II).
- $x\text{SI}-y(\text{HH}\alpha/\text{A}\beta)-\text{C}$  où  $x$  désigne le % massique de laitier dans le liant et  $y$  correspond à la proportion massique de sulfate de calcium par rapport au CAC ( $y = 50$ ). Les notations  $\alpha$  et  $\beta$  correspondent respectivement aux pourcentages massiques relatifs en hémihydrate et anhydrite dans le mélange telle que  $\alpha + \beta$  est égal à 100%.

La notation SI correspond au laitier. Cette notation peut être également notée Q lorsque le quartz remplace le laitier dans les mélanges.

L'ensemble des éprouvettes ont été conservé en condition saturée (sous eau) à 20°C afin de garantir une formation optimale d'ettringite.

### III. Effet de la substitution d'un mélange CAC–hémihydrate par du laitier

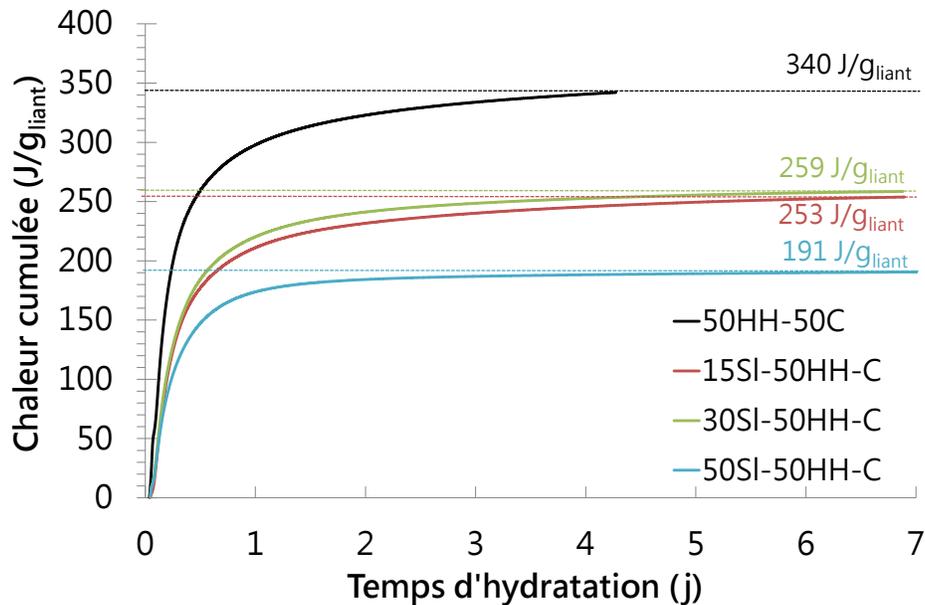
L'enjeu de cette première partie est d'évaluer l'influence de la substitution du mélange CAC–hémihydrate sur :

- la réduction de la chaleur d'hydratation à jeune âge,
- les caractéristiques microstructurales (formation d'ettringite) et chimiques des solutions porales (bas pH),
- le développement de résistance mécanique associée,
- la présence de phénomènes d'expansion critique lors de la formation d'ettringite et l'influence d'un sulfate de calcium à faible solubilité.

#### III.1 Dégagement de chaleur à jeune âge lors de l'ajout de laitier

La chaleur cumulée normalisée par gramme de liant est mesurée par calorimétrie isotherme en fonction du temps jusqu'à 7 jours et est présentée en Figure V.1 pour les systèmes avec 0% (système binaire), 15%, 30% et 50% de laitier. Les mesures obtenues sur les systèmes ternaires sont comparées à celles obtenues sur le système binaire. Dans

le cas des systèmes ternaires l'appellation liant prend en compte le laitier (SI), l'hémihydrate et le CAC. Pour le système binaire, le liant est constitué du mélange CAC et hémihydrate.



**Figure V.1 : Evolution de la chaleur cumulée des systèmes binaires et ternaires contenant 15%, 30% et 50% en masse de laitier à 20°C durant les 24 premières heures d'hydratation. E/L = 0,6 pour l'ensemble des mélanges.**

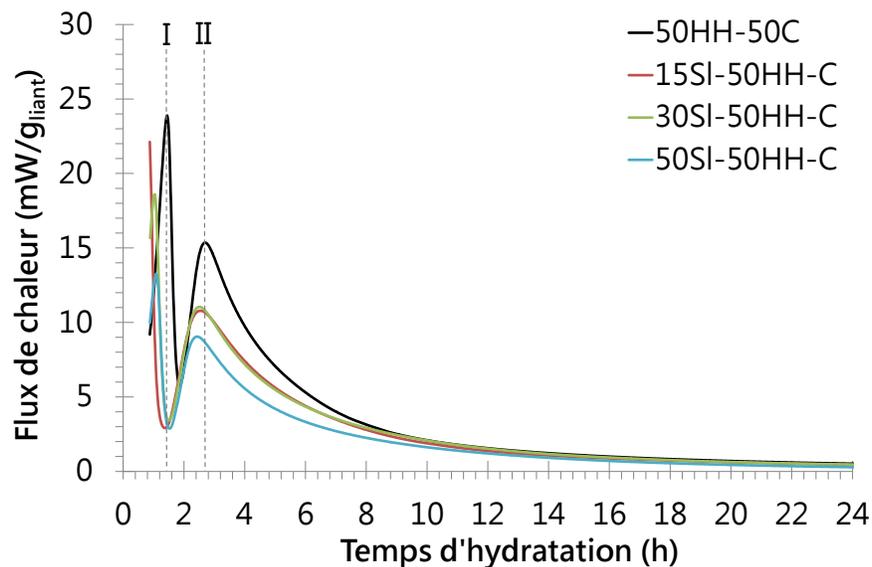
Cette figure montre que l'ajout de laitier conduit à une diminution significative de la chaleur. Les substitutions par du laitier à hauteur de 15% et 30% conduisent à des baisses de chaleur cumulée voisines d'environ 70 J/g<sub>liant</sub> alors qu'elle est de l'ordre de 140 J/g<sub>liant</sub> pour un taux de substitution de 50%. De plus, on constate que le dégagement de chaleur se poursuit de manière visible tout au long de l'enregistrement des mélanges contenant jusqu'à 30% de laitier alors qu'il semble se stabiliser dès 4 jours pour le taux de 50% de substitution.

La température dégagée lors de l'hydratation d'un mélange CAC-HH a été estimée à 130°C (Chapitre VI § III.4.2). Cette température a notamment été déterminée à partir des chaleurs cumulée obtenue par calorimétrie isotherme. La diminution de ces chaleurs, associée à la substitution du mélange CAC-HH par du laitier, permet d'abaisser la température à près de 85°C, dans le cas d'un mélange substitué à hauteur de 30% (Chapitre VI § III.4.2).

A priori, en l'absence de réaction chimique du laitier, on pourrait s'attendre à une valeur plus basse du mélange à 30% de laitier par rapport à celui à 15%. Cette similitude

pourrait s'expliquer par une meilleure hydratation des mélanges à 30% de substitution due à une réactivité du laitier lui-même en plus d'une meilleure nucléation/croissance associée à l'effet de dilution. En effet, dans le cas de ce système, le dégagement de chaleur se stabilise dès 5 jours d'hydratation indiquant une réduction du taux d'hydratation.

L'effet de l'ajout de laitier sur le flux de chaleur des systèmes à base du mélange CAC-HH a été mesuré par calorimétrie isotherme (flux de chaleur) pendant 24 heures afin d'identifier les cinétiques d'hydratation (Figure V.2).



**Figure V.2 : Evolution du flux de chaleur et de la chaleur cumulée des systèmes binaires et ternaires contenant 15%, 30% et 50% en masse de laitier à 20°C durant les 24 premières heures d'hydratation. E/L = 0,6 pour l'ensemble des mélanges.**

On distingue que l'ajout de laitier a provoqué une apparition plus rapide du premier pic d'hydratation (I). Les résultats DRX couplés aux cinétiques d'hydratation de mélanges binaires (Chapitre IV § IV.1) ont montré que celui-ci correspondait à la formation de gypse à partir d'hémihydrate. Dans les systèmes ternaires, l'ajout de laitier conduit à une cinétique de formation du gypse plus rapide, sans doute par un effet de dilution. L'intensité de ce pic diminue avec la quantité de laitier ajoutée étant donné que celui-ci vient substituer l'hémihydrate présent dans le système. De la même façon, l'apparition du second pic calorimétrique (II), caractéristique de la formation des produits d'hydratation tels que l'ettringite (Chapitre IV § IV.1), est observée plus précocement dans les systèmes avec laitier. Son ajout a priori considéré comme inerte à jeune âge

entraîne une augmentation du volume disponible à l'hydratation et par conséquent du déclenchement de la nucléation/croissance des hydrates. Ce mécanisme est renforcé par la présence plus rapide des sulfates en solution dans les systèmes avec laitier suite à la conversion de l'hémihydrate en gypse. Cette cinétique d'apparition du second pic est légèrement plus forte pour le taux de substitution à 15% comparativement à 30% et à 50%. Ceci traduit une forme d'optimum entre l'effet de dilution augmentant la surface disponible pour la nucléation/croissance et la nécessité d'atteindre les conditions de sursaturation conduisant à la précipitation de produits.

Par contre l'intensité de ce second pic est sensiblement égale pour les systèmes à 15% et 30% de laitier alors qu'elle est plus faible pour 50%. Il est ainsi possible que le laitier ne joue pas seulement un rôle physique dans la nucléation à jeune âge mais participe à la formation d'hydrates par la dissolution de ses particules les plus fines. Une étude de la réactivité du laitier, en lien avec les résistances mécaniques, est présentée en partie III.2.3.

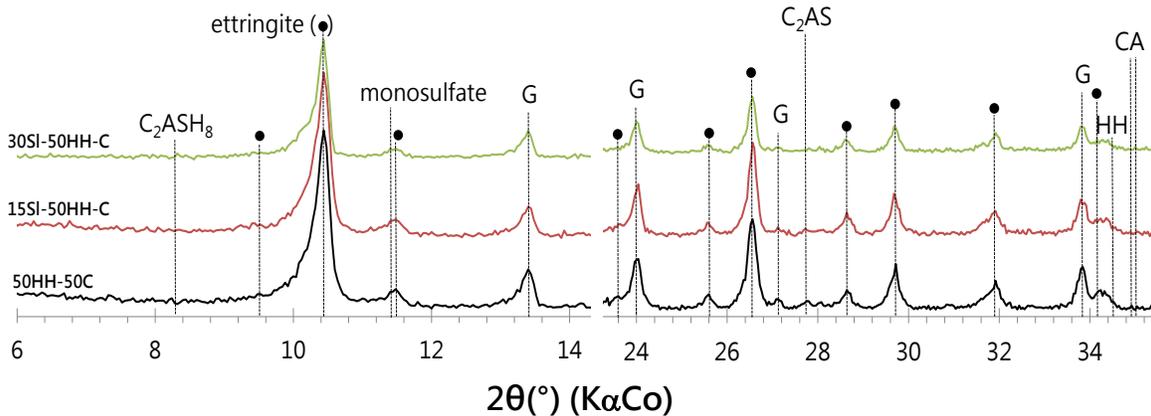
Dans la partie III.4.2 du chapitre VI, des modélisations thermiques seront effectuées afin de transposer les flux de chaleur de mélanges de cimentation en températures au sein d'un fût de cimentation.

### III.2 Caractéristiques microstructurales et propriétés bas-pH à 7 jours

L'ajout de laitier permet donc une réduction significative de la chaleur dégagée à jeune âge. Les données calorimétriques indiquent des effets importants de cet ajout sur les cinétiques d'hydratation et une possible activation du laitier même à jeune âge. L'objectif de cette partie est de vérifier que l'hydratation de ce système ternaire conduit néanmoins à la formation d'un système de type ettringitique et bas pH afin de conserver les propriétés requises pour la cimentation de déchets radioactifs types effluents liquides.

### III.2.1 Conservation d'un système ettringitique

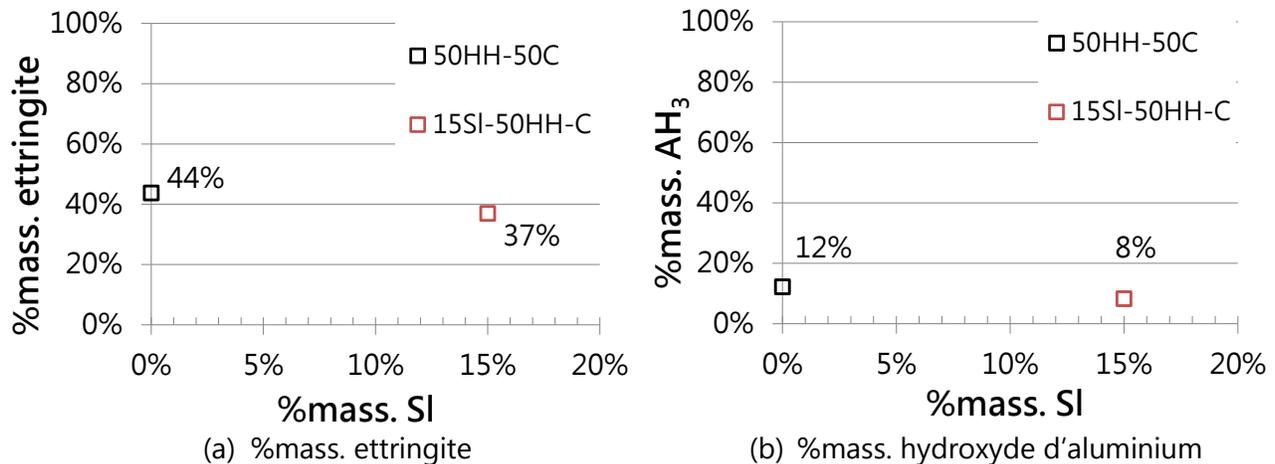
La Figure V.3 présente les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des différents systèmes CAC–HH avec ou sans substitution après 7 jours de cure en condition saturée (sous eau). L'ensemble des formulations possèdent un rapport E/L égal à 0,6.



**Figure V.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des systèmes CAC-HH avec ou sans substitution de laitier à 7 jours de cure en condition saturée (sous eau) à 20°C. E/L = 0,6 pour l'ensemble des systèmes.**

L'ettringite est le principal produit d'hydratation formé pour l'ensemble des systèmes avec ou sans substitution par du laitier. L'excès de sulfate par rapport à la phase CA (phase principale du CAC), caractérisé par la présence de gypse résiduel, a permis de limiter la formation d'hydrates secondaires tels que le monosulfate de calcium et la strätlingite ( $C_2ASH_8$ ). Une apparente diminution de la quantité d'ettringite associée à l'augmentation de la teneur en laitier et la présence de gypse résiduel est observée à partir des diagrammes DRX et confirmée par les analyses ATG/DSC (Figure V.4).

La Figure V.4 (a) et Figure V.4 (b) présente les quantités d'ettringite et d'hydroxyde d'aluminium ( $AH_3$ ) formés après 7 jours de cure sous eau, en fonction de la proportion en laitier dans le mélange. Une étape de déconvolution a été nécessaire afin de pouvoir séparer le pic du gypse de celui de l'ettringite.



**Figure V.4 : Quantification par ATG/DSC de la teneur en ettringite (a) et en hydroxyde d'aluminium (b) dans les systèmes en fonction de la proportion en laitier après 7 jours d'hydratation en cure saturée.**

La quantité d'ettringite est plus faible pour les mélanges contenant du laitier (Figure V.4 (a)). Connaissant la quantité d'ettringite formée dans le système binaire (CAC-HH ayant un pourcentage massique de 44%) et sachant que 15% en masse du mélange CAC-HH a été substitué par du laitier, il est possible de calculer la quantité d'ettringite formée dans les systèmes ternaires. Celle-ci est égale à 37% et est donc similaire à la valeur mesurée expérimentalement, laissant penser une réactivité potentiellement faible du laitier à 7 jours.

La quantité d'AH<sub>3</sub> est quant à elle égale à 8%, contre 10% théoriquement attendu (Figure V.4 (b)). Il est possible que la totalité de l'hydroxyde d'aluminium ne soit pas détectée.

Le système obtenu est donc bien de type ettringitique avec une diminution de la quantité d'ettringite produite et sans preuve microstructurale d'une réelle réactivité du laitier à 7 jours.

### III.2.2 Chimie des solutions porales : propriétés bas pH

Le Tableau V.2 rassemble les mesures de pH et de concentration en ions Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al(OH)<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> des solutions interstitielles des systèmes avec et sans substitution extraites sous charge après 7 jours de cure en condition saturée d'eau. On constate que l'ajout de 15% de laitier entraîne une augmentation de la concentration en calcium et une diminution de la concentration en alcalins (Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>), provoquant ainsi une

diminution du pH de la solution de 0,6 point. Le liant est alors très largement dans les conditions bas pH fixées par l'étude.

De même, la teneur en aluminium (représentée sous la forme hydroxyle d'aluminium (Al(OH)<sup>-</sup>)) reste constante pour l'ensemble des systèmes (avec ou sans substitution). La forte teneur en sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) dans le système binaire est due à la condition sur-stœchiométrique. D'après l'étude présentée dans le chapitre IV (Chapitre IV § III.1.3), le pH de la solution semble être influencé par la concentration en sulfate dans la solution. Pour rappel, lorsque la teneur de cet ion augmente en solution, la teneur en ions alcalins (Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>) diminue, entraînant ainsi la chute du pH (Figure IV.10).

L'étude bibliographique présentée dans le chapitre I a révélé le rôle important joué par le pH de la solution interstitielle sur l'hydratation et notamment sur la réactivité du laitier (Chapitre I § II.5.3.2). De nombreuses études ont démontré qu'une dissolution rapide des grains de laitier apparaît lorsque le pH de la solution atteint la valeur de 12 [116], [117]. Cette valeur de pH constitue la valeur dite « seuil d'attaque » en milieu basique du laitier. Dans le chapitre précédent (Chapitre IV § III.1.3), le rapport CA/C $\bar{S}H_x$  a été optimisé afin de minimiser le pH de la solution porale et ainsi garantir la stabilité chimique du sorbant (Chapitre III). Cependant, à cette faible valeur de pH, la dissolution de la phase vitreuse du laitier s'effectue par hydrolyse (Chapitre I § II.5.3.2). Cette réaction lente laisse supposer que l'hydratation du laitier ne sera possible qu'à moyen et long terme (temps de cure  $\geq$  28 jours).

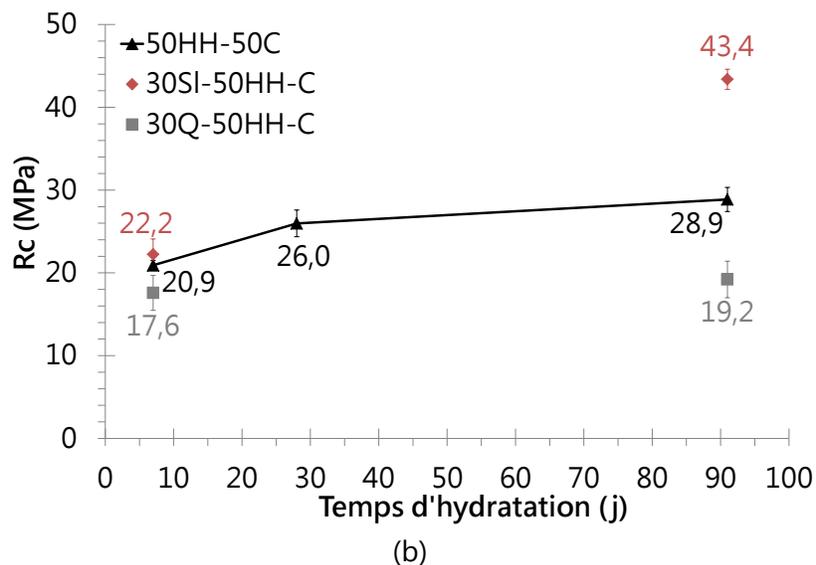
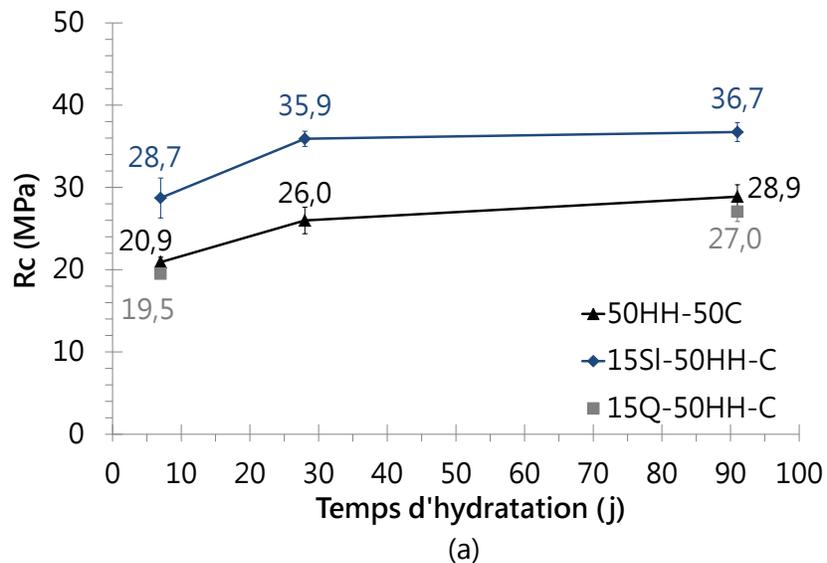
L'étude bibliographique a également mis en avant l'activation du laitier en présence d'une forte teneur en sulfate de calcium (activation sulfatique du laitier). Il est ainsi possible d'activer le laitier en condition bas-pH (Chapitre I § II.5.3.2). De même, l'activation de cette addition minérale provoque une possible augmentation du pH, associée à une augmentation de la concentration en alcalins dans la solution [45].

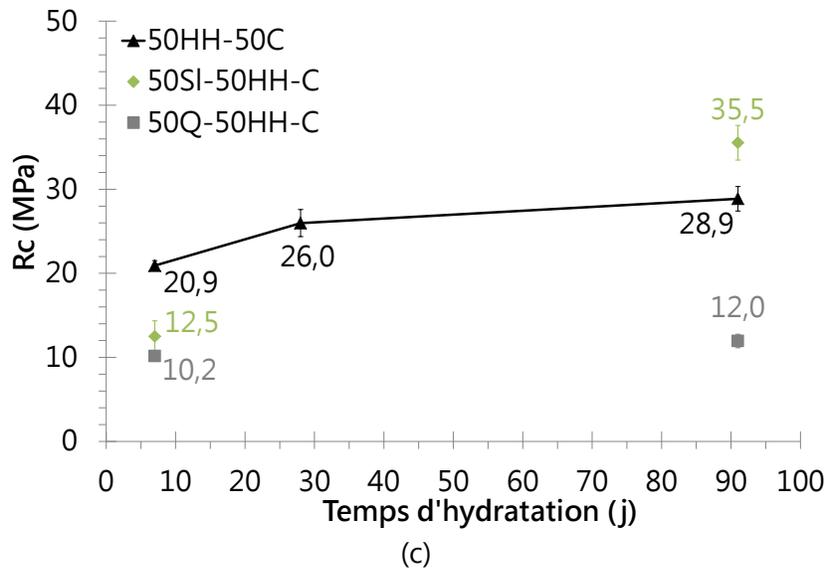
	pH <sub>mesuré</sub>	Na <sup>+</sup> (mmol/L)	K <sup>+</sup> (mmol/L)	Ca <sup>2+</sup> (mmol/L)	Al(OH) <sup>-</sup> (mmol/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)
50HH-50C	10,5	19,4	1 234,0	0,5	0,42	67,1
15SI-50HH-C	9,9	14,9	619,2	14,6	0,37	

**Tableau V.2 : Mesure du pH et des concentrations en mmol/L des ions Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al(OH)<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> des solutions interstitielles à 7 jours extraites par compression.**

### III.2.3 Résistances mécaniques et réactivité du laitier

La Figure V.5 présente les résultats des résistances mécaniques en compression des mélanges sans substitution (système binaire (50HH-50C)) ou avec différentes proportions de laitier (noté SI) ou de quartz (noté Q). Le quartz est utilisé ici comme addition chimiquement inerte de même granulométrie afin d'identifier la réactivité du laitier (effet chimique) au sein des mélanges.





**Figure V.5 : Mesures des résistances à la compression des systèmes substitués à hauteur de 15% en masse (a), 30% en masse (b) et 50% en masse (c) par du laitier ou du quartz. Comparatif avec le mélange binaire (50HH-50C). E/L = 0,6 et conservation en condition saturée (sous eau).**

Les résistances en compression augmentent au cours du temps pour l'ensemble des systèmes étudiés et sont systématiquement au-dessus de la valeur de 8 MPa fixée par le cahier des charges de la cimentation d'effluents liquides. On distingue de façon générale que les systèmes avec addition de laitier possèdent des résistances en compression à 91 jours supérieures au système binaire et aux mélanges avec quartz à taux de substitution constant. Les systèmes avec quartz développent des résistances en compression plus faibles que le mélange binaire, ceci de manière d'autant plus importante que le taux de substitution est important.

A taux modéré de substitution de laitier (15 et 30%), la résistance en compression est supérieure aux autres systèmes dès 7 jours. Les résistances en compression à 7 jours sont d'autant plus réduites pour les mélanges avec laitier que le taux de substitution est élevé en raison de l'effet de dilution, pour être finalement inférieures au système binaire à 50% de laitier.

L'augmentation des résistances en compression en présence de laitier est liée à une formation plus importante de produits ettringitiques en comparaison du système binaire équivalent, comme nous le verrons dans la partie V.1. Cette augmentation des produits formés est liée au rôle physique de dilution et aux surfaces de nucléation supplémentaires offertes par le laitier, notamment à jeune âge mais aussi potentiellement par sa propre réactivité au sein des mélanges.

Afin d'évaluer la composante physique associée à une substitution par une addition inerte, un modèle empirique mécanique de type « loi de Féret » a été appliquée selon l'équation V.2. Le coefficient  $k_f$ , a été déterminé à partir des résistances mécaniques en compression d'un mélange « témoin » (50HH-50C) obtenus à différentes échéances. Les mélanges expérimentaux avec addition sont ceux contenant du quartz, ce dernier étant considéré comme ne réagissant pas chimiquement.

$$R_c = k_f \left[ \frac{v_{CAC-HH}}{v_{CAC-HH} + v_e + v_a} \right]^2 \quad \text{Equation V.1}$$

Où ;

- $R_c$  est la résistance de la pâte de ciment à l'échéance considérée,
- $v_{CAC-HH}$  est le volume du mélange CAC-HH,
- $v_e$  est le volume d'eau,
- $v_a$  est le volume d'air = 10% de  $v_e$ ,
- $k_f$  est un coefficient appelé coefficient de Féret.

Le Tableau V.3 rassemble les principaux paramètres utilisés pour ce calcul.

Notation	Echéance (j)	$v_{CAC-HH}$ (cm <sup>3</sup> )	$v_e$ (cm <sup>3</sup> )	$v_a$ (cm <sup>3</sup> )	$\frac{v_{CAC-HH}}{v_{CAC-HH} + v_e + v_a}$	$k_f$
15Q-50HH-C	7	18,6	37,5	3,8	0,096708	177,6
	91				0,096708	240,1
30Q-50HH-C	7	15,3	37,5	3,8	0,073425	177,6
	91				0,073425	240,1
50Q-50HH-C	7	11,0	37,5	3,8	0,044013	177,6
	91				0,044013	240,1
15SI-50HH-C	7	18,6	37,5	3,8	0,096708	177,6
	91				0,096708	240,1
30SI-50HH-C	7	15,3	37,5	3,8	0,073425	177,6
	91				0,073425	240,1
50SI-50HH-C	7	11,0	37,5	3,8	0,044013	177,6
	91				0,044013	240,1

**Tableau V.3 : Paramètres utilisés pour le calcul de la loi de Féret.**

La Figure V.6 présente les valeurs de la résistance à la compression calculée par la loi de Féret en fonction des résistances à la compression déterminée expérimentalement sur les mélanges contenant du quartz et du laitier.

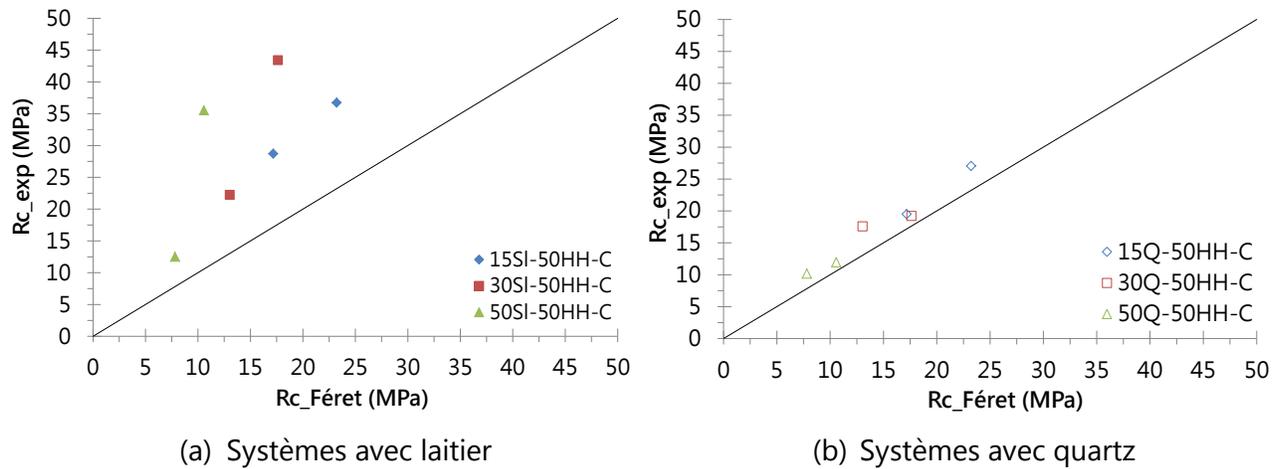


Figure V.6 : Comparaison entre les valeurs calculées et mesurées de la résistance à la compression des systèmes contenant du laitier (a) et du quartz (b) à différents taux de substitution. E/L = 0,6 et conservation sous eau.

Dans le cas des systèmes contenant du laitier un écart moyen d'environ 40% est observé entre les résistances en compression mesurées expérimentalement et celle obtenues à la méthode de Féret (Figure V.6 (a)). A l'inverse, un bon accord est obtenu au niveau des résultats avec un écart moyen d'environ 15%, pour les systèmes avec quartz (Figure V.6 (b)). Ceci signifie que le gain de résistance mécanique entre le mélange avec laitier et le mélange avec quartz n'est pas a priori lié à un effet de dilution mais à une activation chimique du laitier. La compétition entre dilution du système par ajout de laitier et effet physique de surface de nucléation croissance existe à 7 jours. On remarque en effet une diminution des résistances en compression avec l'augmentation de la teneur en laitier et en même temps de meilleures performances mécaniques du mélange à 15% de laitier que le mélange sans substitution. Si les mélanges à 30% et surtout à 50% de laitier sont moins performants à 7 jours que le mélange binaire, ils présentent un gain de résistance entre 7 et 91 jours nettement plus important que le mélange binaire ou même avec 15% de laitier. Ce gain est d'environ 14,5 MPa dans le cas des systèmes contenant 30% en masse de laitier dans le liant (Figure V.5 (b)) et de 6,6 MPa dans le cas des systèmes contenant 50% en masse de laitier dans le liant (Figure V.5 (c)). Ce phénomène illustre une vraisemblable réactivité de laitier avec un développement continu dans le temps de l'hydratation favorisée par la réaction du laitier, malgré un faible pH. Ainsi même dans le cas de substitution le plus élevé on a  $R_{C_{50SI-50HH-C}} > R_{C_{50HH-50C}}$  à 91 jours. L'addition de laitier apparaît donc comme intéressante même d'un point de vue mécanique.

## IV. Problématique de l'expansion

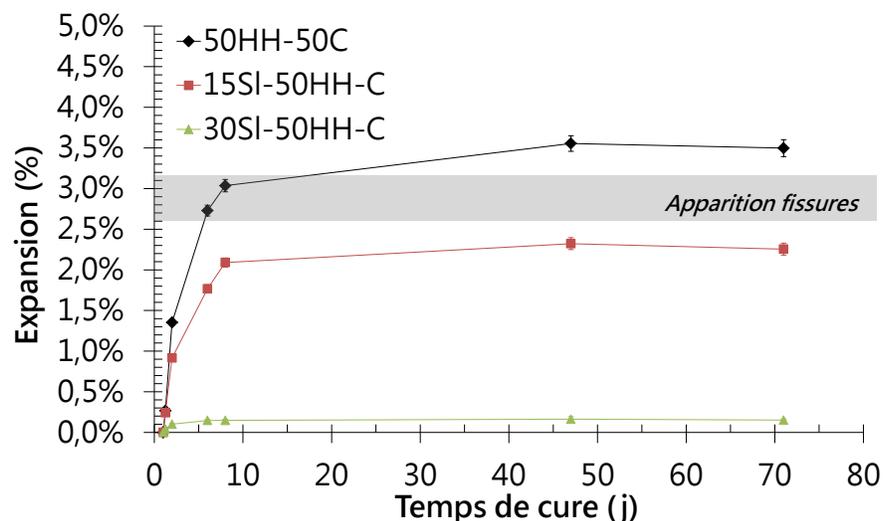
Le chapitre IV a montré la problématique d'expansion des systèmes CAC-HH. L'endommagement des fûts de stockage de déchets nucléaires n'étant pas permis, l'objectif est de vérifier ici les paramètres pouvant être responsables de ce phénomène. Comme cité dans le chapitre précédent (Chapitre IV § III.1.5), ces paramètres sont ;

- L'effet de la teneur en eau (décrit dans le Chapitre IV § III.1.5),
- L'effet de la teneur en laitier,
- L'effet de la nature des sulfates (§ V).

L'ensemble des essais d'expansion ont été mesurés après 24 heures d'hydratation en condition saturée (sous eau) selon le protocole décrit dans le chapitre II (§ V.3).

### IV.1 Effet de la teneur en laitier :

Dans le but d'évaluer l'influence du laitier sur les propriétés expansives des systèmes, différents taux de substitution ont été testés (Figure V.7). A titre de comparaison, les essais d'expansion des systèmes ternaires contenant jusqu'à 30% en masse de laitier dans le liant sont présentés aux regards de l'essai réalisé sur un système binaire en condition sur-stœchiométrique (Chapitre IV § III.1.5). Pour rappel, l'ensemble des systèmes présentés à la Figure V.7 possèdent un rapport E/L égal à 0,6.



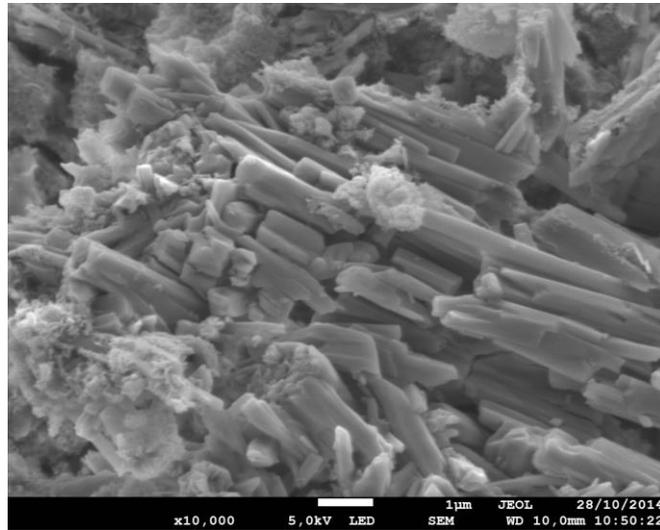
**Figure V.7 : Effet de la teneur en laitier sur l'expansion des systèmes en fonction du temps de cure en condition saturée (sous eau).**

La zone grisée correspond à la gamme d'expansion à partir de laquelle de la fissuration est observée au sein des éprouvettes binaires (50HH-50C).

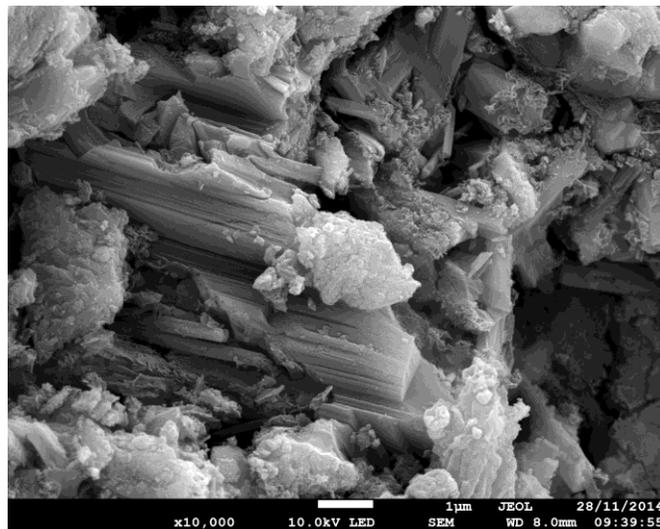
Il apparaît clairement que l'ajout de laitier a un effet positif en limitant le phénomène d'expansion des systèmes ettringitiques. Ainsi, plus la substitution du mélange CAC-HH par du laitier est importante (jusqu'à 30% en masse) et plus l'expansion mesurée est faible. Toutefois, si le mélange à 30% de laitier avec hémihydrate permet de diminuer l'expansion largement en-dessous du seuil de fissuration, le système à 15% de laitier présente un comportement pouvant présenter de la fissuration et donc une diminution des résistances mécaniques.

La dilution occasionnée par la présence de laitier offre un volume a priori plus grand pour la croissance de l'ettringite avec une réduction de la pression de cristallisation et de l'expansion. Toutefois les quantités d'ettringite formées ne sont pas excessivement différentes entre les systèmes avec et sans addition de laitier. Ainsi, les modifications de cinétiques d'hydratation induites par la présence de cette addition pourraient modifier les caractéristiques notamment morphologiques de l'ettringite formée, conduisant à des expansions plus faibles.

Par analogie, des travaux menés par Bizzozero [45] ont montré que l'ajout d'une addition inerte telle que le carbonate de calcium dans des systèmes ettringitiques conduit à une diminution de l'expansion. Il explique cela par l'augmentation de la porosité et la formation plus massive d'ettringite à jeune âge. Il suppose que l'augmentation du volume d'eau due à l'effet physique « filler » de cette addition permet l'obtention d'une ettringite moins confinée, réduisant ainsi l'expansion des systèmes (Figure IV.19 (a) et (b)). La Figure V.8 présente les morphologies des cristaux d'ettringite obtenues sur des fractures observées par MEB-FEG en mode électrons secondaires.



(a) 50HH-50C

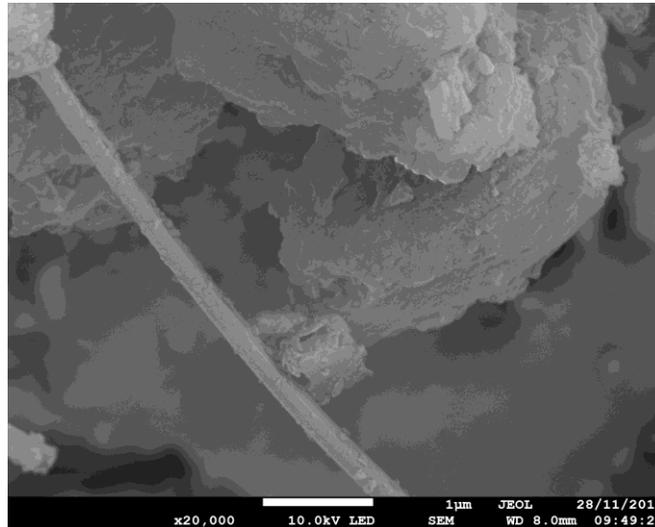


(b) 15SI-50HH-C

**Figure V.8 : Morphologie des cristaux d'ettringite observée par MEB sur un système binaire (a) et sur un système ternaire contenant 15% en masse de laitier dans le liant (b), après 7 jours de cure en condition saturée à 20°C. E/L = 0,6 pour l'ensemble des systèmes.**

A 7 jours et pour un rapport E/L égal à 0,6, on retrouve conformément aux observations DRX et ATG/DSC, la présence d'ettringite dans la matrice. Cependant ces figures illustrent également le changement de microstructure lors de l'ajout de laitier dans le système. Comme décrit dans le chapitre IV (Chapitre IV § III.2), dans le cas du système binaire en condition sur-stœchiométrique (Figure V.8 (a)), on observe la présence de structures orientées composées de cristaux trapus (sous forme d'aiguilles) de gypse résiduel, enrobés de fines structures de produits d'hydratation (mélange d'ettringite et

d'hydroxyde d'aluminium ( $\text{AH}_3$ ). Dans le cas des systèmes ternaires (Figure V.8 (b)), on observe une précipitation plus importante de produits d'hydratation (mélange d'ettringite et d' $\text{AH}_3$ ). La dilution engendrée par l'ajout de laitier semble favoriser la précipitation de fins et long cristaux d'ettringite (Figure V.9).



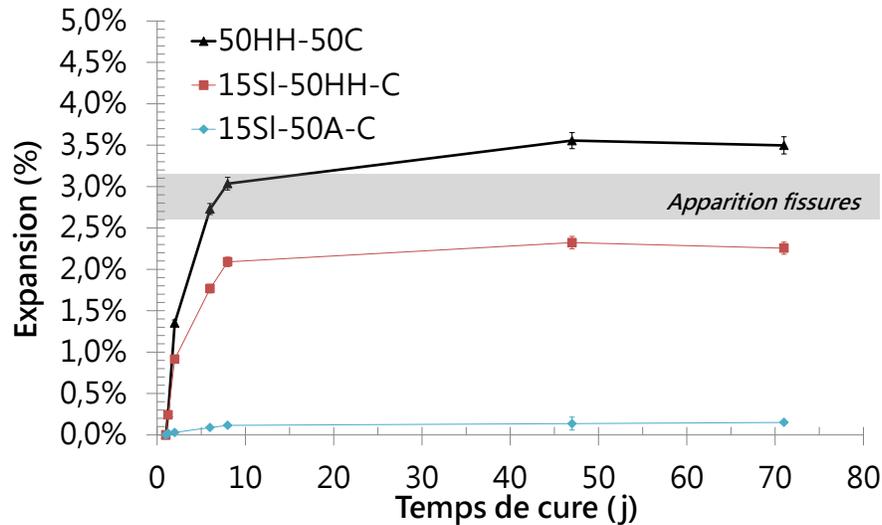
**Figure V.9 : Grossissements x 20 000 d'une fracture de l'échantillon ternaire contenant 15% en masse de laitier dans le liant et un rapport E/L égal à 0,6, après 7 jours de conservation en condition saturée à 20°C.**

La partie suivante est axée sur l'étude de l'influence du type de sulfate de calcium sur la problématique d'expansion des systèmes ettringitiques, mais également sur leurs propriétés d'hydratation en lien avec la présence de laitier.

#### IV.2 Effet de sulfates de calcium de solubilités différentes

Nous avons montré dans le chapitre précédent (Chapitre IV § IV.2) que l'utilisation d'anhydrite dans les mélanges  $\text{CAC-C}\bar{\text{S}}\text{H}_x$  conduisait à une modification de la teneur et de la morphologie des cristaux d'ettringite, influençant ainsi le phénomène d'expansion couramment observé dans ces systèmes [45], [52], [154]. L'objectif est d'évaluer tout d'abord le potentiel de ce sulfate de calcium ( $K_s = 7 \text{ g.l}^{-1}$  à 25°C) plus faiblement soluble que l'hémihydrate ( $K_s = 9 \text{ g.l}^{-1}$  à 25°C) sur le phénomène d'expansion. (Figure V.10). Les systèmes ternaires avec ajout de 15% en masse de laitier dans le liant en présence d'hémihydrate et d'anhydrite en condition sur-stœchiométrique par rapport à la phase CA sont présentés sur le même graphique que le système binaire ( $\text{CAC-HH}$ ). On constate que l'utilisation d'anhydrite conduit à une forte diminution de l'expansion qui se trouve

ici quasi négligeable alors que le système ternaire contenant de l'hémihydrate est, à paramètres constants proche de la zone d'apparition des fissures. D'ailleurs, on voit nettement macroscopiquement l'apparition de ces fissures sur les éprouvettes à la fin de l'essai d'expansion, pour les systèmes binaires (50HH-50C) (Figure V.11).



**Figure V.10 : Effet de la nature des sulfates sur l'expansion des systèmes ternaires en fonction du temps de cure. Conservation des éprouvettes sous eau à 20°C.**



**Figure V.11 : Eprouvettes servant aux mesures d'expansion (a) 50HH-50C et (b) 15SI-50HH-C après 72 jours de cure en condition humide.**

Comme illustré dans le chapitre IV (Chapitre IV § IV) et la littérature, la variation de la vitesse de dissolution des sulfate de calcium peut entraîner plusieurs phénomènes détaillés ci-après.

- Modification de la teneur en ettringite à une échéance donnée

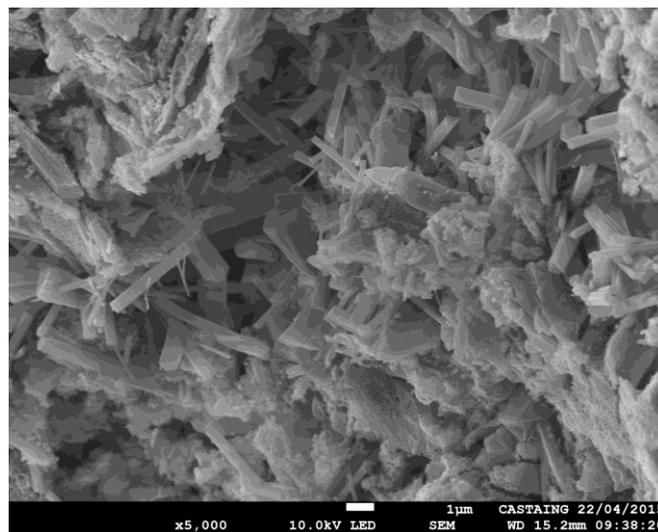
Les études réalisées par Bizzozero et al. [45], [58] sur les problématiques d'expansion des liants ettringitiques à base de CAC semblent indiquer que la modification de la cinétique de formation de l'ettringite n'entraîne pas nécessairement de phénomène d'expansion. D'après ces auteurs, l'expansion est liée à la pression de cristallisation de l'ettringite dans un milieu poreux confiné qui est déterminée à partir de l'indice de sursaturation de la solution interstitielle (Equation IV.6). Du fait de leurs différences de vitesse de

dissolution, il est possible que la concentration en ions dans la solution à une échéance donnée est différente selon le type de sulfate employé. L'indice de saturation, et par conséquent la pression exercée par la formation de l'ettringite dans le réseau poreux est alors modifiée, justifiant ainsi la différence dans le comportement d'expansion des deux systèmes.

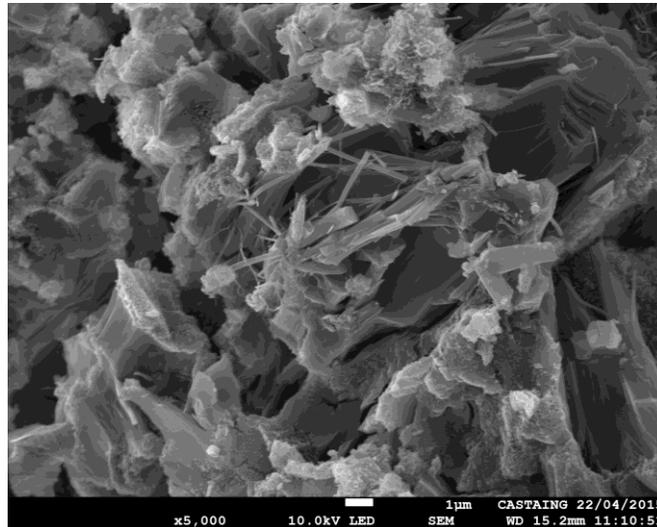
- Modification de la morphologie des cristaux d'ettringite.

L'étude bibliographique réalisée au cours du premier chapitre a également montré que la nature des sulfates entraîne une modification de la morphologie des cristaux d'ettringite [46], [52]. En effet, du fait de sa vitesse de dissolution élevée, l'emploi d'hémihydrate provoque une augmentation de la concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  par rapport à la concentration en ions  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Cette différence de concentration dans la solution entraîne la précipitation d'ettringite a priori plus massive [46], [52]. A l'inverse, l'emploi d'anhydrite dans le système mène à une concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  équivalente à la concentration en ions  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , entraînant alors la précipitation d'ettringite sous forme d'aiguilles [46], [52].

Des observations MEB réalisées sur des fractures de systèmes binaires (Figure IV.32) et ternaires (Figure V.12) illustrent la modification de la quantité et de la morphologie des cristaux d'ettringite lors du remplacement de l'hémihydrate par de l'anhydrite. D'après cette figure, le système contenant 100% d'hémihydrate (Figure V.12 (a)) semble être constitué d'une plus grande quantité d'ettringite à 24 h d'hydratation par rapport au système contenant 100% d'anhydrite (Figure V.12 (b)). Le mélange à 100% d'anhydrite est constitué de fins cristaux d'ettringite.



(a) 15SI-50HH-C



(b) 15SI-50A-C

**Figure V.12 : Morphologie des cristaux d'ettringite formés à 24 heures pour les différents systèmes ternaires à E/L = 0,6, contenant de l'hémihydrate (a) et de l'anhydrite (b). Conservation des échantillons à 20°C.**

### IV.3 Synthèse

Cette première partie concernait l'étude de l'influence de l'addition de laitier dans un système CAC-HH en condition sur-stœchiométrique et à E/L égal à 0,6. Dans cette configuration, l'ajout de laitier permet de réduire significativement les chaleurs d'hydratation des systèmes ettringitiques étudiés. Les températures obtenues sont de l'ordre de 85°C pour des systèmes substitués à hauteur de 30% en masse de laitier dans le liant (Chapitre VI § III.4.2). Des modifications de cinétiques d'hydratation sont observées par rapport au système binaire et montrent une potentielle réactivité du laitier (résistances mécaniques plus élevées que le système avec filler inerte ou le mélange binaire) sans que celle-ci se traduise par des modifications microstructurales notoires en termes de nature de produits formés. Ainsi les systèmes ternaires considérés sont constitués d'ettringite et d'AH<sub>3</sub> avec un pH conforme aux propriétés bas pH attendues. La dilution associée au laitier à jeune âge permet une meilleure hydratation du mélange CAC-HH en augmentant le volume d'eau accessible pour l'hydratation du mélange anhydre et participant vraisemblablement à la diminution d'expansion par rapport aux systèmes binaires grâce à un volume disponible pour la croissance des hydrates plus important. Les résistances mécaniques mesurées entre 7 et 91 jours sur des systèmes au laitier montrent de meilleures performances que les mélanges binaires à 91 jours, avec une très probable activation du laitier. En outre, le laitier semble influencer la

morphologie de l'ettringite formée, avec le développement d'une morphologie plus fine pouvant réduire la pression de cristallisation et l'expansion.

Le système à 15% de laitier associé au mélange CAC-hémihydrate présente néanmoins une expansion critique pouvant conduire à des phénomènes de fissuration. L'utilisation d'un sulfate de calcium de solubilité plus faible permet de réduire drastiquement le développement d'expansion pour atteindre des niveaux acceptables en adéquation avec les observations réalisées dans la partie III.1.5 du chapitre IV sur les systèmes binaires sans laitier. Ce développement semble être corrélé avec une formation moins massive d'ettringite à jeune âge caractérisée par de fines aiguilles à la surface des grains anhydres. Dans la partie suivante, nous nous intéresserons à l'effet de mélanges de sulfates de calcium de solubilité différente sur le développement de l'hydratation des systèmes ternaires en lien avec les propriétés mécaniques en compression.

## V. Influence de sulfates de calcium de solubilités différentes (hémihydrate et/ou anhydrite) sur l'hydratation de systèmes ettringitiques contenant du laitier

L'influence du type de sulfate de calcium (hémihydrate et/ou anhydrite) sur les cinétiques d'hydratation et la nature des produits formés a été étudiée précédemment dans les systèmes binaires CAC-sulfate de calcium. Les principales informations précédemment obtenus sont une modification des cinétiques d'hydratation (retard dans les cinétiques de précipitation des principaux hydrates tels que l'ettringite engendré par l'ajout d'anhydrite) et la précipitation d'hydrates secondaires tels que le monosulfoaluminate de calcium et la strätlingite (Chapitre IV § IV.2). De même, une étude sur la chimie des solutions porales des systèmes CAC-HH a mis en avant l'influence de la teneur en ions sulfates sur les propriétés bas-pH des systèmes (Chapitre IV § III.1.3). Nous avons confirmé dans les systèmes ternaires que l'ajout d'anhydrite, dont la solubilité est plus faible, pouvait permettre de réduire fortement l'expansion. En effet, la disponibilité des sulfates au cours de l'hydratation influence vraisemblablement la cinétique de formation de l'ettringite et donc la quantité et la morphologie de celle-ci.

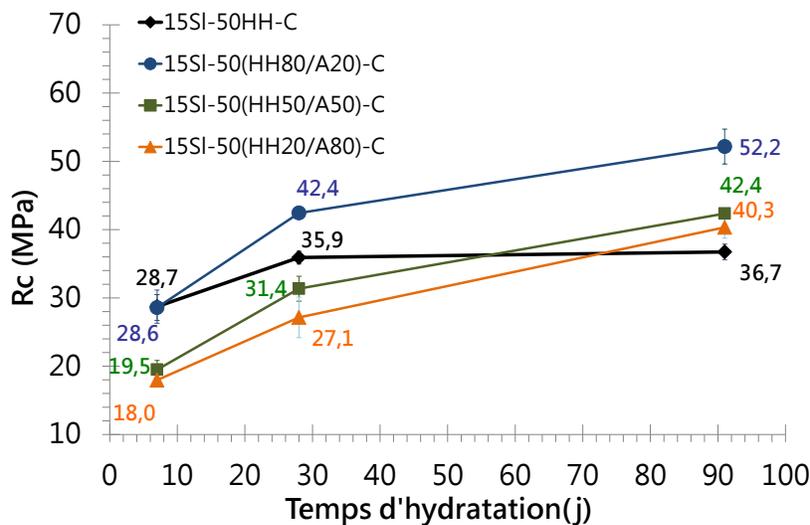
L'objectif de cette partie est de caractériser l'effet de sulfates de calcium de solubilités différentes sur le développement des propriétés d'hydratation en lien avec le développement de résistances mécaniques. La modification de la disponibilité des

sulfates dans le temps et, par conséquent, l'environnement chimique des solutions porales, doit permettre une meilleure hydratation à moyen et long terme des systèmes en influant sur la précipitation des produits ettringitiques et possiblement sur la réactivité du laitier.

## V.1 Propriétés mécaniques et produits d'hydratation

### V.1.1 Résistances mécaniques en compression

La Figure V.13 présente l'influence de différents ratios d'hémihydrate et d'anhydrite sur le développement des résistances mécaniques en compression de systèmes ternaires contenant 15% en masse de laitier et à E/L égal à 0,6. On voit tout d'abord que globalement, l'ensemble de ces systèmes sont largement au-delà de la résistance en compression de 8 MPa imposée par le cahier des charges de la cimentation en fût, même si ils ne contiennent pas de déchet à proprement parler.



**Figure V.13 : Résistances en compression à 7, 28 et 91 jours mesurées pour différents rapports d'hémihydrate et d'anhydrite dans les systèmes à 15% de laitier et E/L = 0,6. Echantillons conservés sous eau (condition saturée).**

Les résultats obtenus à 7 jours d'hydratation montrent que l'augmentation de la teneur en anhydrite dans le système conduit globalement à une diminution des résistances mécaniques avec la formation de deux groupes : celui des fortes teneurs en hémihydrate (100% et 80%), avec des résistances en compression autour de 28 MPa, et celui des plus

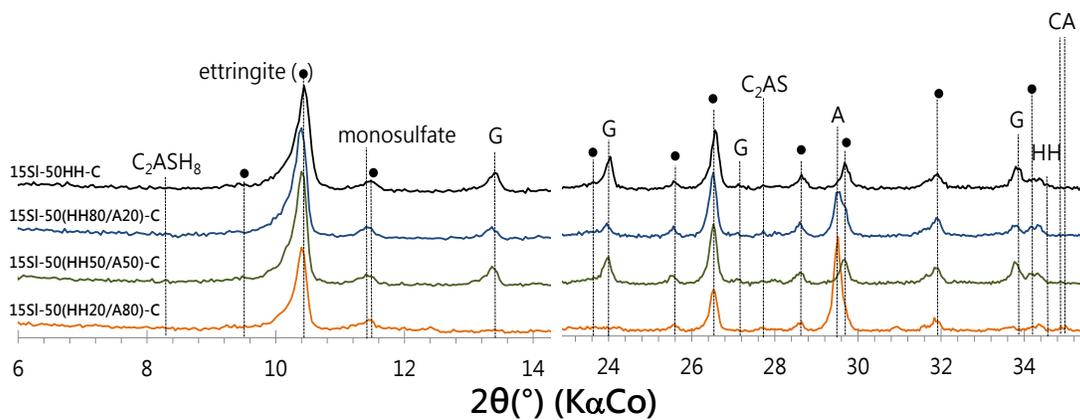
faibles teneurs (50% et 20% d'hémihydrate), avec des résistances en compression comprises entre 18 et 19,5 MPa.

Pour le premier groupe (forte teneur en hémihydrate), le comportement est très différent au-delà de 7 jours entre les deux systèmes qui le composent. En effet le mélange contenant 80% d'hémihydrate présente un développement rapide de résistance avec un léger ralentissement au-delà de 28 jours tandis que le mélange avec 100% d'hémihydrate marque une croissance plus faible entre 7 et 28 jours pour finalement se stabiliser autour de 36 MPa (contre 52,2 MPa pour 80% d'hémihydrate) à 91 jours. Ainsi, l'ajout d'une quantité modérée d'anhydrite modifie sensiblement le développement microstructural par la quantité et/ou l'arrangement des produits ettringitiques formés, mais aussi peut-être par la réactivité des anhydres et notamment du sulfate de calcium et du laitier. Cette organisation microstructurale influe directement sur le développement d'expansion dont les microfissurations observées sur le système à 100% d'hémihydrate peuvent induire une baisse des résistances mécaniques dans le temps.

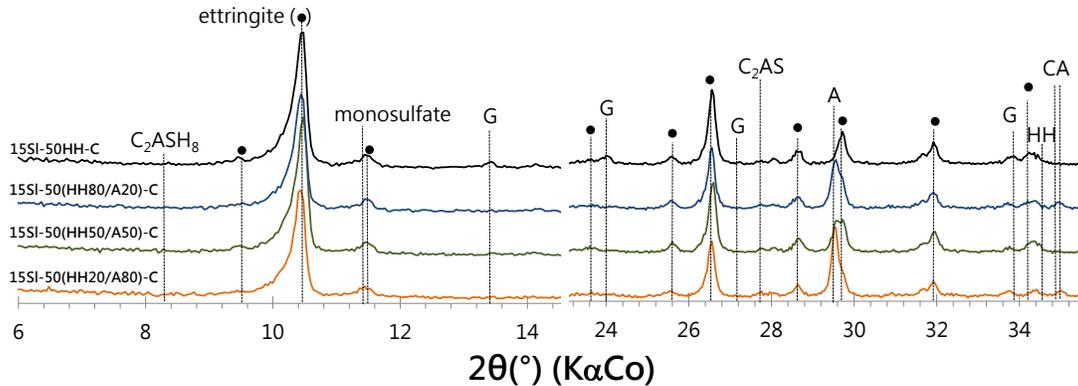
Le deuxième groupe présente quant à lui un comportement très similaire au mélange à 80% d'hémihydrate avec un développement continu et soutenu de résistance mécanique en compression. Le faible différentiel entre le système à 50% d'hémihydrate et celui à 20% d'hémihydrate est conservé entre 7 et 91 jours. A 91 jours, ces systèmes à réactivité plus lente dépassent finalement les valeurs du mélange à 100% d'hémihydrate.

### V.1.1 Quantification des produits ettringitiques

Les diagrammes obtenus par DRX à 7 et 91 jours sur les différents systèmes sont présentés en Figure V.14.



(a) 7 jours



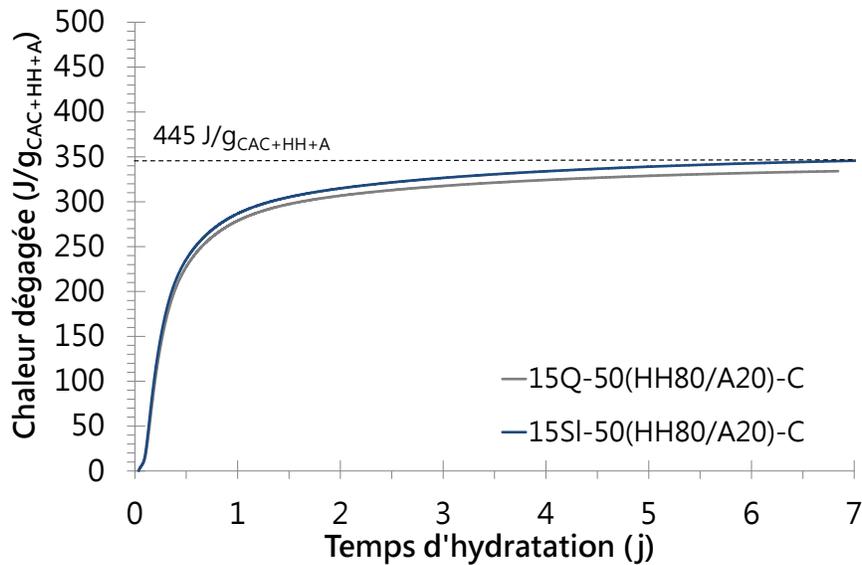
(b) 91 jours

**Figure V.14 : Diagrammes DRX des systèmes ternaires avec mélanges de sulfates de 7 jours (a) à 91 jours (b). E/L = 0,6 et conservation des échantillons sous eau (cure saturée).**

La formation d'ettringite apparaît globalement similaire pour tous les systèmes à 7 jours, avec une légère prédominance pour les systèmes contenant plus de 20% d'hémihydrate en raison d'une plus faible réactivité de l'anhydrite.

Le gypse issu de l'hydratation de l'hémihydrate est consommé rapidement puisqu'il apparaît à de faibles teneurs dans tous les systèmes, avec même une disparition pour le système à 80% d'anhydrite. La consommation d'hémihydrate se fait préférentiellement à celle de l'anhydrite en raison de sa meilleure solubilité. Ainsi, le système à 80% d'hémihydrate possède une quantité résiduelle d'anhydrite plus importante que le mélange à 50% d'anhydrite. On peut penser que la dissolution de l'hémihydrate se fait au détriment de l'anhydrite qui reste alors stable. On note la formation de monosulfoaluminate, indiquant une carence locale en sulfates lors de l'hydratation, mais dont la quantité semble voisine dans tous les mélanges.

La réactivité du laitier à 7 jours peut être évaluée par différence de chaleur cumulée entre deux mélanges : l'un contenant le laitier supposément réactif chimiquement et l'autre contenant du quartz inerte de même granulométrie. La Figure V.15 présente ce tracé pour le mélange à 80% d'HH et 15% de laitier ou quartz. On peut voir que le laitier réagit chimiquement mais de manière limitée. Les mêmes tracés représentés en annexe (A.3.) pour les différentes teneurs en HH/anhydrite montrent des réactivités chimiques quasi inexistantes du laitier jusqu'à 7 jours.



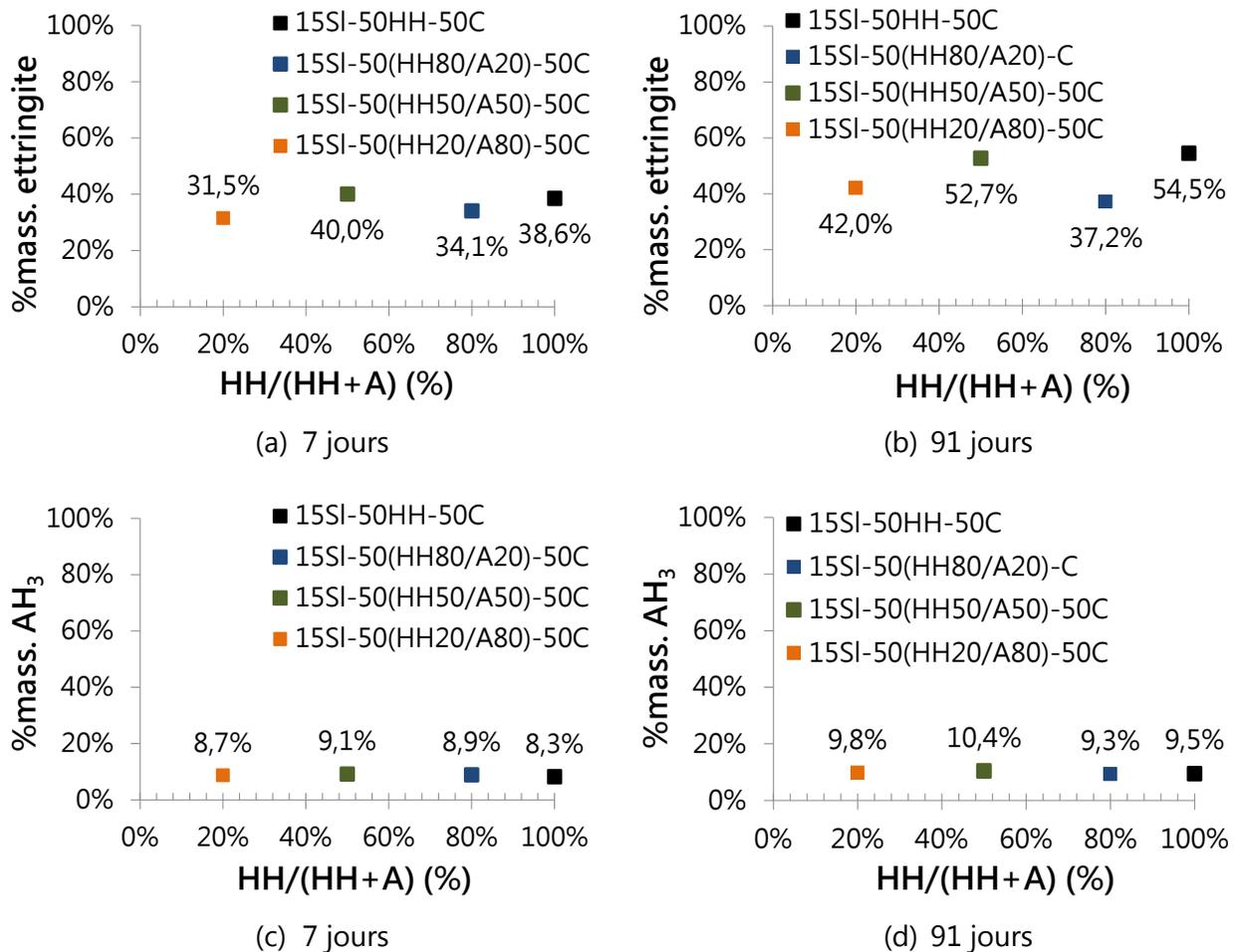
**Figure V.15 : Comparatif des chaleurs cumulées des systèmes ternaires en condition sur-stœchiométriques substitués par du laitier ou du quartz. E/L = 0,6 et 20°C.**

A 91 jours (Figure V.14 (b)), la formation d'ettringite se poursuit avec un pic d'ettringite plus développé pour le mélange à 50% d'HH. Le gypse est complètement consommé sauf pour le système à 100% d'HH. De même, l'anhydrite est progressivement consommé, mis à part pour le système à 80% d'HH où le pic semble peu évoluer entre 7 et 91 jours. Pour ces deux systèmes particuliers (100% et 80% d'HH), le rapide passage en solution de sulfates limite peut-être la capacité de dissolution des sulfates de calcium.

La quantification de l'ettringite réalisée par analyse ATG/DSC (Figure V.16) confirme d'une manière générale les tendances mesurées par DRX. La formation d'ettringite est réduite pour le système le plus riche en anhydrite à 7 jours. On remarque une formation d'ettringite à 91 jours sensiblement plus importante dans les systèmes à 100% d'hémihydrate et 50% d'hémihydrate (respectivement 54% et 52%), alors même qu'ils développent des résistances mécaniques largement plus faibles que le mélange à 80% d'hémihydrate, qui possède 37% d'ettringite. La quantité d' $AH_3$  détectée semble assez voisine pour l'ensemble des mélanges. L'absence de corrélation directe avec la quantification de l'ettringite laisse penser que l'ensemble de ces produits d'hydroxyde d'aluminium ne sont pas détectés, peut-être en raison de leurs différentes cristallinités.

Ces résultats tendent ainsi à montrer que la teneur en ettringite ne justifie pas à elle seule les bonnes propriétés mécaniques des systèmes ettringitiques. L'arrangement morphologique des cristaux d'ettringite et autres produits d'hydratation ( $AH_3$ ) joue a priori un rôle sur la densification du matériau et leurs phénomènes d'expansion

(Figure V.10). De même, la probable présence de silicates hydratés tels que les C-S-H et C-A-S-H à long terme (issu de l'hydratation du laitier), n'a pas été pris en compte dans les calculs d'ATG. Il est ainsi possible que les valeurs d'ettringite présentées soient surestimées, pouvant justifier la non adéquation entre les résultats de quantification et de résistance précédemment mentionnée.

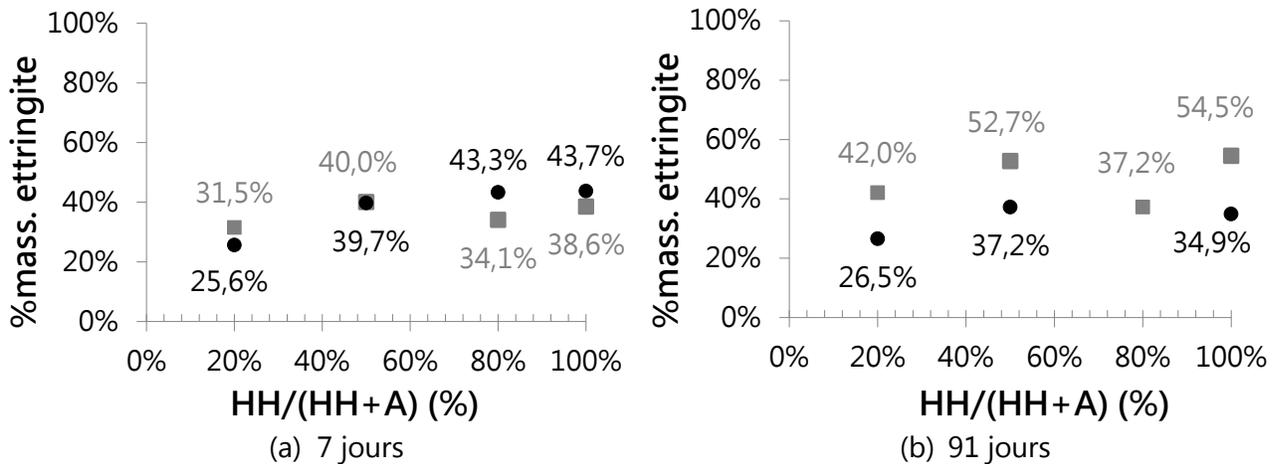


**Figure V.16 : Quantification ATG/DSC de la teneur en ettringite à 7 jours (a), 28 jours (b) et en hydroxyde d'aluminium (AH<sub>3</sub>) à 7 jours (c) et 91 jours (d), pour l'ensemble des systèmes ternaires à E/L = 0,6 après conservation sous eau à 20°C.**

La Figure V.17 compare les résultats de quantification de la teneur en ettringite obtenus par ATG/DSC sur les systèmes binaires (Chapitre IV) et ternaires (Figure V.16 (a) et (b)) en fonction de la proportion en hémihydrate à 7 jours et 91 jours.

On remarque dès 7 jours que les quantités d'ettringite sont voisines entre systèmes avec et sans laitier, alors même que dans le premier cas le liant contient moins de mélange CAC-sulfate de calcium, pour former l'ettringite. A 91 jours, la différence est nette avec

des produits ettringitiques en plus forte quantité. On distingue une augmentation de la quantité d'ettringite d'environ 16% pour les systèmes contenant 100% et 20% d'hémihydrate. L'élévation atteint les 13% pour le système contenant 50% d'hémihydrate et seulement 3% pour le système contenant 80% d'hémihydrate.

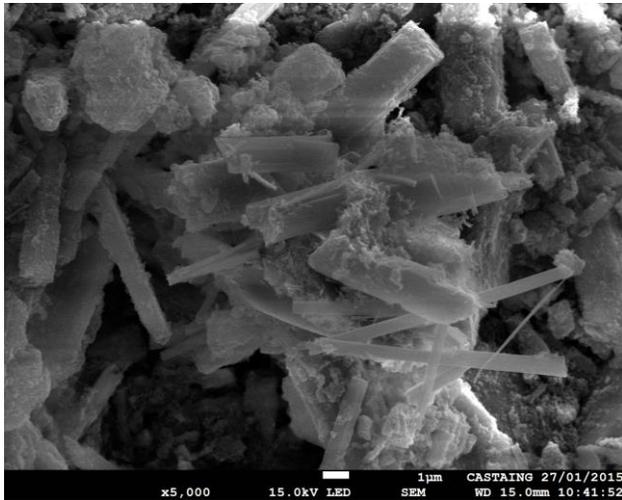


**Figure V.17 : Comparatif des quantités d'ettringite formées à 7 jours (a) et 91 jours (b) entre les systèmes ternaires, substitués à hauteur de 15% en masse (représentés par des carrés gris) et binaires (représentés par des cercles noirs) en fonction de la proportion en hémihydrate dans la composition. E/L = 0,6 et conservation sous eau.**

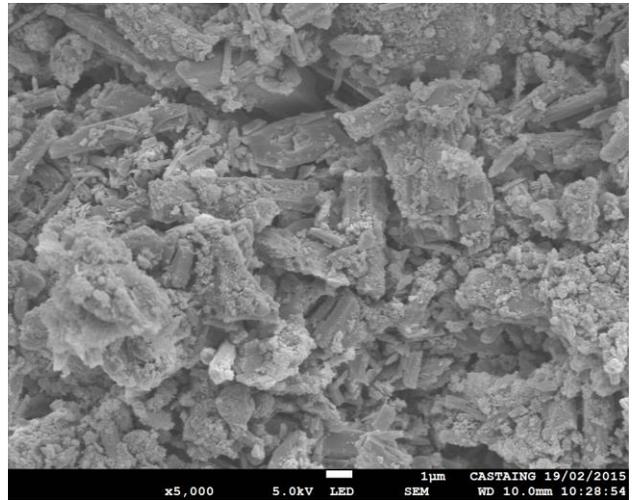
### V.1.2 Morphologie des produits

La faible vitesse de dissolution provoque également une modification de la morphologie des cristaux d'ettringite, paramètre pouvant entre autre impacter le phénomène d'expansion (précédemment vue dans le § IV) ([52], [154]).

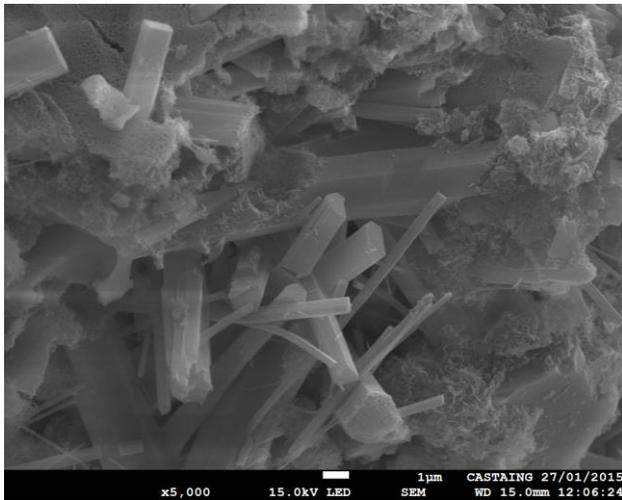
La Figure V.18 rassemble les morphologies des produits d'hydratation présents à 7 et 28 jours, dans les systèmes ternaires avec différents teneurs en hémihydrate et anhydrite substitués à hauteur de 15% en masse de laitier dans le liant. Les observations ont été réalisées sur fractures à l'aide d'un MEB-FEG en électrons secondaires. Les échantillons ont été conservés en condition saturée pendant l'hydratation et séchés à l'échéance souhaitée via le protocole d'arrêt par échange de solvant (Chapitre II § II.4.3).



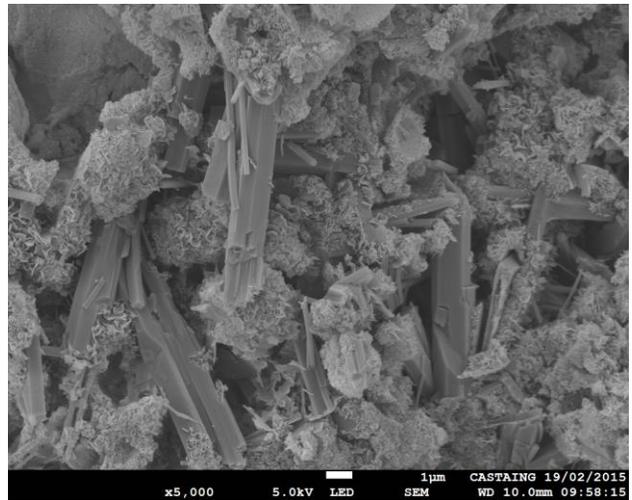
(a) 100% hémihydrate - 7 jours



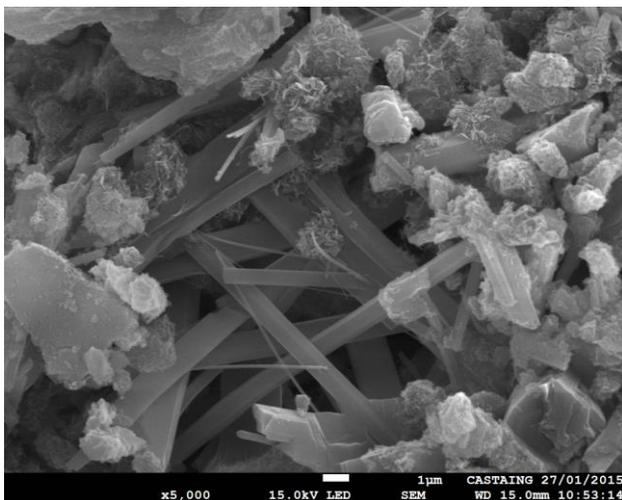
(b) 100% hémihydrate - 28 jours



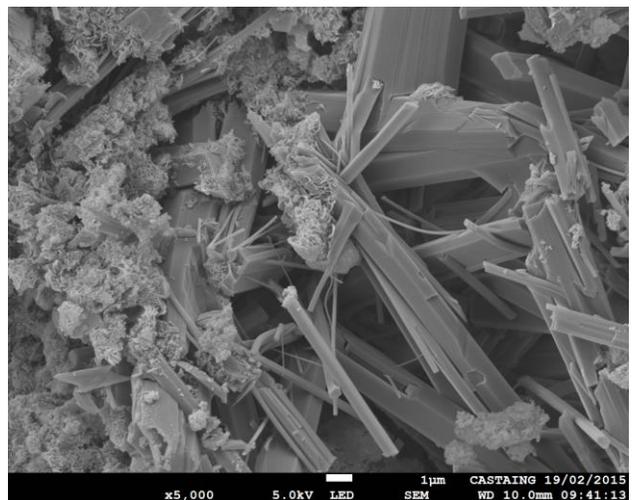
(c) 80% hémihydrate - 7 jours



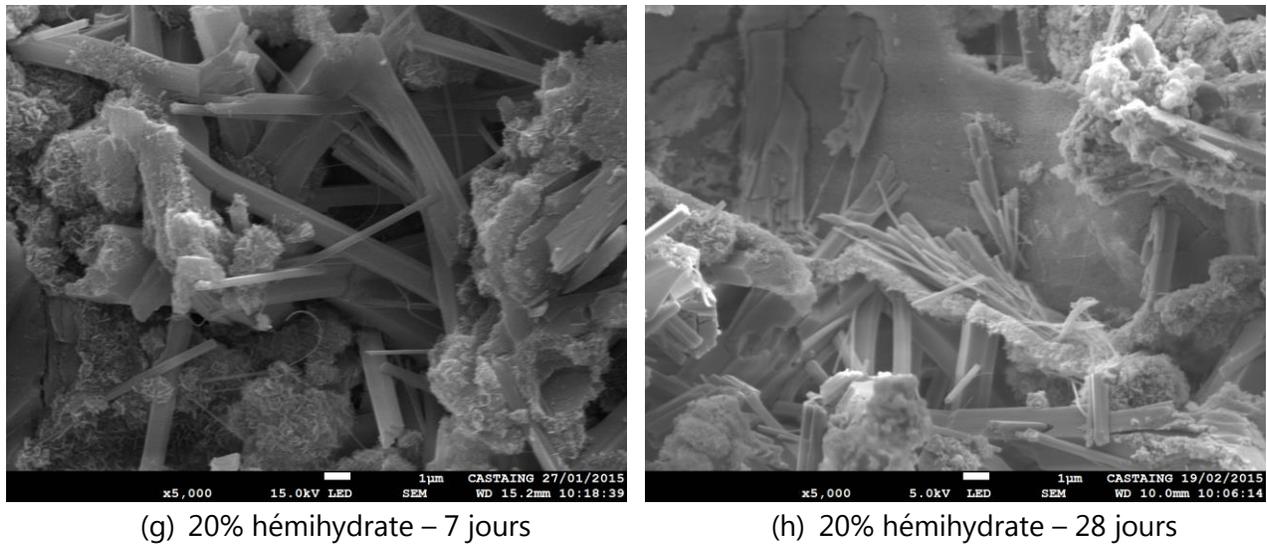
(d) 80% hémihydrate - 28 jours



(e) 50% hémihydrate - 7 jours



(f) 50% hémihydrate - 28 jours



**Figure V.18 : Morphologie des cristaux d'ettringite dans les systèmes contenant 15% en masse de laitier dans le liant et un mélange de sulfates de calcium (hémihydrate et/ou anhydrite) à 7 jours (images à gauche) et 28 jours (images à droites).**

On peut voir à 7 jours une microstructure formée d'agglomérats denses de fins produits d'hydratation tels que l'ettringite et l'hydroxyde d'aluminium ( $\text{AH}_3$ ), enrobant des cristaux anhydres et notamment de gypse pour le système contenant 100% d'hémihydrate (Figure V.18 (a)). A la même échéance, on semble voir des clusters anhydre-produits d'hydratation plus dispersés dans la matrice pour les autres systèmes dont la représentation semble plus faible pour le mélange à 20% d'hémihydrate. Le mélange à 80% d'hémihydrate présente une microstructure où la présence de produits d'hydratations fines semble la plus homogène comparativement aux autres. Ainsi, la rapide transformation du gypse en hémihydrate et le passage en solution des ions sulfates composant ce dernier pourrait créer une formation rapide et massive de produits à la surface des grains anhydres, tandis que l'ajout d'anhydrite pourrait favoriser une précipitation d'ettringite et d' $\text{AH}_3$  mieux répartie au sein de la matrice. Cette meilleure distribution pourrait favoriser la réaction des anhydres et la croissance des produits ettringitiques grâce à un volume disponible plus important.

A 28 jours d'hydratation, on observe une densification de la microstructure pour l'ensemble des systèmes. On remarque que les produits enveloppent plus largement les grains anhydres pour les systèmes à 100% et 80% d'hémihydrate (Figure V.18 (b) et (d)) et apparemment plus localement pour les autres mélanges. Toutefois la morphologie des précipités est sensiblement différente entre le mélange à 100% d'hémihydrate (Figure V.18 (b)) et celui où on a ajouté 20% d'anhydrite (Figure V.18 (h)). Des

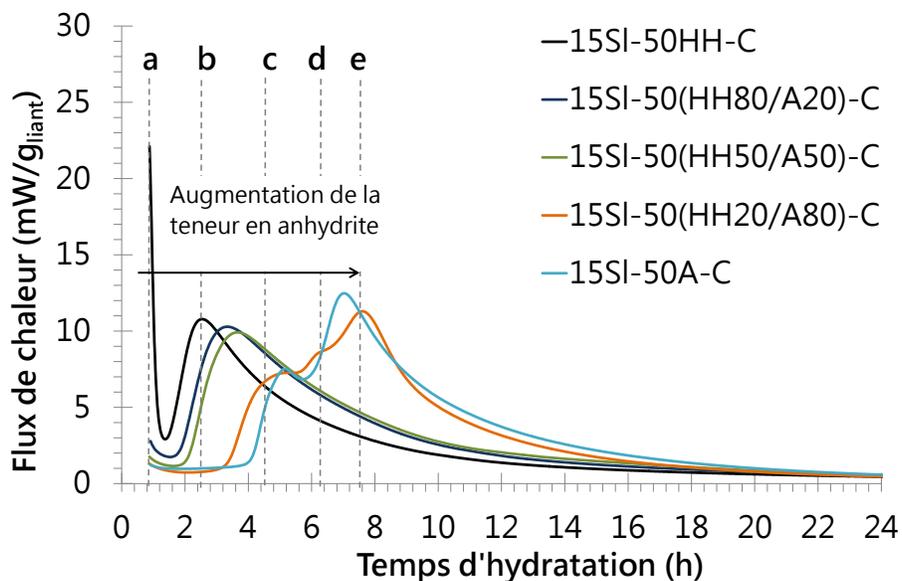
croissances plus structurées, semblant mêler de fines aiguilles et des « tuiles » sont visibles dans le mélange contenant de l'anhydrite tandis que le premier semble constitué de petits amas nodulaires. Les mêmes structures de croissance que le système à 80% d'hémihydrate (Figure V.18 (d)) sont visibles de manière plus localisée dans les mélanges à 50% et 20% d'hémihydrate (Figure V.18 (f) et (h)).

Il existe donc apparemment des différences de morphologie de croissance des produits, qui pourraient expliquer les différences de développement de résistance mécanique. En particulier, une forme de blocage du système se produirait éventuellement conduisant à des amas de produits nodulaires plus denses qui limiteraient le développement de résistance en compression et pourrait également influencer le développement de l'expansion.

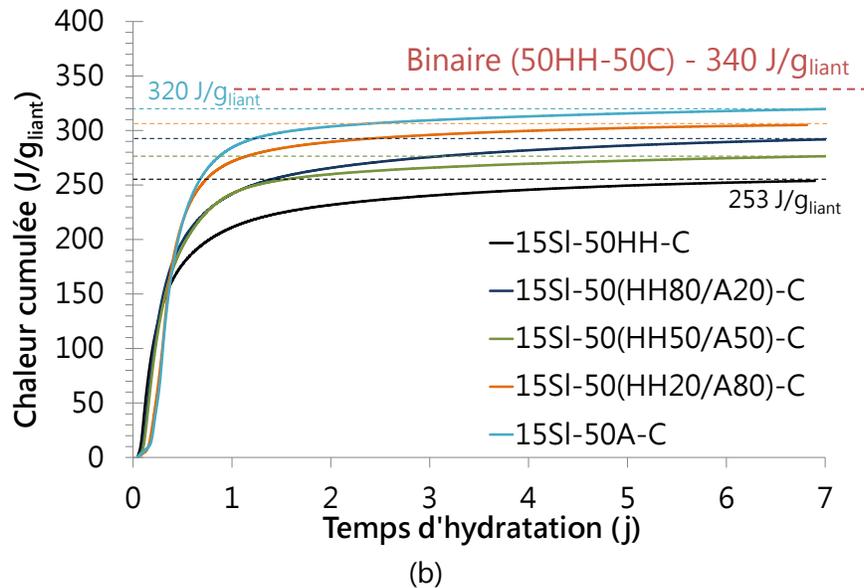
Afin de mieux comprendre les cinétiques de libération des espèces chimiques et notamment des sulfates, des essais de suivi à jeune âge par calorimétrie isotherme sont présentés. Ils sont complétés par une analyse des solutions porales (pH, concentrations ioniques,...) sont présentés dans la partie suivante.

## V.2 Cinétiques d'hydratation à jeune âge

Les cinétiques d'hydratation des systèmes ternaires avec mélange de sulfates de calcium ont été caractérisées par calorimétrie isotherme jusqu'à 7 jours (Figure V.19). Le flux de chaleur normalisé par g de liant est présenté en Figure V.19 (a).



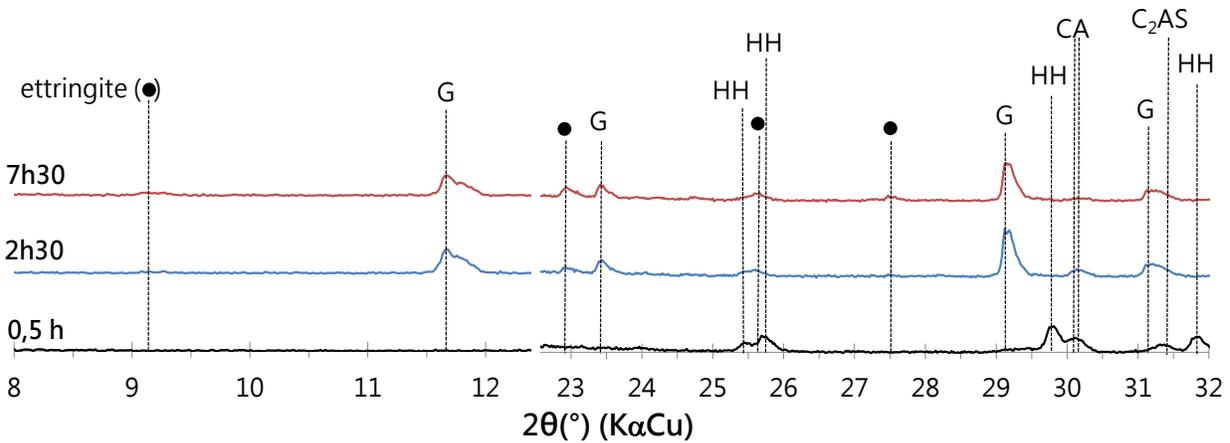
(a)



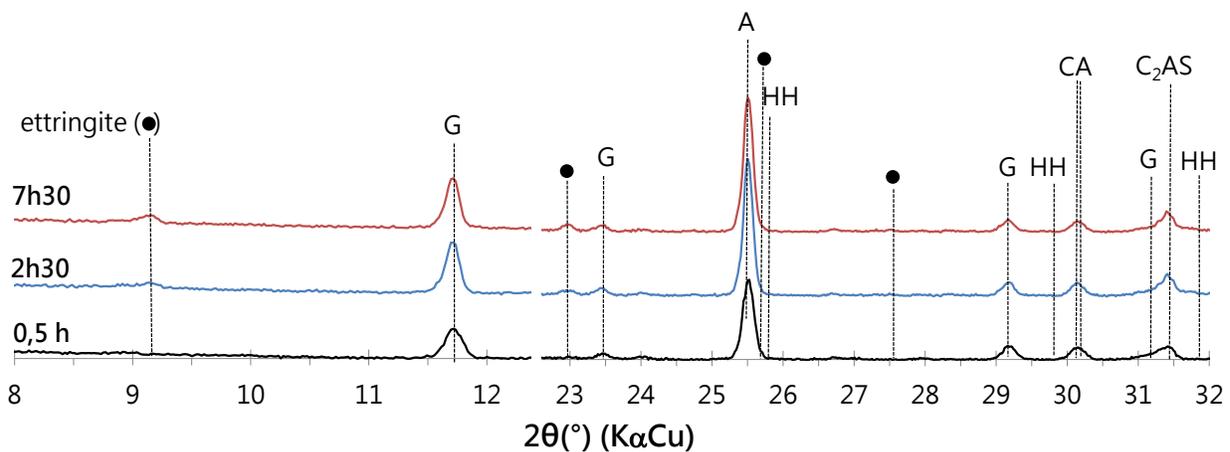
**Figure V.19 : Evolution du flux de chaleur (a) et de la chaleur cumulée (b) des systèmes ternaires avec mélange de sulfate à 20°C durant les 24 premières heures d'hydratation.  $E/L = 0,6$  pour l'ensemble des systèmes.**

**Les pics principaux de réaction (pics (b) et (c) selon les systèmes), correspondant à la formation des produits d'hydratation, interviennent d'autant plus tardivement que la teneur en anhydrite est importante dans le mélange.** Une présence sans doute retardée des sulfates en solution conduit à une précipitation différée des hydrates dans la matrice. Lorsque la proportion en anhydrite est supérieure à la proportion en hémihydrate (soit les systèmes à 80% et 100% d'anhydrite), deux nouveaux pics calorimétriques retardés apparaissent à environ 6 h et 8 h d'hydratation (pics (d) et (e)). Les analyses DRX ne montrent pas de différence significative en termes de produits entre 2h30 et 7h30, avec la présence de gypse et la présence de faibles quantités d'ettringite (Figure V.20 (b) et Figure V.20 (c)).

Concernant le premier pic calorimétrique (pic (a)), l'ajout d'anhydrite provoque a priori une accélération, sans que cela puisse être systématiquement vérifié en raison d'un déclenchement tardif du début de l'essai. Ce pic correspond a priori à la formation de gypse à partir d'hémihydrate mais aussi d'anhydrite. En présence d'hémihydrate et d'anhydrite, du gypse est nettement formé dès 30 minutes alors que l'hémihydrate présent (20% du mélange de sulfate de calcium) semble totalement consommé (Figure V.20 (b)).



(a) 15SI-50HH-C



(b) 15SI-50(HH20/A80)-C

**Figure V.20 : Evolution des produits formés au cours des 8 premières heures d'hydratation par DRX pour les mélanges 15SI-50HH-C (a) et 15SI-50(HH20/A80)-C (b).**

La chaleur cumulée en fonction du temps pour l'ensemble des systèmes montre des différences significatives sur l'intervalle de 2 h à 7 jours (Figure V.19 (b)). **L'augmentation du taux de remplacement de l'hémihydrate par de l'anhydrite conduit de manière générale à une élévation du dégagement cumulé de chaleur sur 7 jours.** Par conséquent, même si la cinétique d'hydratation est ralentie initialement, l'ajout d'anhydrite semble permettre une hydratation continue. Toutefois, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, ce phénomène n'est pas corrélé à une quantité plus importante de produits d'hydratation ou à de meilleures résistances mécaniques mais plutôt à une formation progressive d'hydrates sans blocage dans la cinétique.

Cette observation ne s'applique qu'aux mélanges à forte teneur en anhydrite (100% et 80% d'anhydrite). Ainsi, il est possible que des interactions apparaissent entre les deux types de sulfate de calcium dans les mélanges contenant 50% et 80% d'hémihydrate.

Dans la partie suivante, l'analyse des solutions porales est couplée aux analyses microstructurales afin de mieux comprendre la formation des produits d'hydratation.

### V.3 Disponibilité des espèces en solution pour la formation des produits

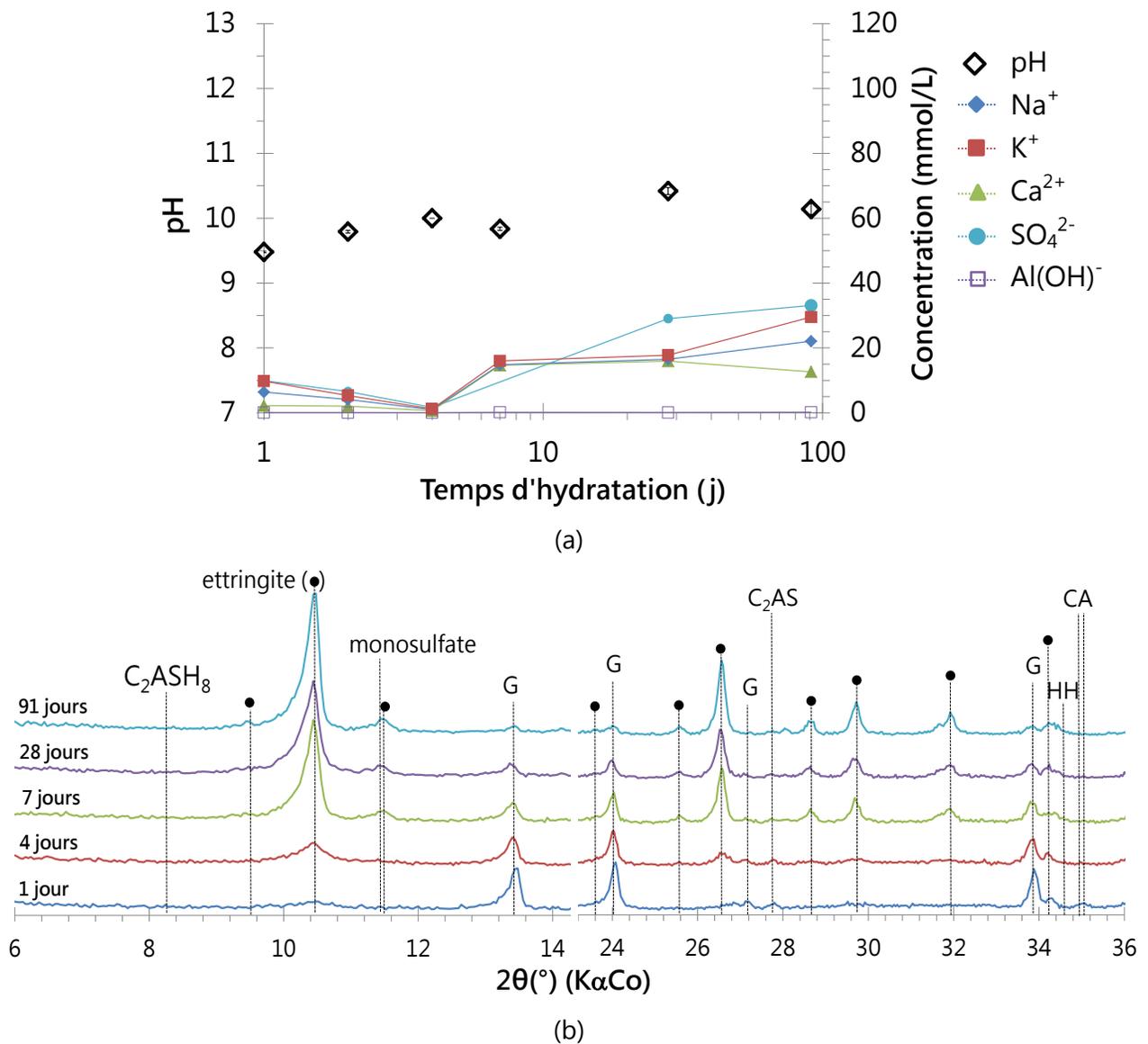
L'évaluation du pH et de la chimie des solutions porales (suivi des concentrations en ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) des formulations contenant 15% de taux de substitution en laitier avec différentes proportions d'hémihydrate et d'anhydrite ont été réalisées après extraction sous charge des solutions interstitielles. L'ensemble des formulations ont été conservées sous eau (cure saturée) à 20°C, avant l'extraction. Afin de mettre en parallèle l'évolution des concentrations dans les solutions et les produits d'hydratation formés, des analyses DRX ont été couplées aux mesures de pH et de concentration pour les différentes formulations testées.

Dans cette étude, les mélanges à 100% et 20% d'hémihydrate ont été étudiés. Le mélange à 80% d'hémihydrate n'a pas pu être investigué en raison de problèmes expérimentaux.

Pour rappel, le mélange à 100% d'hémihydrate présente une cinétique rapide avec un phénomène de blocage en termes de résistances mécaniques au-delà de 28 jours. Le système à 20% d'hémihydrate possède une cinétique beaucoup plus réduite à jeune âge mais un taux de développement de résistance mécanique en compression assez voisin du système à 50 et 80% d'hémihydrate avec le développement de produits d'hydratation de morphologie plus structurée. Par conséquent nous pourrions faire dans la suite un certain nombre de parallèles entre le mélange à 20% d'hémihydrate dont nous disposons et celui à 80% qui nous manque.

#### V.3.1 100% hémihydrate

La Figure V.21 (a) présente les concentrations en ions ainsi que le pH du mélange contenant 15% en masse de laitier et 100% d'hémihydrate, sur l'intervalle de 1 jour à 91 jours. Les diagrammes DRX mesurés à 1, 4, 7, 28 et 91 jours sont présentés en Figure V.21 (b)



**Figure V.21 : Evolution du pH et des concentrations en ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  (a) couplées aux diagrammes de DRX à 1 jour, 4 jours, 7 jours, 28 jours et 91 jours (b) pour le système 15SI-50HH-C. E/L = 0,6 et conservation en cure saturée à 20°C.**

Durant les quatre premiers jours d'hydratation, on distingue une diminution rapide des concentrations en alcalins ( $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ), en calcium et en sulfate, associée à une consommation des anhydres du ciment et d'une partie du gypse. Les ions passés en solution suite à la dissolution des anhydres sont consommés pour permettre la précipitation des premiers produits d'hydratation observés dans les parties précédentes (principalement de l'ettringite et de l' $\text{AH}_3$ ) (Figure V.21 (b)). A partir de 4 jours, les niveaux en ions alcalins ainsi qu'en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  augmentent de manière importante en solution, alors même que de l'ettringite et du monosulfoaluminate dans une moindre

mesure continuent de se former progressivement au cours du temps, même entre 28 et 91 jours (Figure V.21 (b)). La concentration en aluminium (représentée sous la forme hydroxyle d'aluminium ( $\text{Al(OH)}^-$ )) reste faible, indiquant sa consommation permanente. La phase CA est alors consommée. L'aluminium est l'élément limitant qui contrôle la précipitation des produits.

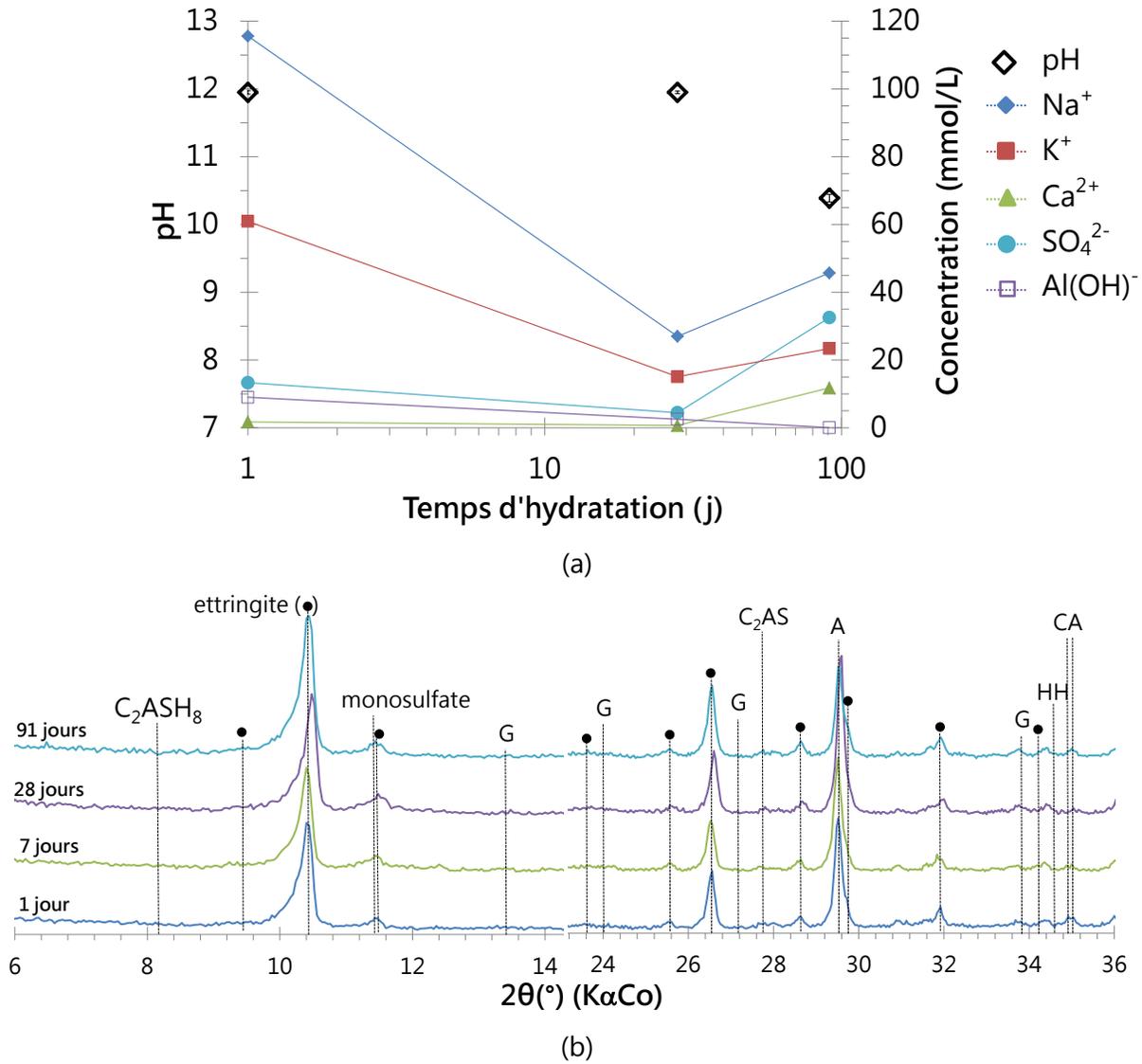
L'augmentation des ions sulfates et calcium après 4 jours correspond au passage en solution de gypse dont la présence en excès alimente la formation des produits ettringitiques. On notera une augmentation des concentrations en éléments alcalins et une légère diminution du calcium en solution à teneur en sulfate constante entre 28 et 91 jours, potentiellement associée à la précipitation de produits secondaires moins riches en soufre (Figure V.21 (a)).

La variation des concentrations en ions dans la solution s'accompagne d'une variation du pH. Tout d'abord on remarque que ce système satisfait bien aux conditions bas pH attendues dans cette étude avec des valeurs systématiquement inférieures à 12.

Durant les quatre premiers jours, le pH de la solution augmente de 0,7 points en passant alors de 9,5 à 10,2. Le passage rapide des ions sulfates en solutions explique en partie ce phénomène. La dissolution des anhydres, conduit à l'augmentation des concentrations en alcalins ( $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ) et en calcium, entraînant une nouvelle augmentation du pH (10,4) entre 7 et 28 jours d'hydratation. A 91 jours le pH s'est abaissé à 10,2 en lien avec la consommation de calcium.

### V.3.2 20% hémihydrate et 80% anhydrite

Par comparaison avec le système précédent, le mélange à 20% d'hémihydrate/80% d'anhydrite présente des variations de pH couplées aux variations de concentrations en ions très différentes (Figure V.22 (a))



**Figure V.22 : Evolution du pH et des concentrations en ions Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al(OH)<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (a) couplées aux diagrammes de DRX (b) pour le système 15SI-50(HH80/A20)-C. E/L = 0,6 et conservation en cure saturée à 20°C.**

L'ajout d'anhydrite s'accompagne d'un pH sensiblement plus élevé que le système à 100% d'hémihydrate et il se maintient jusqu'à 28 jours. Ce pH est toutefois compatible avec la stabilité du sorbant utilisé pour le piégeage du PPFenNi.

Pour rappel, au cours du chapitre IV (Chapitre IV § IV.XX), nous avons constaté que les systèmes dont la teneur en sulfates est importante dans la solution possèdent des pH de l'ordre de 10 (Figure IV.10). L'ajout d'anhydrite, possédant une vitesse de dissolution plus lente, conduit à un passage en solution plus progressif des ions sulfates. Comme nous l'avons vu précédemment (V.2), il semble se confirmer ici que l'hémihydrate minoritaire

passer plus rapidement en solution au détriment de l'anhydrite (Figure V.20 (b)). Il est intéressant de noter d'ailleurs que la présence de calcium en solution semble l'élément limitant qui contrôle la précipitation. Cette cinétique lente de formation des produits à jeune âge contrôlée par la dissolution progressive de l'anhydrite permet la formation d'hydrate de morphologie plus structurée (V.1.2) avec un meilleur gain de résistances mécaniques dans le temps.

Au-delà de 28 jours, le pH tend à se stabiliser autour de 10,5, avec une concentration de  $\text{Na}^+$  en solutions plus importante. Il est possible que ce dernier soit moins capté lors de la formation de l'ettringite. Pour le reste des espèces, l'évolution dans le temps de la concentration des ions est assez similaire au système avec 100% d'hémihydrate, avec une augmentation des espèces  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  (dissolution du sulfate de calcium) en condition de déficit d'aluminium. La différence est qu'elle semble se prolonger sur toute la durée des mesures grâce à la dissolution progressive de l'anhydrite. L'ettringite continue de se former tout au long de cette période grâce à la présence résiduelle de CA et  $\text{C}_2\text{AS}$ , en plus de l'anhydrite même à 91 jours (Figure V.22 (b)).

On voit donc que l'ajout d'anhydrite permet une disponibilité plus progressive des sulfates, sans doute à l'origine du développement d'une structure ettringitique plus dense.

### V.3.3 Effet de l'augmentation du taux de substitution de laitier

Le Tableau V.4 rassemble les valeurs de pH et de concentrations en ions dans la solution à 28 et 91 jours des systèmes ternaires substitués à hauteur de 30% en masse de laitier.

	$\text{pH}_{\text{mesuré}}$	$\text{Na}^+$ (mmol/L)	$\text{K}^+$ (mmol/L)	$\text{Ca}^{2+}$ (mmol/L)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mmol/L)	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (mmol/L)
<b>30SI-50HH-C</b>						
28 jours	10,3	15,8	17,2	16,6	29,0	0,08
91 jours	11,3	18,6	20,4	13,9	25,5	0,03
<b>30SI-50A-C</b>						
28 jours	11,0	23,1	15,1	7,1	19,3	0,06
91 jours	11,7					

**Tableau V.4 : Recensement du pH et des concentrations en ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) présents dans les solutions à 28 jours et 91 jours pour les systèmes ternaires substitués à hauteur de 30% en masse de laitier.**

Il apparaît qu'à 28 jours, le pH ainsi que la teneur en  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  des systèmes avec 100% d'hémihydrate sont équivalents quel que soit le taux de substitution en laitier (15% ou 30% en masse). En revanche, à plus longue échéance (91 jours), le système à 30% de laitier possède un pH équivalent à 11,3 contre 10,3 pour le mélange à 15% (Figure V.21 (a)). Cette augmentation du pH et de la teneur en sodium et potassium par rapport aux mesures faites à 28 jours, peut être éventuellement liée à une meilleure hydratation du système conduisant à de meilleures performances mécaniques (III.2.3). De même, l'hydratation du laitier, responsable d'une augmentation de la concentration en calcium, aluminium et en alcalins dans la solution, peut justifier l'augmentation des concentrations et du pH de la solution à long terme de ces mélanges.

## VI. Synthèse et conclusion

L'objectif de ce chapitre a été de montrer l'intérêt de l'ajout de laitier dans un système ettringitique afin de :

- Diminuer le dégagement de chaleur généré au cours de l'hydratation.

L'ajout de 15% et 30% de laitier dans le système a permis d'abaisser les chaleurs dégagées au cours de l'hydratation de près de 23%. Lorsque la teneur en laitier atteint les 50%, la diminution de chaleur atteint les 44%. Ces observations permettent de confirmer que les systèmes ternaires se rapprochent du critère de température qui est de 80°C dans un fût de cimentation.

- Conserver les caractéristiques ettringitiques et bas pH.

L'étude microstructurale a notamment permis de confirmer que la substitution du mélange CAC-HH par du laitier ne modifie pas la nature des produits formés ainsi que le pH des solutions poreuses. Celui-ci varie entre 10 et 10,5 au cours des 91 jours d'hydratation.

Il est également probable que l'hydratation des mélanges et plus particulièrement du laitier, observé par suivi des résistances mécaniques en compression, conduit à la précipitation de nouveaux hydrates tels que les silicates hydratés (C-S-H et C-A-S-H). En raison de leurs structures mal cristallisées (amorphe), les études microstructurales principalement réalisées par DRX et ATG-DSC, n'ont pas permis de les détecter.

- Augmenter les propriétés mécaniques des systèmes.

Les résultats ont permis de mettre en avant le gain en résistance obtenu par les systèmes ternaires. Celui-ci atteint les 50%, dans le cas d'un mélange substitué à hauteur de 30% et 23% pour un mélange contenant 50% de laitier dans le liant. En comparaison avec des systèmes substitué par du quartz de répartition granulométrique similaire à celle du laitier, nous avons pu confirmer une activation du laitier à jeune âge (7 jours) et à long terme (91 jours), malgré le faible pH de la solution interstitielle.

Il est ainsi apparu que les systèmes ternaires permettaient de répondre à l'ensemble des critères thermiques, bas pH, rhéologiques et mécaniques imposés par le cahier des charges.

Les problématiques d'expansion ont également pu être résolues grâce notamment à l'emploi de laitier. Cependant, les résultats ont révélé que les systèmes composés de 100% d'hémihydrate et contenant une faible teneur en laitier (15%) conserve un caractère expansif. Afin de corriger ce phénomène, des mélanges contenant des sulfates de calcium de solubilités différentes (hémihydrate/anhydrite) ont été testés. Il en ressort que l'emploi d'anhydrite (sulfate de calcium à dissolution lente) permet d'éviter le phénomène d'expansion de ce système faiblement substitué par du laitier (15%).

De par leurs différences de solubilité, les sulfates de calcium influencent la cinétique de réaction des anhydres du mélange, permettant ainsi une modification du pH (valeur de pH maximale dans la limite de stabilité du PPF<sub>e</sub>Ni) ou encore une modification de la morphologie des hydrates. Ainsi, dans le cas d'un mélange composé de 100% d'hémihydrate, les produits d'hydratation (ettringite et AH<sub>3</sub>) semblent être sous forme nodulaire (petit amas sphériques). Lorsque de l'anhydrite est substitué à l'hémihydrate, la croissance des hydrates semble mieux structurée et on peut alors distinguer de fines aiguilles (ettringite) mêlées à des « tuiles » (AH<sub>3</sub>). Ces différentes modifications, couplées à un excès de sulfate dû à la condition sur-stœchiométrique, conduit à une possible activation du laitier (activation sulfatique). Enfin, les mélanges hémihydrate/anhydrite ont permis au système contenant une faible teneur en laitier d'acquérir de meilleures performances mécaniques, illustrant l'aspect positif des mélanges de sulfate de calcium dans les mélanges ettringitiques.

L'ensemble des informations recueillies au cours des précédents chapitres (Chapitre III, IV et V) a conduit au développement d'un liant susceptible d'être utilisé pour le conditionnement d'un déchet de type boue. Ceci sera l'objectif du chapitre suivant (Chapitre VI), au cours duquel les différents paramètres développés précédemment (fort

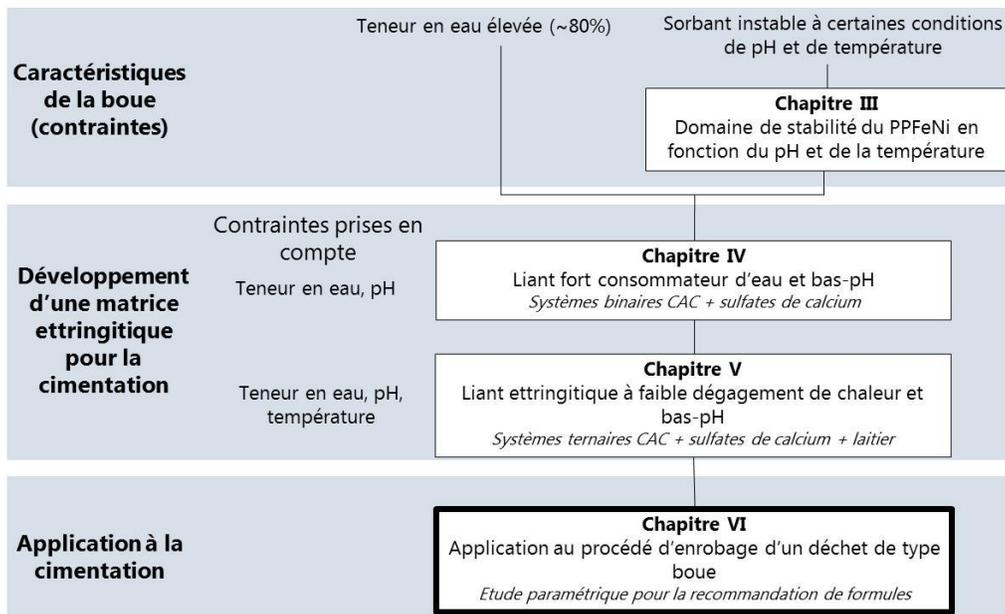
rapport E/L associé à l'incorporation du déchet, rapport CA/C $\bar{S}$ Hx, teneur en laitier et ratio HH/anhydrite) seront testés.

# CHAPITRE VI

## Application au procédé d'enrobage d'un déchet de type boue

Ce chapitre a pour objectif d'effectuer une étude paramétrique en vue d'optimiser les paramètres de compositions. Enfin, des essais de cimentation avec des boues réelles sont réalisés à l'échelle laboratoire.

Cimentation d'une boue de retraitement des effluents liquides



## Sommaire

---

I. Introduction.....	246
II. Faisabilité du procédé de cimentation d'une boue simulée dans un liant ettringitique .....	248
II.1 Etude de faisabilité du procédé de cimentation .....	248
II.1.1 Nomenclature et domaine d'étude des formations .....	248
II.1.2 Critères de stabilité du sorbant.....	249
II.1.3 Comportement rhéologique .....	250
II.1.4 Les propriétés mécaniques .....	251
II.1.5 Synthèse.....	254
II.2 Définition du domaine expérimental.....	255
III. Etudes paramétriques du procédé de cimentation .....	259
III.1 Effet de la teneur en déchet dans la matrice cimentaire.....	259
III.1.1 Comportement rhéologique .....	259
III.1.2 Propriétés mécaniques .....	260
III.2 Effet de la teneur en sulfate de calcium et en laitier.....	261
III.2.1 Comportement rhéologique .....	261
III.2.2 Propriétés mécaniques .....	264
III.3 Effet de la finesse du laitier .....	268
III.4 Sélection des matrices d'enrobage pour le procédé de cimentation d'un déchet de type boue .....	273
III.4.1 Pré-sélection des matrices en fonction des propriétés rhéologiques et mécaniques.....	273
III.4.1.1 Mélanges contenant 15% en masse de laitier.....	274
III.4.1.2 Mélanges contenant 30% en masse de laitier.....	277
III.4.1.3 Synthèse .....	279
III.4.2 Estimation des critères du sorbant.....	280

III.4.2.1	pH de la solution interstitielle .....	280
III.4.2.2	Modélisation de la température .....	280
IV.	Application à la cimentation d'une boue de type « Fukushima » et perspectives .....	289
V.	Conclusion.....	293

## I. Introduction

Ce travail de thèse cherchait à trouver une ou plusieurs solutions pour le conditionnement de déchets nucléaires de type boue issue de la décontamination d'effluents liquides contenant des radionucléides tels que du césium ( $^{137}\text{Cs}$ ) et du strontium ( $^{90}\text{Sr}$ ). Au cours du procédé de décontamination de ces effluents liquides, les différents radionucléides sont respectivement piégés dans le PPF<sub>e</sub>Ni (hexacyanoferrate de nickel potassium) et le sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) (Chapitre I § I.3.2.3).

L'étude bibliographique a révélé l'intérêt des systèmes ettringitiques comme matrice d'enrobage de ces déchets, contenant une phase liquide et une phase solide (Chapitre I § I.4.2). Cependant, afin de procéder à la cimentation d'un déchet radioactif, rappelons qu'il est nécessaire de respecter trois principaux critères, imposés par l'industriel :

- Comportement rhéologique des matrices développées :
  - Bonne maniabilité (écoulement continu de la pâte au cône de Marsh) et absence de ségrégation des mélanges avant prise,
  - Pas de ressuage permis, 24 h après la mise en place.
- Caractéristiques de la matrice durcie avec déchet :
  - Résistance mécanique à la compression de 8 MPa à atteindre à 91 jours (cure saturée et endogène),
  - Minimisation du flux thermique (la température maximale dans le cœur d'un colis doit être inférieure ou égale à 80°C).
- Stabilité chimique du sorbant utilisé :
  - Garantir une faible alcalinité ( $\text{pH} \leq 11$ ) des mélanges cimentaires,
  - Garantir un faible dégagement de chaleur lors de l'hydratation des mélanges cimentaires (sensibilité du sorbant à la température).

L'étude sur la stabilité d'une boue de type « Fukushima » en fonction du pH et de la température a montré que le PPF<sub>e</sub>Ni (sorbant du césium) est chimiquement stable dans une gamme de pH allant de 8 à 12 et pour une gamme de température comprise entre 20°C et 80°C (Chapitre III). De même, les précédentes études ont permis d'optimiser les paramètres assurant le développement d'un liant ettringitique à la fois fort consommateur d'eau, bas-pH (Chapitre IV), et dans lequel la chaleur dégagée au cours de l'hydratation a été minimisée (Chapitre V). A partir de l'ensemble des données

récoltées et des trois principaux critères, nous allons procéder dans ce chapitre à **l'optimisation de la matrice cimentaire permettant l'enrobage d'un déchet nucléaire de type boue**. Cette étape d'enrobage est basée sur deux principaux paramètres :

- Le taux d'incorporation (T.I) ; qui correspond au pourcentage massique de déchet sec incorporé dans la matrice cimentaire.
- L'extrait sec du déchet aussi noté Taux de Déchet Sec (T.D.S).

$$TDS = \frac{m_{\text{déchet sec}}}{m_{\text{déchet sec}} + m_{\text{eau}}} \quad \text{Equation VI.1}$$

Dans le cadre du conditionnement d'un déchet de type boue, les bornes fixées par l'industriel (AREVA N.P) pour ces deux paramètres sont présentées dans le Tableau VI.1.

	Valeur minimale (% massique)	Valeur maximale (% massique)
T.I	5,0	15,0
T.D.S	8,0	20,0

**Tableau VI.1 : Bornes minimales et maximales du taux d'incorporation (T.I) et de l'extrait sec de la boue (T.D.S) fixées par l'industriel.**

Parce qu'elles sont représentatives d'une boue « réelle », les valeurs pour le taux d'incorporation équivalentes à 8,4%, 10,4% et 11,5% ont été sélectionnées. De même, la valeur de l'extrait sec de la boue a été fixée à 19,6%.

Dans le but d'optimiser l'étude du procédé de cimentation, celle-ci a été divisée en trois grandes parties. La première partie est axée sur l'étude de la faisabilité du procédé de cimentation d'un déchet simulé. La seconde partie se concentre sur l'optimisation de la matrice cimentaire. La troisième partie présente l'effet de l'ajout d'une boue « réelle » sur les mécanismes d'hydratation des mélanges et les propriétés mécaniques associées.

Au cours de ces travaux, le déchet à cimenter apparaît sous deux aspects :

- Le quartz (déchet simulé),
- La boue « réelle » de type « Fukushima ».

Dans un premier temps, le choix de l'emploi du quartz réside dans son inertie chimique par rapport à la matrice cimentaire, pratique courante de l'entreprise. Ainsi, seuls les paramètres physiques tels que l'effet de dilution et l'augmentation de la surface de nucléation interviennent dans ces mélanges. Dans un second temps, nous avons procédé

à la synthèse d'une boue « réelle » de type « Fukushima » (composition décrite dans le chapitre II § I.2.2) afin d'étudier son effet à la fois chimique et physique sur l'hydratation de la matrice cimentaire.

## II. Faisabilité du procédé de cimentation d'une boue simulée dans un liant ettringitique

Les objectifs de cette première partie sont de :

- Vérifier la faisabilité de la cimentation d'un déchet simulé à partir des matrices développées dans les chapitres précédents.
- Définir les bornes des paramètres de formulations en vue d'une optimisation des matrices.

Les matériaux utilisés dans ce programme expérimental sont présentés dans le chapitre II (Tableau II.3) : ciment d'aluminate de calcium (noté C), hémihydrate (noté HH), anhydrite (notée A), laitier (noté SI1 pour le laitier « classique » et SI2 pour le laitier « superfin »), déchet solide (noté D) et eau (notée E). Ils sont identiques à ceux utilisés lors des précédentes études détaillées dans les chapitres IV et V.

### II.1 Etude de faisabilité du procédé de cimentation

#### II.1.1 Nomenclature et domaine d'étude des formulations

Sur la base des quatre critères du cahier des charges, nous avons tenté de cimenter une boue simulée d'extrait sec fixé à 19,6%. Le Tableau VI.2 rassemble les bornes des formulations utilisées pour l'élaboration de ces essais préliminaires. Les différentes formulations sont notées :

- xSI-yHH-C<sub>1,14</sub> où x désigne le % massique de laitier dans le liant et y correspond à la notation des conditions sur-stœchiométriques (y = 50), stœchiométrique (y = 40) et sous-stœchiométriques (y = 30) décrites dans le chapitre IV § II. La teneur en déchet dans la pâte de ciment correspond à un rapport E/L égal à 1,14, indiqué en fin de notation.
- xSI-y(HH $\alpha$ /A $\beta$ )-C<sub>0,6</sub> où x désigne le % massique de laitier dans le liant et y correspond à la notation des différentes conditions stœchiométriques testées. Les

notations  $\alpha$  et  $\beta$  correspondent respectivement aux proportions massiques en hémihydrate et anhydrite dans le mélange telle que  $\alpha + \beta$  est égal à 100%.

Constituants	Notation	Bornes (%massique)
Laitier	SI	$6,2 \leq SI \leq 28,6$
Ciment	C	$10,5 \leq C \leq 34,4$
Hémihydrate	HH	$0,0 \leq HH \leq 23,9$
Anhydrite	A	$0,0 \leq A \leq 23,9$
Déchet solide	D	$8,4 \leq D \leq 11,5$
Eau	E	$34,5 \leq E \leq 47,2$

**Tableau VI.2 : Bornes inférieures et supérieures des proportions massiques des différents constituants, utilisées pour les essais préliminaires.**

Les bornes présentées dans le tableau ci-dessus correspondent aux pourcentages massiques de chaque constituant par rapport à la masse totale de pâte de ciment. Les proportions massiques des constituants du liant (laitier + CAC + sulfates) correspondent à :

- 15% massique  $\leq$  Laitier (SI)  $\leq$  50% massique.
- 30% massique  $\leq$   $CA/C\bar{S}H_x$   $\leq$  50% massique.

Les rapports  $CA/C\bar{S}H_x$  correspondent aux conditions sous-stœchiométrique (30%) et sur-stœchiométrique (50%).

Afin de réaliser des essais correspondant au mieux aux caractéristiques du déchet « réel » (boue de type « Fukushima »), il a été décidé de fixer la **granulométrie du déchet simulé à un  $D_{50}$  égal à 3  $\mu\text{m}$** .

### II.1.2 Critères de stabilité du sorbant

#### pH solution porale :

Le Tableau VI.3 liste les pH des solutions interstitielles obtenues après extraction sous charge des systèmes contenant différentes proportions en déchet (8,4% et 11,5%). Les mesures ont été réalisées après 7 jours de cure en condition saturée. Il apparaît que les pH des solutions est principalement contrôlés à jeune âge (7 jours) par la teneur en sulfate de calcium (ici HH) dans le mélange. Ainsi le pH des solutions est compris entre 12,0 et 12,6 pour le système stœchiométrique ( $CA/C\bar{S}H_x = 40\%$  massique) et chute de deux points lorsque le système se trouve en excès de sulfate (condition dite sur-stœchiométrique,  $CA/C\bar{S}H_x = 50\%$  massique), respectant ainsi le critère de pH

recherché pour une application de cimentation d'un déchet contenant du PPF<sub>e</sub>Ni (Chapitre III). Comme attendu, les résultats présentés dans ce Tableau VI.3 montre que l'ajout de déchet inerte dans la pâte, quel que soit sa teneur, n'influence pas le pH des solutions porales à 7 jours.

Notation	Déchet (% massique)	pH
<b>Condition stœchiométrique</b>		
15SI-40HH-C_0,6	8,4	12,6
50SI-40HH-C_1,14	11,5	12,3
<b>Condition sur-stœchiométrique</b>		
15SI-50HH-C_0,6	8,4	10,3
15SI-50HH-C_1,14	11,5	10,0
50SI-50HH-C_1,14	11,5	10,1

**Tableau VI.3 : Mesure du pH des solutions porales réalisés à 7 jours sur des systèmes contenant différentes teneur en déchet et différents rapports CA/C\$H<sub>x</sub> (cond.stœchiométrique et cond.sur-stœchiométrique). La teneur en extrait sec du déchet est fixée à 19,6%.**

#### Température dans le fût :

Afin de minimiser le nombre d'essais à réaliser, la température dégagée lors de l'hydratation du liant dans un fût standard (213 l) sera vérifié sur les systèmes retenus (voir partie III.4.2.2). Pour rappel, la dimension du fût est détaillée en annexe (A.7.)

### II.1.3 Comportement rhéologique

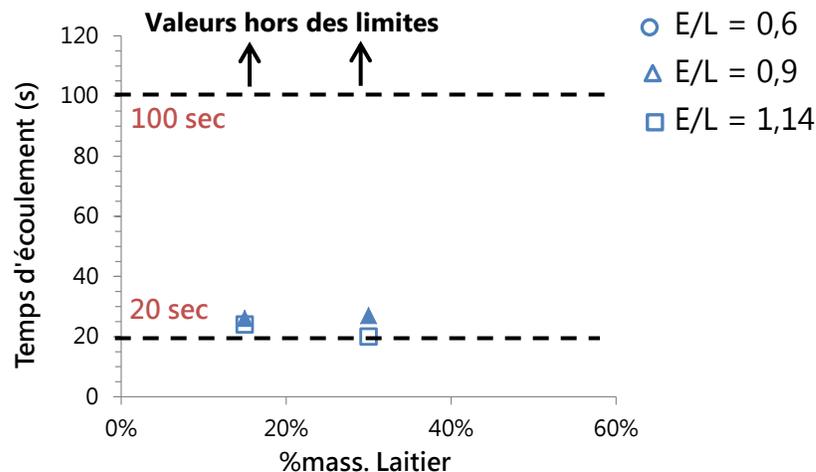
Les propriétés rhéologiques des différents coulis ont été mesurées au cône de Marsh ayant un ajutage fixé à 4 mm. Afin de minimiser la quantité de pâte à préparer, la mesure a été réalisée sur un volume de coulis égal à 500 ml (Chapitre II § V.1).

Pour rappel, les critères de maniabilité fixés empiriquement sont :

- $20 \leq t \text{ (s)} \leq 100$  : Maniabilité acceptable correspondant à un écoulement continue du coulis.
- $t \text{ (s)} \geq 100$  : Maniabilité non acceptable correspondant à un écoulement saccadé du coulis.

La Figure VI.1 présente les temps d'écoulements d'un système ternaire en condition sur-stœchiométrique et contenant différents taux d'incorporation en déchet simulé, en fonction de la proportion en laitier dans le liant. Ces résultats mettent en avant

l'influence du taux d'incorporation en déchet simulé dans la matrice sur leur comportement rhéologique. Ainsi l'augmentation de la teneur, associée à une augmentation du rapport E/L entraîne une diminution du temps d'écoulement. On observe pour les mélanges à E/L de 0,9 à 1,14 que le temps d'écoulement est satisfaisant, ce qui n'est pas le cas des mélanges à E/L de 0,6. Par ailleurs, un phénomène de ségrégation a souvent été rencontré pour un taux de 50% de laitier. D'un point de vue rhéologique, nous pouvons donc privilégier des mélanges jusqu'à 30% de laitier, à taux d'incorporation en déchet élevé.



**Figure VI.1: Mesures des temps d'écoulement obtenus pour des mélanges ternaires contenant différents taux d'incorporation en déchet simulé. Un taux à 8,4%\_E/L = 0,6 (représenté par des cercles pleins), un taux à 10,4%\_E/L = 0,9 (représenté par des triangles pleins) et un taux à 11,5%\_E/L = 1,14 (représenté par des carrés vides).**

## II.1.4 Les propriétés mécaniques

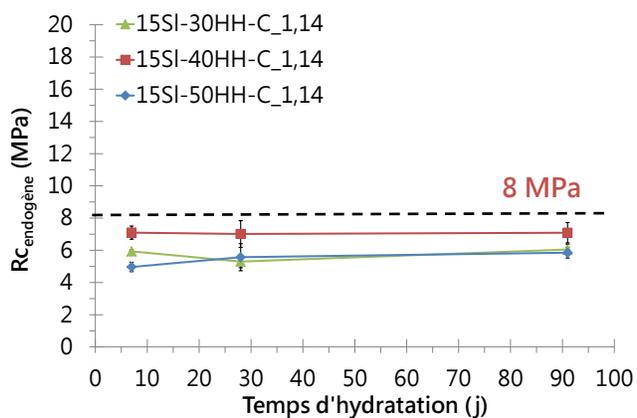
### Influence de la teneur en laitier :

La Figure VI.2 présente les propriétés mécaniques en compression des différentes formulations à E/L le plus élevé (1,14, correspondant à un taux d'incorporation de 11,5%) en fonction du temps de cure. L'ensemble des éprouvettes ont été conservées en cure endogène (cure en sac étanche). Pour rappel, le cahier des charges impose l'obtention de résistance en compression équivalente à 8 MPa à 91 jours pour deux conditions de cure (cure saturée et cure endogène).

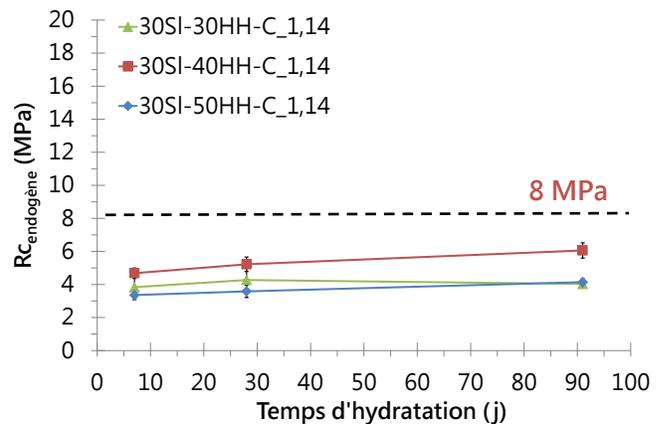
Dans un premier temps, cette figure montre qu'aucune formulation présentée ne respecte la condition des 8 MPa à atteindre à 91 jours (en cure endogène). Par ailleurs, pour pratiquement tous les mélanges, il y a peu d'évolution des résistances au court du

temps. Enfin, à l'exception du mélange sur-stœchiométrique contenant 50% en masse de laitier dans le liant, l'augmentation de la teneur en laitier conduit à une diminution des résistances mécaniques en compression. Les faibles résistances en compression sont liées à l'ajout d'une matière peu réactive à jeune âge (laitier), voire inerte (quartz), provoquant ainsi un effet de dilution dans la matrice cimentaire.

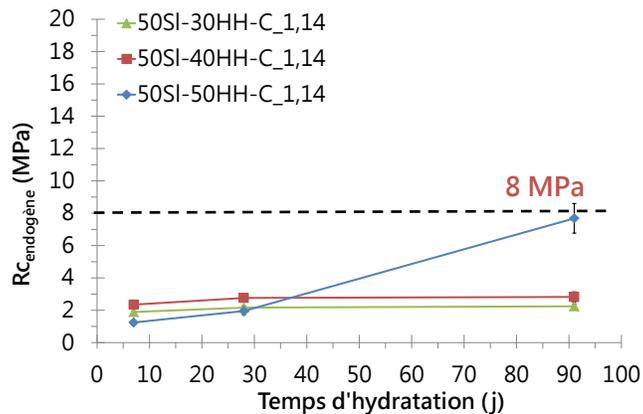
Ces premiers résultats négatifs nous ont amenés à modifier la composition du liant afin d'améliorer le comportement mécanique des mélanges avec déchet, notamment en activant la réactivité du laitier.



(a) 15% mass. Laitier



(b) 30% mass. Laitier



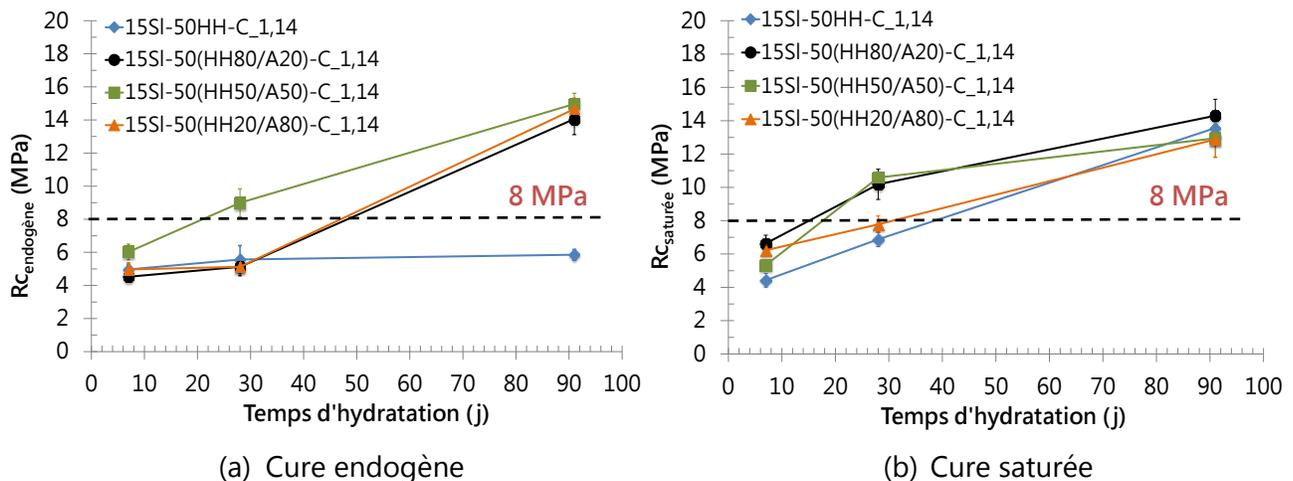
(c) 50% mass. Laitier

**Figure VI.2: Résultats de résistances en compression des mélanges ternaires contenant 11,5% de déchet solide ayant un  $D_{50}$  égal à 3  $\mu\text{m}$ . Conservation en cure endogène.**

### Influence de la nature des sulfates de calcium :

Le chapitre précédent a révélé l'intérêt du mélange de sulfate de calcium de solubilités différentes (hémihydrate et/ou anhydrite) sur les propriétés mécaniques des mélanges ettringitiques (Chapitre V § V.1). Dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques présentées précédemment, des essais de cimentation ont été réalisés avec des matrices contenant des mélanges de sulfates de calcium.

La Figure VI.3 présente les résultats des résistances en compression de ces matrices cimentaires en fonction du temps d'hydratation et selon les deux modes de cure : cure endogène (Figure VI.3 (a)) et cure saturée (Figure VI.3 (b)). Le taux d'incorporation du déchet simulé dans la matrice est de 11,5%, correspondant ainsi à un rapport E/L de 1,14. Ces résultats montrent que l'ensemble des systèmes contenant des mélanges de sulfates répondent au critère des 8 MPa imposé par le cahier des charges. Cette figure met également en évidence que le mélange permet d'éviter l'influence néfaste d'une condition de cure sévère (cure endogène) sur les propriétés mécaniques des matrices cimentaires.

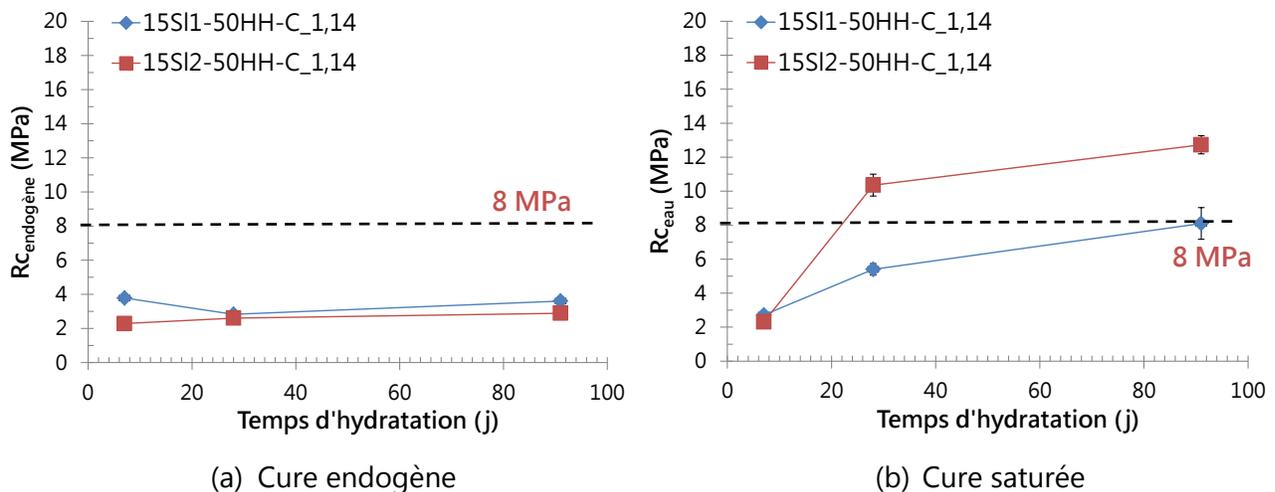


**Figure VI.3: Résistances en compression des mélanges ternaires contenant 11,5% de déchet simulé ( $D_{50} = 3 \mu\text{m}$ ) et contenant différentes natures de sulfates de calcium.**

### Influence de la finesse du laitier :

Le second paramètre testé dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques à jeune âge et moyen terme (28 jours), est la finesse du laitier [155]–[158]. Deux finesses de laitier ont été utilisées et sont équivalentes à  $4\,300 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$  (noté SI1) et  $6\,800 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$  (noté SI2) (description caractéristiques des laitiers Tableau II.3).

La Figure VI.4 compare les résultats de résistances en compression des mélanges contenant du laitier classique (noté SI1 – représenté par la courbe bleu) et du laitier superfin (noté SI2 – représenté par la courbe rouge). Les résistances ont été mesurées entre 7 jours et 91 jours de cure en condition endogène (Figure VI.4 (a)) et saturée (Figure VI.4 (b)). Dans un premier temps, on constate que les résistances obtenues en cure endogène pour les deux finesses de laitier, ne respectent pas le critère des 8 MPa. De même, ces résultats mettent en avant la forte influence de la condition de cure sur les propriétés hydrauliques des systèmes. En effet, en condition endogène (condition sévère), les résistances mécaniques des mélanges évoluent peu durant 91 jours, par manque d'eau dans le système (Figure VI.4 (a)). En revanche, en condition saturée (condition favorable à la précipitation d'hydrates), un gain en résistance est observée à moyen terme (28 jours) et se prolonge à plus long terme (Figure VI.4 (b)) [159]. Ce gain est d'autant plus important que la finesse du laitier est grande [155]. Ces résultats confirment l'importance de la cure des laitiers.



**Figure VI.4: Résistances en compression des mélanges ternaires contenant 11,5% de déchet simulé ( $D_{50} = 3 \mu\text{m}$ ) et des laitiers de différentes granulométrie : Laitier classique (noté SI1) (courbes bleues) et Laitier superfin (noté SI2) (courbes rouges). E/L = 1,14.**

### II.1.5 Synthèse

Les résultats de l'étude sur la faisabilité du procédé d'enrobage de déchet de type boue dans une matrice cimentaire, ont permis de mettre en évidence les conditions limites pour lesquelles cette application est réalisable. Ces conditions, ayant servis à fixer les limites de l'étude paramétrique, sont résumées dans l'encadré suivant :

**Cimentation de déchet de type boue  
de « Fukushima » (avec PPF<sub>e</sub>Ni)**

- a) Teneur en sulfate **nécessaire :**  
**condition sur-stœchiométrique**
- b) Taux d'incorporation en déchet :  
 **$8,4\% \leq T.I \leq 11,5\%$**
- c) Teneur en laitier limite dans le liant :  
**%mass. Laitier  $\leq 30\%$**

La première condition est fixée par le pH ; la condition sur-stœchiométrique est la seule permettant d'assurer des valeurs inférieures à 12 (Chapitre V). La deuxième condition représente les taux d'incorporation en déchet. Pour tous les taux d'incorporation étudiés, au moins un mélange remplit tous les critères du cahier des charges. Ils seront donc conservés pour l'étude paramétrique. La troisième condition correspond au taux de laitier pour lequel la stabilité du mélange est garantie.

Afin d'élargir le domaine d'application de ces matrices à des boues qui pourraient ne pas contenir de PPF<sub>e</sub>Ni, nous avons décidé de garder la condition sous-stœchiométrique, pour laquelle le pH est le plus élevé. Cela pourrait avoir un effet positif sur la réactivité du laitier.

Les essais exploratoires ont également permis d'illustrer les différentes pistes d'amélioration possibles du critère des 8 MPa à 91 jours :

- Mélanges de sulfate de calcium.
- Augmentation de la finesse du laitier.

La suite de cette partie présente les bornes pour chaque constituant du mélange fixées à partir des informations recueillies au cours de cette étude de faisabilité.

## II.2 Définition du domaine expérimental

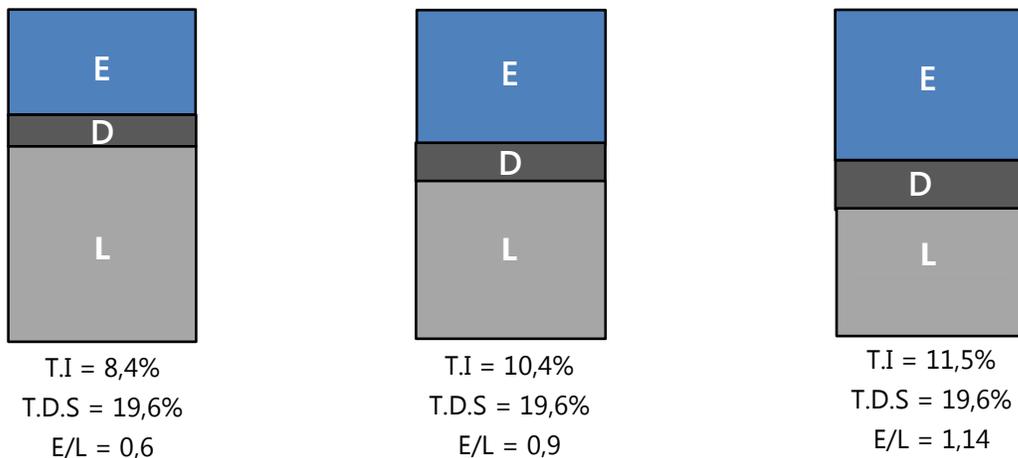
Dans le cadre des travaux sur la cimentation, une démarche paramétrique visant à étudier l'influence des différents paramètres de formulations sur les propriétés chimiques, thermiques, rhéologiques ou encore mécaniques a été adoptée. Les

différents paramètres choisis sont : le taux d'incorporation du déchet solide (D) dont l'extrait sec est fixé à 19,6% à l'intérieur de la matrice cimentaire (SI+C+HH+A+D+E) et la composition du liant. Cette dernière varie de trois constituants (SI+C+A ou SI+C+HH) à quatre constituants (SI+C+A+HH).

Les principaux paramètres de formulations définis à l'aide de l'étude de faisabilité, sont représentés sous forme de schéma (Figure VI.5, Figure VI.6 et Figure VI.7).

Teneur en déchet – Teneur en eau (E/L) :

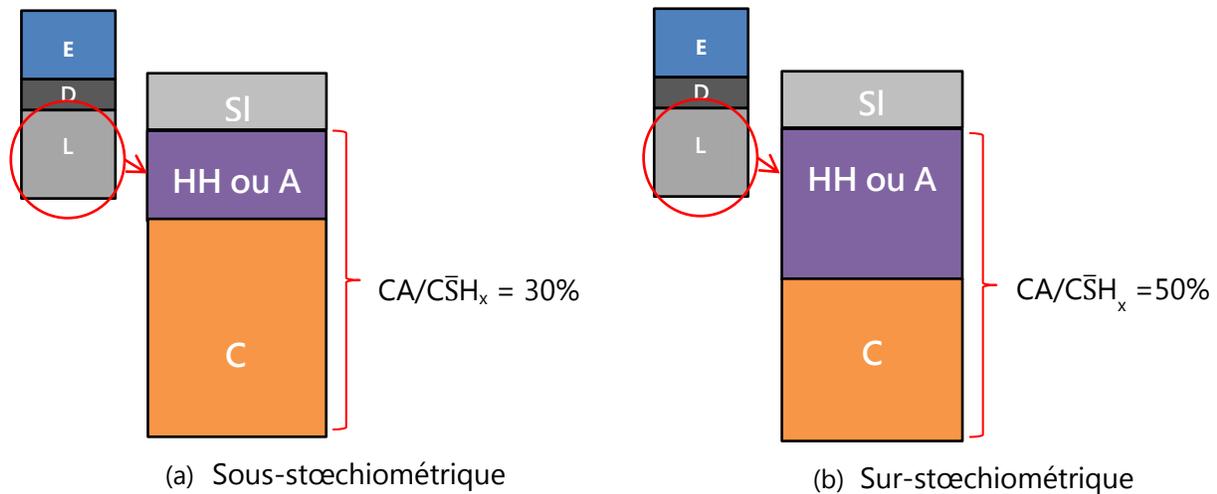
Pour rappel, l'extrait sec du déchet (noté T.D.S) a été fixé à 19,6%. Ainsi, le seul paramètre variable pour ce constituant (déchet (noté D)) est son taux d'incorporation dans la matrice. Trois taux ont été choisis (Figure VI.5) :



**Figure VI.5 : Proportions de déchet de type boue incorporé dans la matrice cimentaire. Notation E correspond à l'eau, D au déchet solide et L au liant.**

Teneur en sulfate de calcium :

La Figure VI.6 illustre les proportions en CAC et sulfate de calcium (hémihydrate (noté HH) ou anhydrite (noté A)) correspondant aux conditions sous-stœchiométrique (Figure VI.6 (a)) et sur-stœchiométrique (Figure VI.6 (b)) définies dans le chapitre IV (Chapitre IV § II).



**Figure VI.6 : Proportions de CAC et de sulfate de calcium étudié pour une teneur en laitier fixée. Notation SI correspond au laitier, HH à l'hémihydrate, A à l'anhydrite et C au CAC.**

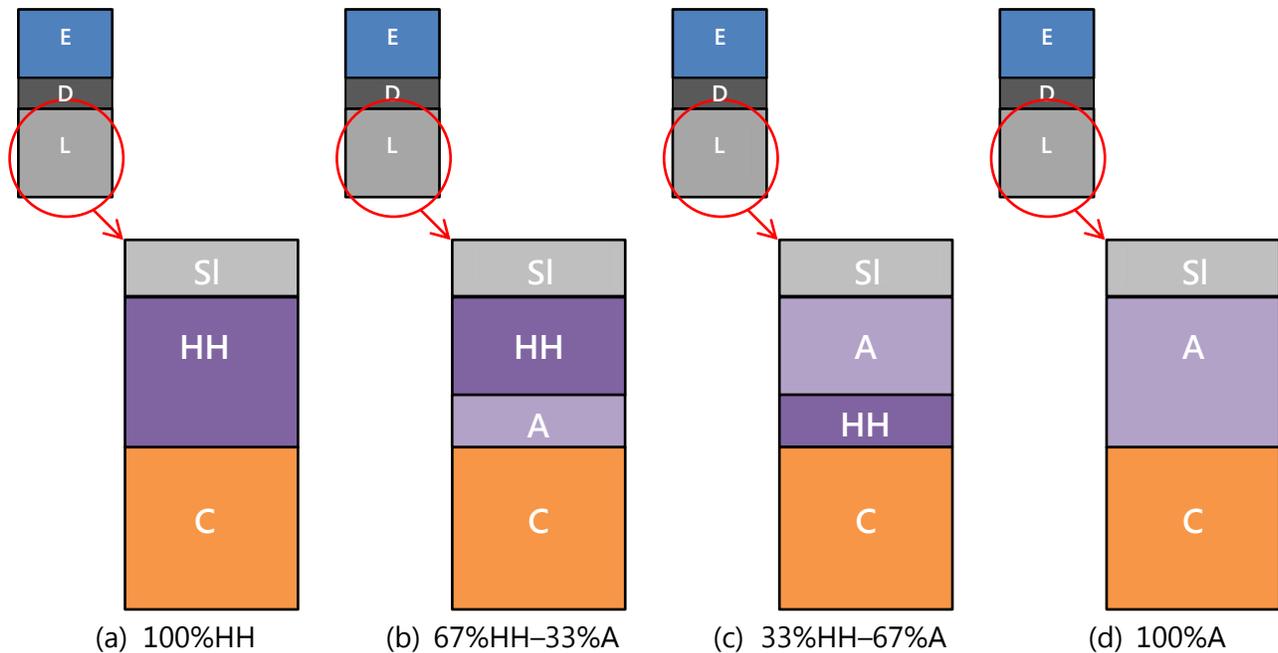
Teneur en laitier :

Pour chaque proportions en CAC et sulfate de calcium (condition sous-stœchiométrique et condition sur-stœchiométrique), deux teneurs en laitier ont été testées :

- 15% en masse de liant.
- 30% en masse de liant.

Proportions en hémihydrate et anhydrite :

La Figure VI.7 présente les différentes proportions étudiées pour une teneur en laitier et un rapport  $CA/C\bar{S}H_x$  fixé.



**Figure VI.7 : Proportions d'hémihydrate et d'anhydrite étudiées pour une teneur en laitier et un rapport CA/C $\bar{S}$ Hx fixé.**

Au vu de l'ensemble de ces illustrations, il apparaît que notre étude est basée sur six constituants : quatre constituants pour le liant (SI, C, HH et A) et deux pour le déchet (D et E). Trois matrices d'expériences, correspondant aux trois teneurs en déchet dans la matrice (Figure VI.5) ont été mises en place. Le Tableau VI.4 présente les proportions minimales (bornes inférieures) et maximales (bornes supérieures) de chaque constituant du liant.

Constituants	Notation	Bornes inférieures (%massique)	Bornes supérieures (%massique)
Laitier	SI	15,0	30,0
Ciment	C	35,6	60,2
Hémihydrate	HH	0,0	41,8
Anhydrite	A	0,0	41,8

**Tableau VI.4 : Domaine expérimental définis par des bornes inférieures et supérieures pour les quatre constituants du liant (proportions massique, en %).**

Au total 24 mélanges ont été développés par matrices d'expériences, soit un total de 72 formulations testées. L'ensemble des mélanges ont été réalisés conformément aux dosages des constituants définis dans le Tableau VI.4. Le protocole de malaxage ainsi

que le principe d'obtention des réponses (temps d'écoulement, résistances mécaniques en compression, pH des solutions et température) sont détaillés dans le chapitre II.

### III. Etudes paramétriques du procédé de cimentation

L'objectif de cette nouvelle partie est de sélectionner des formulations susceptibles de répondre à l'ensemble des critères imposés par le cahier de charges. Pour cela, un protocole de sélection a été mis en place et consiste à :

- Procéder à une sélection initiale à partir des données de rhéologie et de résistance mécanique en compression obtenues sur les 72 formulations établies dans la partie II.2 (Proportions massiques de l'ensemble des formulations détaillées en annexe (A.4.)).
- Vérifier la chaleur dégagée sur les formulations initialement sélectionnées (description des données de calage en annexe (A.8.)).
- Rappeler des propriétés bas-pH des matrices sélectionnées.

Une présentation du comportement rhéologique et des propriétés mécaniques de l'ensemble des soixante-douze formulations ouvre cette partie. De même, trois principaux paramètres influençant les propriétés rhéologiques et mécaniques des systèmes organisent cette étude :

- Effet de la teneur en déchet,
- Effet de la teneur en sulfate de calcium et en laitier,
- Effet de la finesse du laitier.

#### III.1 Effet de la teneur en déchet dans la matrice cimentaire

Pour rappel, la teneur en déchet dans la matrice conditionne la teneur en eau dans le mélange cimentaire (conditionne le rapport E/L). Ainsi, plus la teneur en déchet est importante et plus le rapport E/L est grand.

##### III.1.1 Comportement rhéologique

La Figure VI.8 présente l'ensemble des mesures de temps d'écoulement en fonction du rapport E/L. Les formulations contenant peu de déchet, soit 8,4% dans la matrice,

possèdent pour certaines des comportements rhéologiques non conformes au critère d'écoulement proposé ( $t \leq 100$  secondes afin de conserver un écoulement continu du coulis). Lorsque la teneur augmente à 10,4% et 11,5%, l'ensemble des formulations conservent un écoulement continu, sans phénomène de ségrégation et de ressuage. L'augmentation de la teneur en déchet conduit à une grande maniabilité des mélanges.

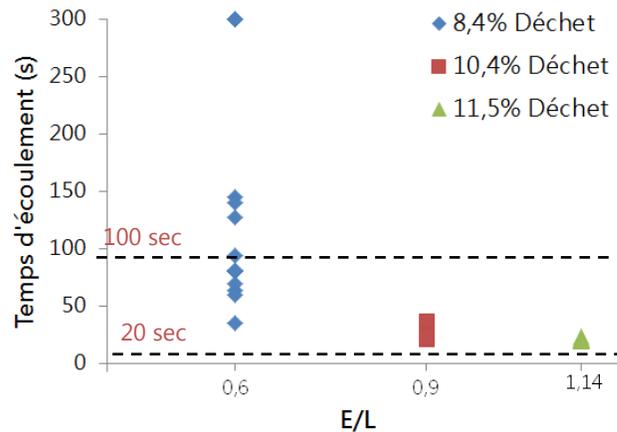


Figure VI.8 : Mesure du temps d'écoulement de l'ensemble des formulations en fonction du rapport E/L.

### III.1.2 Propriétés mécaniques

L'ensemble des propriétés mécaniques est présentée dans la Figure VI.9 en fonction du rapport E/L et de la condition de cure : cure saturée (Figure VI.9 (a)) et endogène (Figure VI.9 (b)).

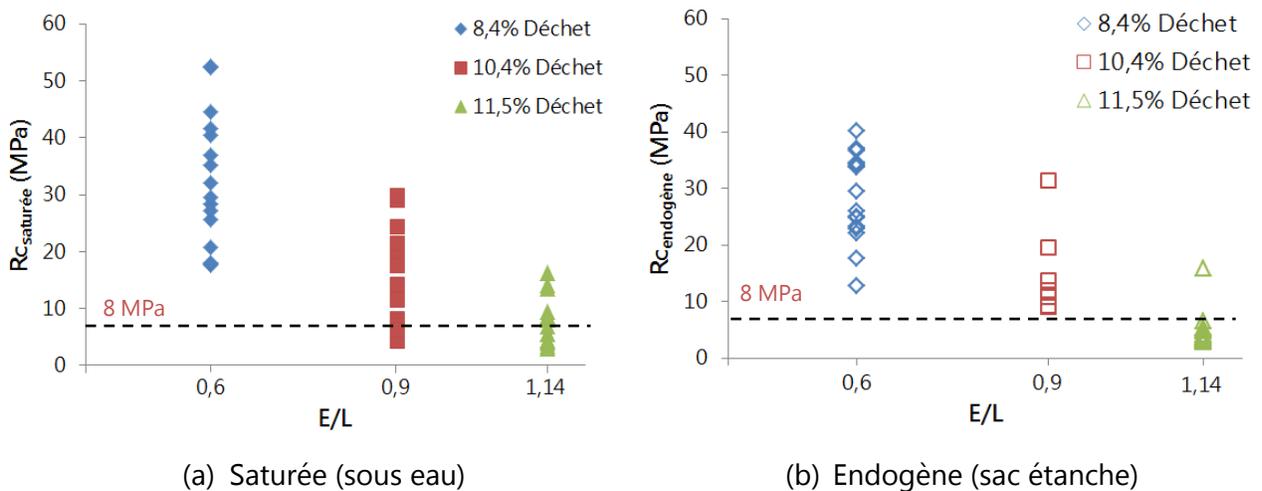


Figure VI.9 : Résultats de résistance mécanique en compression à 91 jours pour des échantillons conservés en condition saturée (sous eau) (a) et en condition endogène (sac étanche) (b).

D'après ces résultats, on constate que certaines formulations ne respectent pas le critère des 8 MPa à obtenir à 91 jours en condition saturée et endogène. En effet, lorsque le taux atteint les 10,4% et 11,5%, seules quelques formulations respectent le critère imposé par le cahier des charges. De même, ces résultats mettent en évidence un effet de la condition de cure ainsi qu'un étalement important des résultats pour chaque taux d'incorporation de déchet, laissant supposer que d'autres paramètres influencent les propriétés mécaniques des systèmes. Ces deux points seront traités plus en détails dans la partie III.2.

## III.2 Effet de la teneur en sulfate de calcium et en laitier

### III.2.1 Comportement rhéologique

Le comportement rhéologique des systèmes contenant du laitier classique (SI1) en fonction de la teneur et de la nature des sulfates de calcium (hémihydrate et/ou anhydrite) utilisés, est présenté à la Figure VI.10. Dans un premier temps, on constate que l'augmentation du taux de déchet, associé à une augmentation du rapport E/L influence fortement l'effet de la nature des sulfates de calcium sur le comportement rhéologique. Deux tendances se distinguent :

- Faible taux de déchet (faible E/L) :

Lorsque le taux de déchet est de 8,4%, correspondant à un E/L égal à 0,6, on constate que l'ajout d'hémihydrate dans le mélange conduit à une perte de maniabilité. Ainsi les mélanges sous-stœchiométriques et sur-stœchiométriques, contenant de l'hémihydrate ne respectent pas le critère des 100 secondes (Figure VI.10 (a)). Par ailleurs, il est apparu lors des essais que le mélange des deux sources de sulfate calcium conduisait à une importante réduction du temps ouvert, temps pendant lequel la pâte reste suffisamment fluide pour être facilement mise en place. Dans le cas des mélanges contenant 100% d'anhydrite et 100% d'hémihydrate, le temps ouvert est respectivement estimé à plus d'une heure et plus de 30 minutes. Lorsqu'on procède au mélange des deux sources, ce temps chute à environ 10 minutes.

- Fort taux de déchet (fort E/L) :

L'augmentation du taux de déchet réduit progressivement l'effet de la teneur et de la nature des sulfates sur le comportement rhéologique des mélanges. Ainsi lorsque le taux atteint les 11,5%, soit un E/L égal à 1,14, plus aucun effet des sulfates n'est observé (Figure VI.10 (e)).

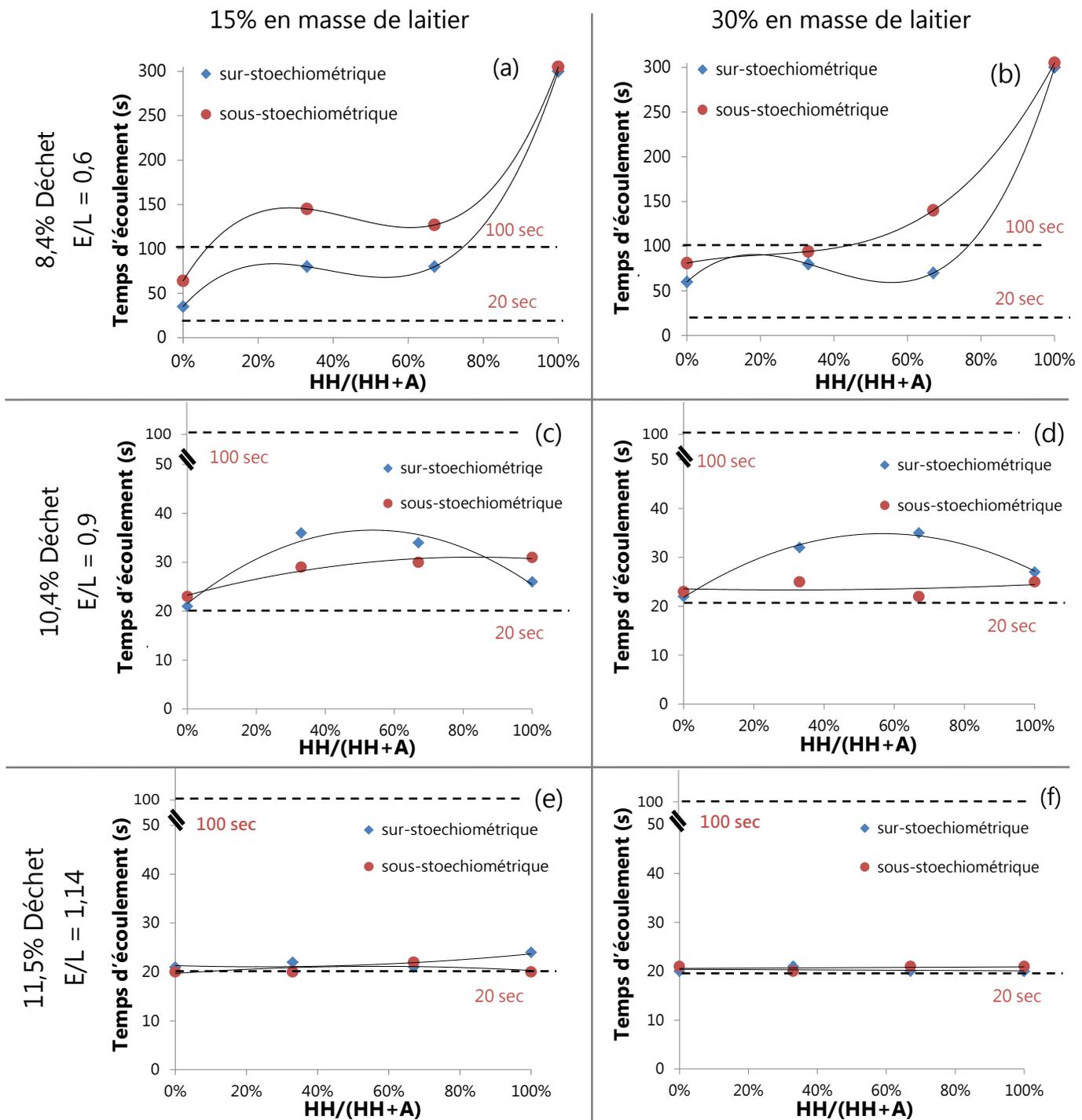


Figure VI.10 : Mesure du temps d'écoulement en seconde, réalisée au cône de Marsh ( $V = 500\text{ml}$ ) en fonction de la proportion en hémihydrate dans les systèmes sous-stœchiométrique et sur-stœchiométrique.

L'effet de la nature des sulfates de calcium semble principalement provenir de leur différence de cinétique de dissolution. Il est connu que la microstructure des produits issus des réactions d'hydratation conditionne la rhéologie d'une pâte de ciment [160]–[163]. Les travaux de Locher et al. [163] ont illustré l'influence des produits d'hydratation du  $C_3A$  en présence de d'ions  $SO_4^{2-}$  sur la fluidité d'une pâte de ciment. Dans le cas des mélanges ettringitiques à base de CAC et de sulfate de calcium, il est possible d'assimiler le même comportement entre les phases  $C_3A$ , du ciment Portland et CA des CAC. En effet, ces deux phases aluminates possèdent une vitesse de dissolution relativement rapide et entraînent la formation d'ettringite, en présence de sulfate de calcium (Tableau VI.5). D'après Locher, en adaptant au système CAC, quatre situations sont possibles :

- Cas I: Teneurs en aluminat (assimilé CA) et en  $SO_4^{2-}$  faibles. Dans ce cas, l'ettringite est exclusivement formée. Initialement cet hydrate est finement cristallisé, ce qui ne modifie pas la fluidité du mélange.
- Cas II : Teneurs en aluminat (assimilé CA) et en  $SO_4^{2-}$  fortes. Dans ce cas, l'ettringite est également finement cristallisée en début d'hydratation, mais en plus grande quantité que le cas I. Par conséquent, une prise plus rapide par rapport au cas précédent (cas I) est observée.
- Cas III : Teneur en aluminat (assimilé CA) forte et en  $SO_4^{2-}$  faible. Dans ce cas, une faible quantité d'ettringite se forme jusqu'à épuisement des ions  $SO_4^{2-}$ . Cet épuisement conduit à la précipitations de phases secondaires (monosulfate,...). Ces hydrates secondaires croient sous forme de plaquettes hexagonales (Figure I.27), conduisant à une perte de fluidité.
- Cas IV : Teneur en aluminat (assimilé CA) faible et  $SO_4^{2-}$  forte. Dans ce cas, la quantité d'ions  $SO_4^{2-}$  en solution est plus élevée que la teneur en CA provoquant ainsi la précipitation de gypse secondaire parallèlement à la formation d'ettringite. La précipitation de gypse secondaire sous forme de longues et fines baguette entraîne une diminution de la plasticité de la pâte. La perte de maniabilité associée à ce phénomène est connue, pour les ciments Portland sous le nom de fausse prise.

Dans le cas du mélange CAC-hémihydrate (CAC-HH), le sulfate de calcium se dissout plus rapidement que la phase CA, entraînant ainsi une forte concentration en ions  $SO_4^{2-}$  dans la solution (Cas IV). Cela conduit à une perte rapide de fluidité du mélange. A l'inverse dans le cas du mélange CAC-anhydrite (CAC-A), le sulfate de calcium se dissout

plus lentement que la phase CA. Ainsi durant les premières minutes d'hydratation, la teneur en sulfate et en aluminat dans la solution est faible, permettant une meilleure fluidité du mélange (Cas I). La Figure VI.10 met également en évidence la faible influence de la teneur en laitier sur le comportement rhéologique des différents systèmes (Figure VI.10 (b), (d) et (f)). Ainsi, il apparaît que, quelle que soit la teneur en laitier dans le mélange, seuls le taux de déchet et la nature des sulfates de calcium influencent la rhéologie des différentes formulations.

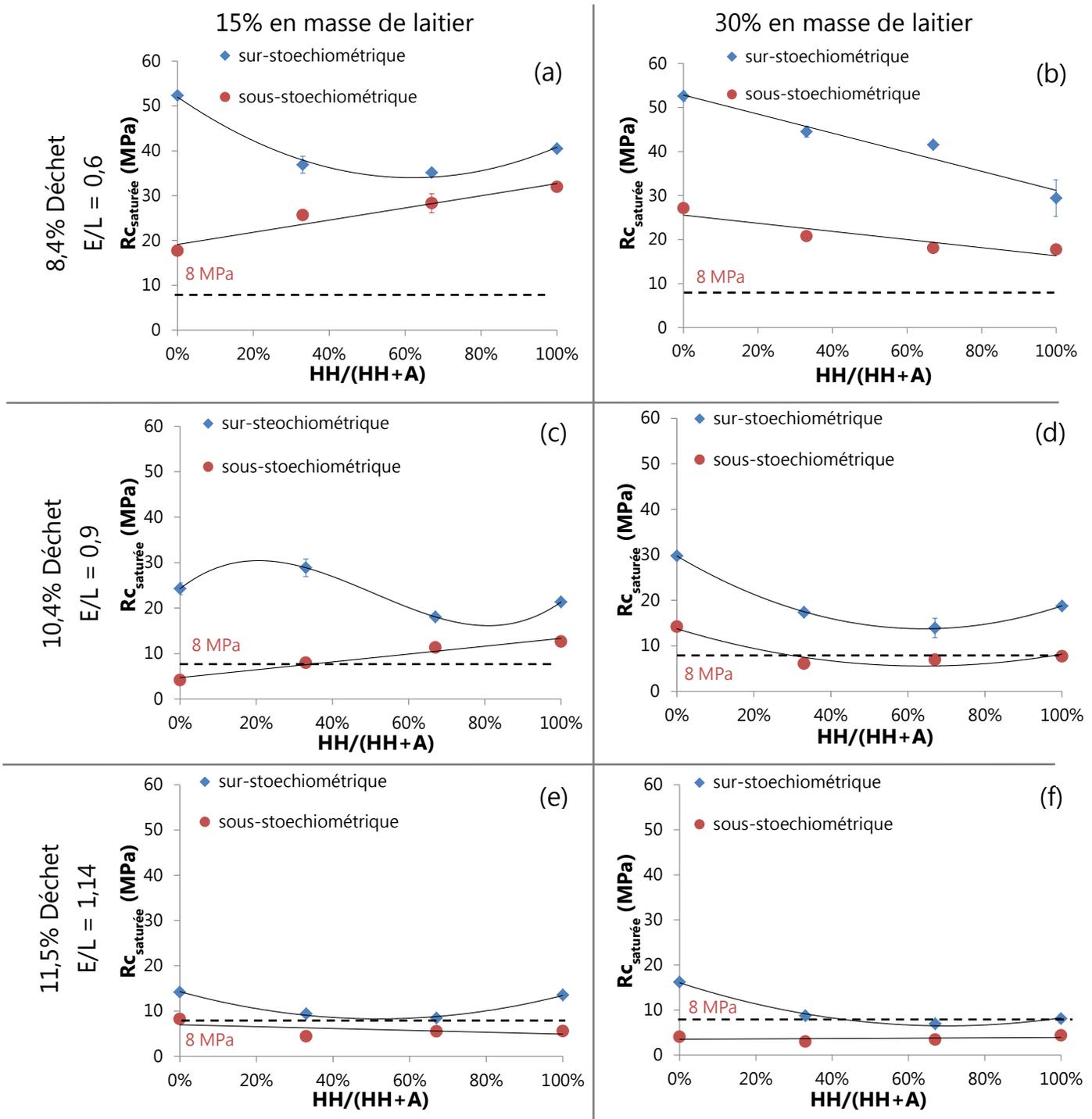
	Teneur en aluminat	Teneur en ions $\text{SO}_4^{2-}$ en solution	Temps d'hydratation		
			10 min	1 heure	3 heures
Cas I	Faible	Faible	Formation d'ettringite  maniable	Poursuite formation d'ettringite  maniable	Poursuite formation d'ettringite  prise
Cas II	Forte	Forte	Formation d'ettringite  maniable	Poursuite formation d'ettringite  prise	Poursuite formation d'ettringite  prise
Cas III	Forte	Faible	Formation d'ettringite, de monosulfate, C-A-H  prise	Poursuite formation des hydrates  prise	Poursuite formation des hydrates  prise
Cas IV	Faible	Forte	Formation de gypse et d'ettringite  prise	Poursuite formation des hydrates  prise	Poursuite formation des hydrates  prise

**Tableau VI.5 : Illustration de l'influence de la teneur en aluminat (assimilé CA) et  $\text{SO}_4^{2-}$  sur la fluidité d'une pâte de ciment de type Portland classique (inspiré de Locher et al. [163]).**

### III.2.2 Propriétés mécaniques

En condition saturée :

La Figure VI.11 rassemble l'ensemble des résistances mécaniques en compression obtenues après 91 jours de cure en condition saturée, en fonction de la proportion en hémihydrate dans les mélanges.



**Figure VI.11 : Résistances en compression après 91 jours de cure saturée pour les systèmes en condition sur-stœchiométrique et sous-stœchiométrique en fonction du taux en hémihydrate. Les teneurs en laitier ont été fixées à 15% en masse de liant (courbes à gauche) et 30% en masse de liant (courbes à droite) pour différents rapports E/L égal à 0,6 ((a) et (b)), 0,9 ((c) et (d)) et 1,14 ((e) et (f)).**

Dans un premier temps, on observe que l'excès en sulfate de calcium (condition sur-stœchiométrique) permet aux mélanges d'acquérir de meilleures performances mécaniques quel que soit le taux de déchet (rapport E/L) et la teneur en laitier. De même, on constate que l'augmentation du taux d'incorporation de déchet (augmentation du rapport E/L) entraîne une diminution de l'écart des résistances entre les systèmes sur-stœchiométriques et les systèmes sous-stœchiométriques.

La tendance la plus nette observée est que l'emploi exclusif d'anhydrite permet à l'ensemble des mélanges d'acquérir les meilleures performances mécaniques. L'ajout d'hémihydrate provoque une variation des résistances, rendant difficile l'évaluation de l'effet de la quantité relative d'hémihydrate dans les mélanges.

Dans le cas des mélanges déficitaires en sulfate de calcium (condition sous-stœchiométrique), il semble que pour de faibles taux d'incorporation en déchet (8,4%, soit  $E/L = 0,6$ ), l'effet de la proportion en hémihydrate dépend du taux de laitier utilisé :

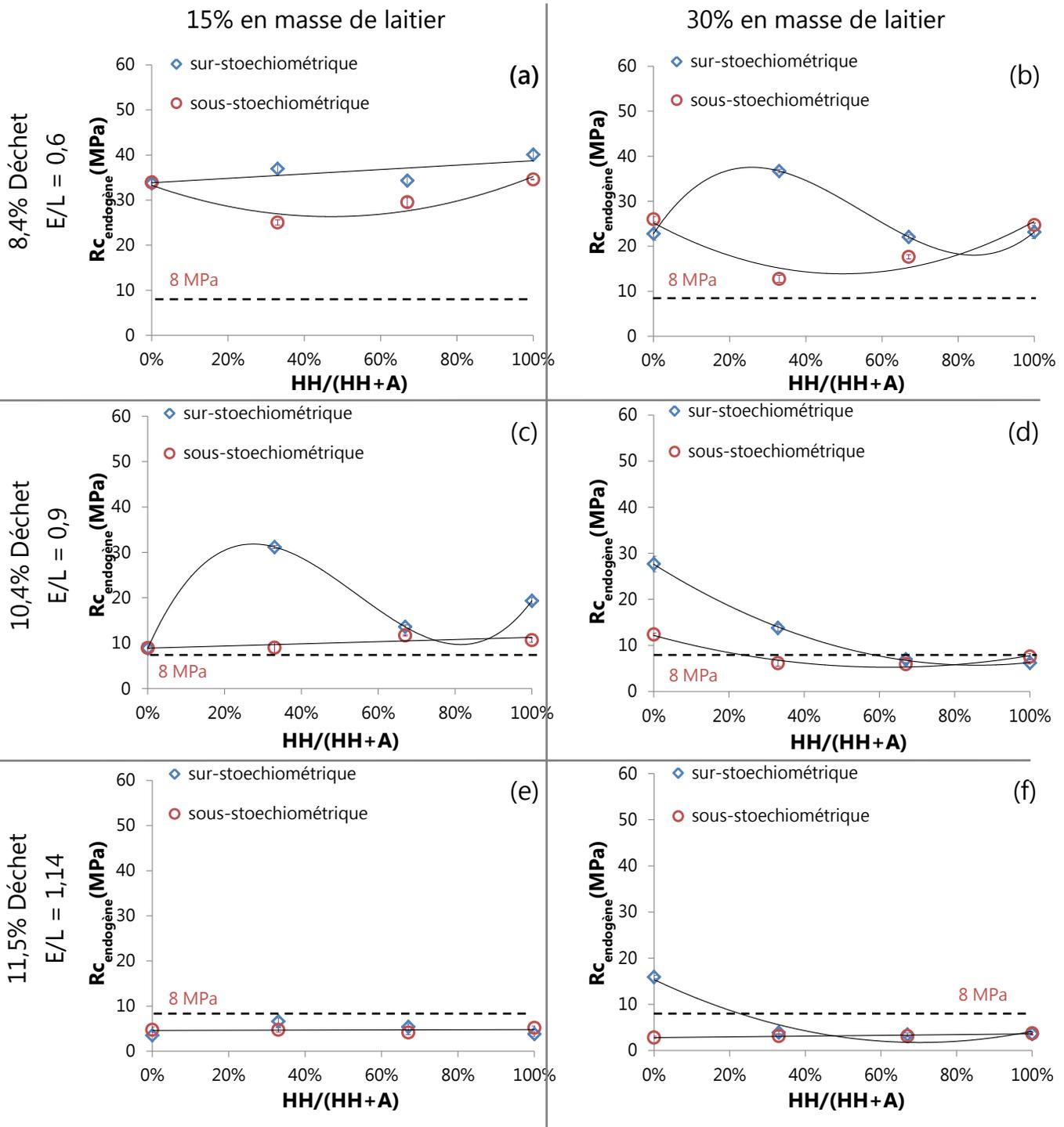
A 15% de laitier, l'augmentation du taux d'hémihydrate entraîne une augmentation des résistances en compression. Cette tendance est également observée pour un taux de déchet atteignant les 10,4%, soit un rapport E/L égal à 0,9.

A 30% de laitier, un effet inverse est observé, avec une diminution des résistances en compression provoquée par une augmentation de la teneur en hémihydrate.

Cet effet ne se répète pas lorsque la teneur en déchet atteint les 11,5% soit un rapport E/L égal à 1,14. En effet, une forte teneur déchet dans la matrice cimentaire annule l'effet des sulfates et de la teneur en laitier sur les propriétés mécaniques des mélanges.

#### En condition endogène :

La conservation des éprouvettes en condition endogène, condition jugée plus « sévère » que la condition saturée, conduit à un changement des propriétés mécaniques des systèmes, comme illustré à la Figure VI.12.



**Figure VI.12 : Résistances en compression après 91 jours de cure endogène pour les systèmes en condition sur-stœchiométrique et sous-stœchiométrique en fonction de la proportion en hémihydrate. Les teneurs en laitier ont été fixées à 15% en masse de liant (courbes à gauche) et 30% en masse de liant (courbes à droite) pour différents rapports E/L égal à 0,6 ((a) et (b)) , 0,9 ((c) et (d)) et 1,14 ((e) et (f)).**

Dans cette condition de cure, on remarque un écart de résistance en compression plus faible entre les mélanges sur-stœchiométriques et sous-stœchiométriques. Il semble ainsi que :

- Si la porosité du matériau est saturée en eau, les sulfates ont un effet positif sur les propriétés mécaniques. Cet effet semble en partie dû à une meilleure activation des laitiers par une présence forte en sulfate.
- Si à l'inverse la porosité du matériau n'est pas saturée en eau (cure endogène), l'effet des sulfates sur les propriétés mécaniques est moins important. Cette observation illustre l'importance de la condition de cure sur le processus d'hydratation du laitier et autres additions minérales [132], [159].

Enfin, il apparaît qu'en condition endogène, l'effet des sulfates est moins visible qu'en condition saturée.

### III.3 Effet de la finesse du laitier

Dans le but d'augmenter les propriétés hydrauliques du laitier dans le système et par conséquent d'améliorer les propriétés mécaniques des mélanges, des essais de cimentation ont été réalisés avec du laitier « superfin ». Ce laitier broyé possède une surface spécifique équivalente à 6 800 cm<sup>2</sup>/g contre 4 500 cm<sup>2</sup>/g pour le laitier employé précédemment. Afin de minimiser le nombre d'essais à réaliser, les tests de cimentation ont été effectués uniquement sur les systèmes contenant 30% en masse de laitier.

Un comparatif des mesures du temps d'écoulements des deux types de laitier utilisés est présenté à la Figure VI.13. Pour rappel, le laitier classique est noté SI1 (points représentés par des losanges bleus) et le laitier « superfin » est noté SI2 (points représentés par des cercles rouges). Au vu de ces résultats plusieurs tendances se distinguent :

- $8,4\% \leq \text{Taux de déchet} \leq 10,4\%$  ( $0,6 \leq E/L \leq 0,9$ ) :
  - La finesse n'influence pas le comportement rhéologique des mélanges contenant 100% d'anhydrite et 100% d'hémihydrate, quel que soit leur teneur en sulfate de calcium (condition sous-stœchiométrique et sur-stœchiométrique).
  - En présence d'un mélange de sulfate de calcium, un raidissement rapide du coulis est observé lorsque du laitier superfin est utilisé dans la formulation. Ainsi le temps ouvert du coulis est abaissé à moins de 10 min, rendant difficile sa mise en place future.

- Taux de déchet = 11,5% (fort E/L) :

L'effet de la finesse du laitier est influencé par la teneur en sulfate de calcium dans le mélange. Ainsi, en condition sur-stœchiométrique, on observe un phénomène de raidissement de la pâte identique à celui observé précédemment. En revanche, en condition sous-stœchiométrique, le comportement des coulis est identique quelle que soit la finesse du laitier employé. De même, dans ce cas-ci, aucun effet de la nature des sulfates n'est observé.

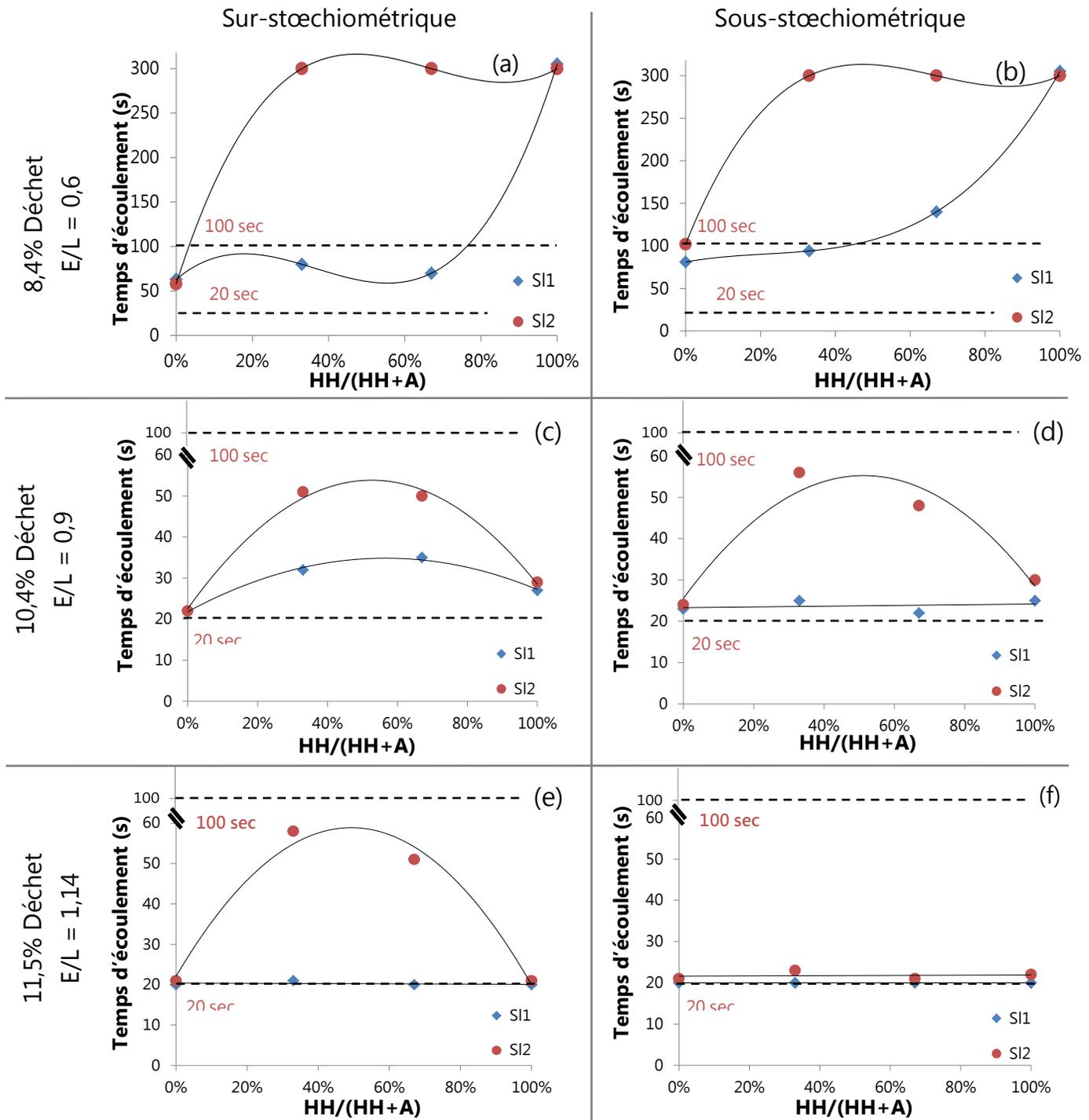


Figure VI.13 : Comparatif des Mesures du temps d'écoulement en seconde, réalisée au cône de Marsh ( $V = 500\text{ml}$ ) en fonction de la proportion en hémihydrate des systèmes avec du laitier classique (SI1) et du laitier « superfin » (SI2).

La Figure VI.14 présente les résistances mécaniques en compression obtenues à 91 jours en fonction de la proportion en hémihydrate dans les systèmes formulés à partir de laitier classique (noté SI1) et « superfine » (noté SI2). L'ensemble des éprouvettes ont été stockées en condition saturée.

Au vu de ces résultats, il est difficile de tirer des tendances nettes sur l'effet de la finesse du laitier, du taux d'incorporation en déchet ou encore de la nature des sulfates. Cependant on constate que :

- Condition sur-stœchiométrique :
  - A faible E/L (8,4% Déchet) : l'augmentation de la finesse du laitier a permis un gain d'environ 21 MPa pour le système contenant 100% d'hémihydrate. En revanche, cet effet de la finesse s'annule lorsque la proportion en hémihydrate dans le système diminue.
  - $0,9 \leq E/L \leq 1,14$  : l'augmentation de la finesse du laitier permet un gain en résistance pour l'ensemble des systèmes. Ainsi, l'ensemble des formulations respectent le critère des 8 MPa.
- Condition sous-stœchiométrique :

A faible E/L (8,4% Déchet), l'augmentation de la finesse du laitier a permis une augmentation des résistances en compression pour les systèmes contenant 100% d'anhydrite et 100% d'hémihydrate. En revanche, cet effet s'annule également lorsque qu'un mélange hémihydrate/anhydrite est utilisé dans la formulation. De même, lorsque la proportion en déchet dans la matrice cimentaire est augmentée, la finesse du laitier influence peu les propriétés mécaniques des mélanges.

Les tendances sont relativement similaires pour les éprouvettes conservées en condition de cure endogène (résultats présentés en annexe A.6.). Une exception cependant existe pour les mélanges sur-stœchiométriques à faible E/L (Figure VI.15). En effet, pour ce type de mélanges, une tendance inverse à la condition de cure saturée est observée, avec une augmentation des performances mécaniques du mélange contenant 100% d'anhydrite.

De façon générale on distingue que la finesse du laitier a permis un gain en résistance pour les systèmes en condition sur-stœchiométriques, leur garantissant ainsi le respect du critère des 8 MPa pour les deux conditions de cure. En revanche les systèmes en condition sous-stœchiométrique présentent des résultats en résistance similaires quelle que soit la finesse du laitier et la nature des sulfates de calcium.

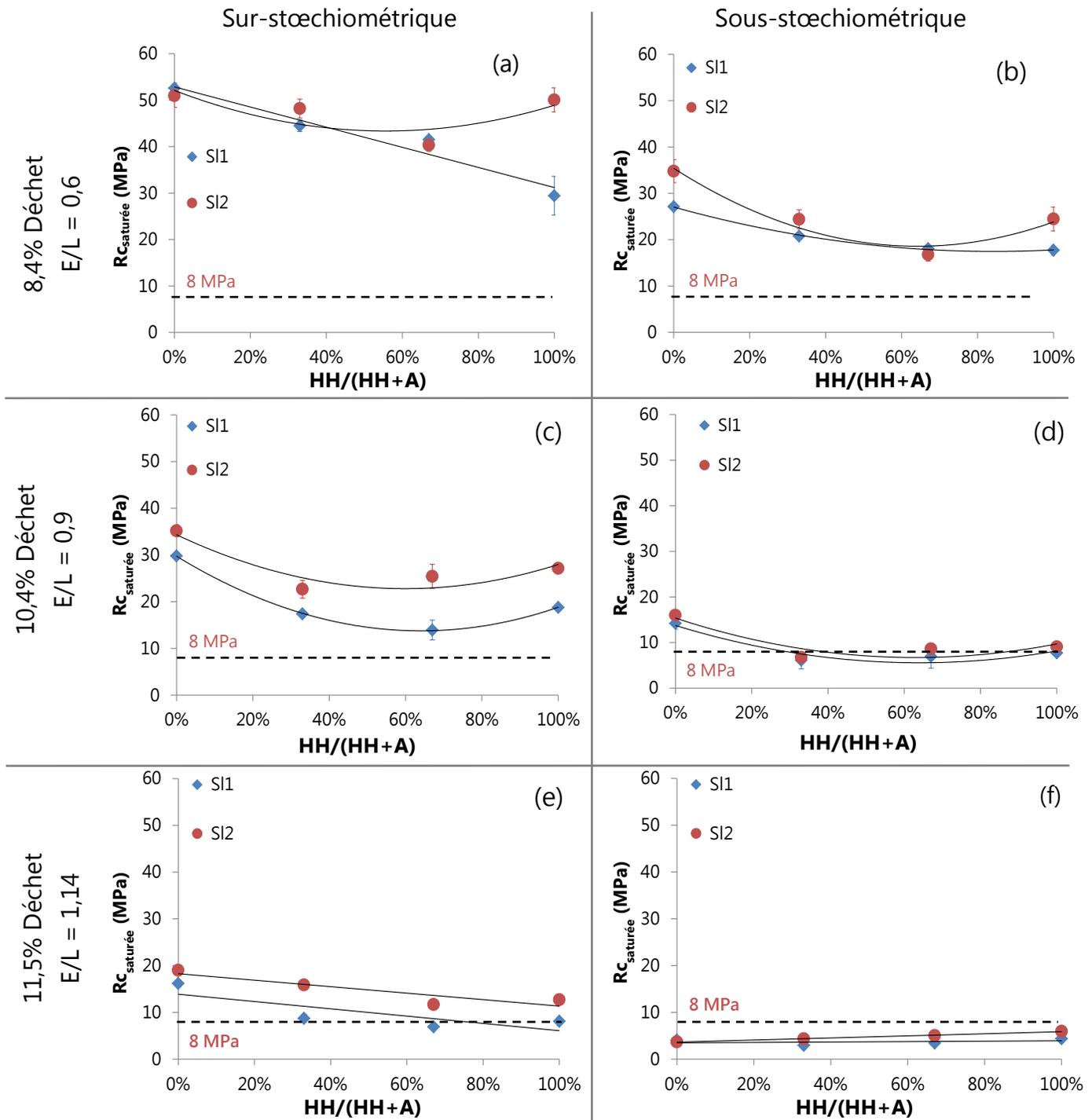
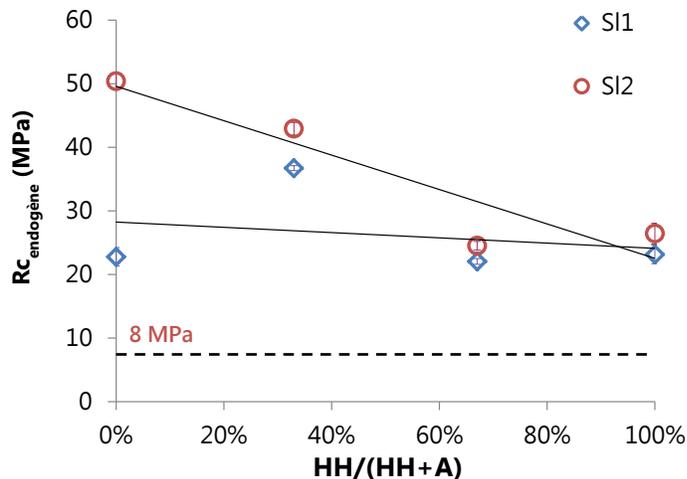


Figure VI.14 : Comparatif des résistances en compression obtenues à 91 jours en fonction de la proportion en hémihydrate des systèmes avec du laitier classique (SI1) et du laitier « superfin » (SI2). Conservation en cure saturée.



**Figure VI.15: Résistances en compression à 91 jours en fonction de la proportion en hémihydrate pour les systèmes sur-stœchiométriques à E/L égal 0,6 (8,4% Déchet). La notation SI1 correspond aux mélanges avec laitier classique et SI2 avec du laitier « superfin ».**  
**Conservation en cure endogène.**

### III.4 Sélection des matrices d'enrobage pour le procédé de cimentation d'un déchet de type boue

La sélection des matrices d'enrobage repose principalement sur les critères du sorbant (pH et température), le comportement rhéologique et les propriétés mécaniques des différents coulis (voir § II.1). Une pré-sélection est initialement réalisée sur les critères rhéologiques et mécaniques dans le but de limiter par la suite, le nombre de calculs visant à la modélisation de la température dégagée lors de l'hydratation du coulis dans un fût de référence d'une capacité de 213 l (dimensions décrites en annexe A.7.).

#### III.4.1 Pré-sélection des matrices en fonction des propriétés rhéologiques et mécaniques

L'étude paramétrique a permis de mettre en avant l'effet de certains paramètres sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des formulations développées pour le procédé de cimentation. Ces différents paramètres sont notamment :

- La teneur en déchet (associé au rapport E/L),
- La teneur et du type de sulfate de calcium,
- La teneur et de la finesse du laitier,

- La condition de cure des matériaux.

L'objectif de cette première partie est de résumer les principales tendances observées afin de définir des zones pour lesquelles les formulations respectent les critères rhéologiques et mécaniques du cahier des charges (§ I).

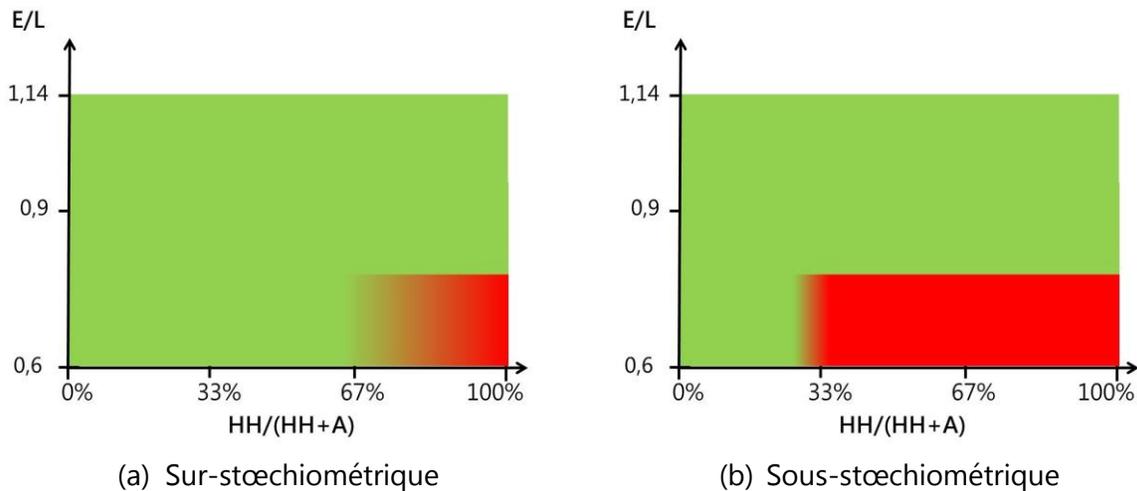
#### III.4.1.1 Mélanges contenant 15% en masse de laitier

Un descriptif de l'ensemble des tendances observées pour les systèmes contenant 15% en masse de laitier dans le liant est détaillé dans cette partie. Ce descriptif a pour but d'illustrer le procédé de pré-sélection mis en place au cours de ces travaux.

##### Comportement rhéologique :

L'effet de la teneur en déchet, associé au rapport E/L, en fonction de la proportion en hémihydrate dans les systèmes contenant 15% en masse de laitier est schématisé dans la Figure VI.16. La zone en vert correspond au domaine de formulation dans lequel le critère rhéologique ( $20 \leq \text{temps d'écoulements} \leq 100 \text{ secondes}$ ) est respecté. La zone orangée correspond au domaine dans lequel les formulations sont à la limite du critère imposé. Enfin, la zone rouge correspond au domaine de formulation pour lequel le critère rhéologique n'est pas respecté. Deux principales influences ressortent de ces schémas :

- Effet de la teneur en déchet : L'augmentation de la teneur en déchet (augmentation du rapport E/L) permet une fluidification du coulis fabriqué sans ségrégation.
- Effet de la nature des sulfates de calcium (pour de faibles E/L) : La diminution de la teneur en hémihydrate permet une fluidification des mélanges contenant une faible teneur en déchet. Ainsi, les mélanges contenant 100% d'anhydrite semble posséder les meilleures maniabilités. D'un point de vue plus spécifique, un phénomène de raidissement rapide du coulis a été observé pour les systèmes contenant des mélanges de sulfate.

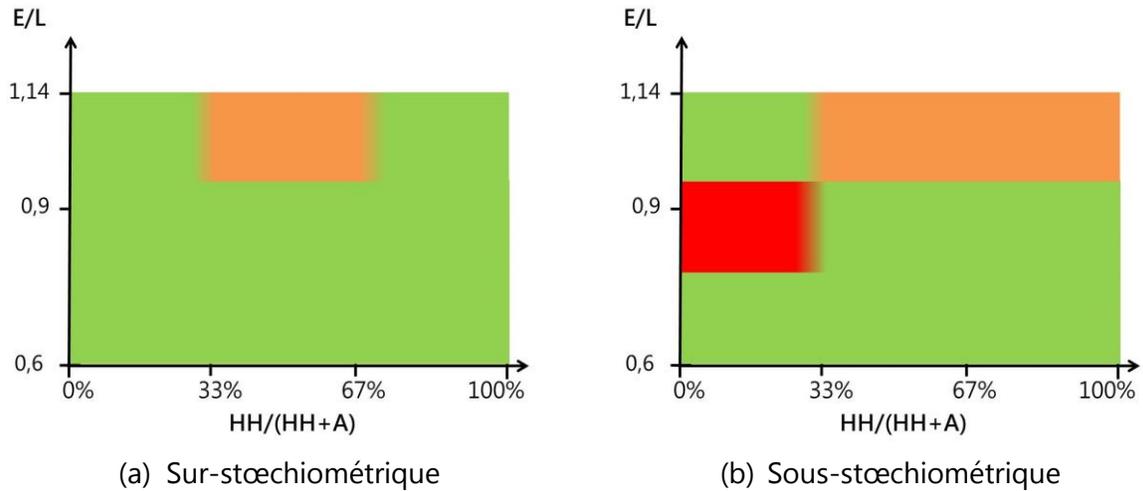


**Figure VI.16: Synthèse du comportement rhéologique des systèmes contenant 15% de laitier.**

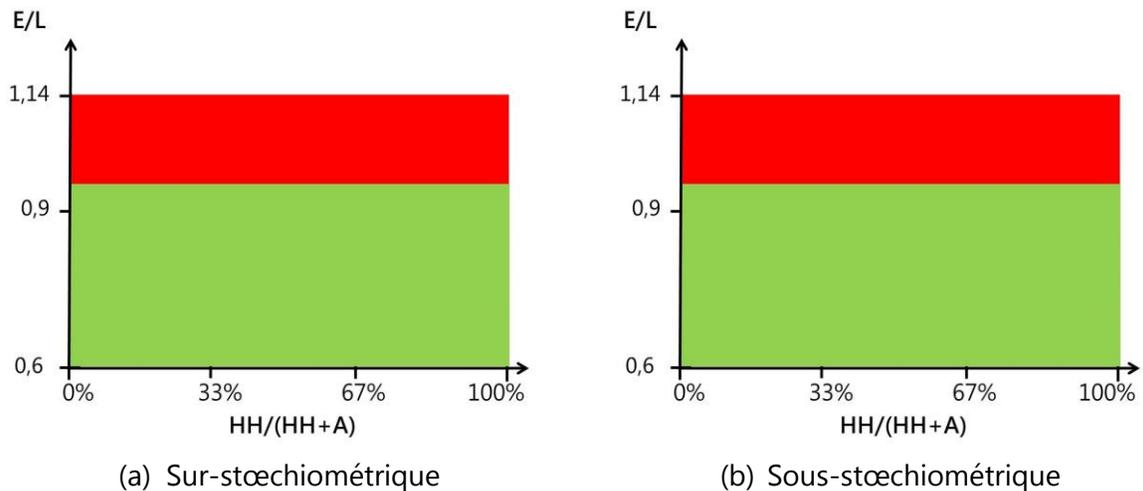
Propriétés mécaniques :

La Figure VI.17 et la Figure VI.18 synthétisent l'effet de la teneur en déchet, en fonction de la proportion en hémihydrate sur les propriétés mécaniques des mélanges après respectivement 91 jours de cure en condition saturée et endogène. La zone en vert correspond au domaine de formulation dans lequel le critère mécanique est respecté pour les deux conditions de cure ( $R_{c_{91j}} > 8$  MPa). La zone orangée correspond au domaine dans lequel les formulations sont à la limite du critère imposé ( $R_{c_{91j}} \approx 8$  MPa). Enfin, la zone rouge correspond au domaine de formulation pour lequel le critère mécanique n'est pas respecté. Les principales tendances ressortant de ces schémas sont :

- Effet de la teneur déchet : L'augmentation de la teneur provoque une diminution des propriétés mécaniques des mélanges.
- Effet de la teneur en sulfate de calcium : L'excès en sulfate de calcium (condition sur-stœchiométrique) permet aux mélanges d'augmenter leurs performances mécaniques en compression par rapport à la condition sous-stœchiométrique.
- Effet de la condition de cure : la cure endogène (condition de cure sévère) provoque une chute des résistances mécaniques en compression.



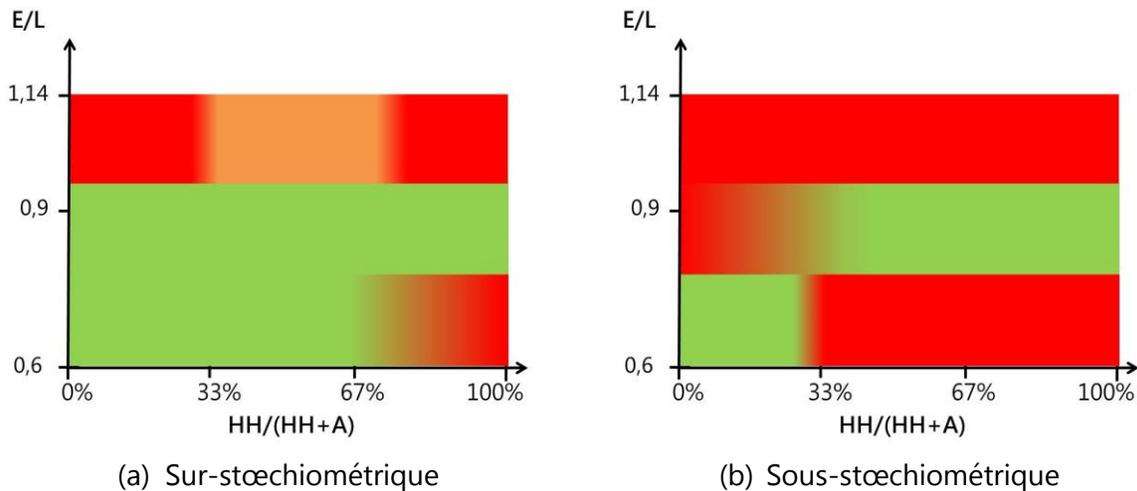
**Figure VI.17: Synthèse des propriétés mécaniques à 91 jours des systèmes contenant 15% en masse de laitier, conservés en condition saturée.**



**Figure VI.18: Synthèse des propriétés mécaniques à 91 jours des systèmes contenant 15% en masse de laitier, conservés en condition endogène.**

Sélection des domaines de faisabilité des matrices :

A partir des différents schémas présentés ci-dessus, il est possible d'établir des domaines dans lesquels les formulations contenant 15% en masse de laitier respectent les critères à la fois rhéologiques et mécaniques (Figure VI.19).



**Figure VI.19: Synthèse des domaines dans lesquels les formulations à 15% de laitier respectent (zones vertes) ou ne respectent pas (zones orangés et rouges) les critères rhéologiques et mécaniques du cahier des charges.**

D'après cette figure on constate que l'incorporation maximale de déchet dans la matrice cimentaire contenant 15% en masse de laitier est limitée à 10,4%, soit un rapport  $E/L$  égal à 0,9. De même, la condition sur-stœchiométrique (Figure VI.19 (a)), offre une plus large gamme de formulations utilisables pour le conditionnement des déchets de type boue.

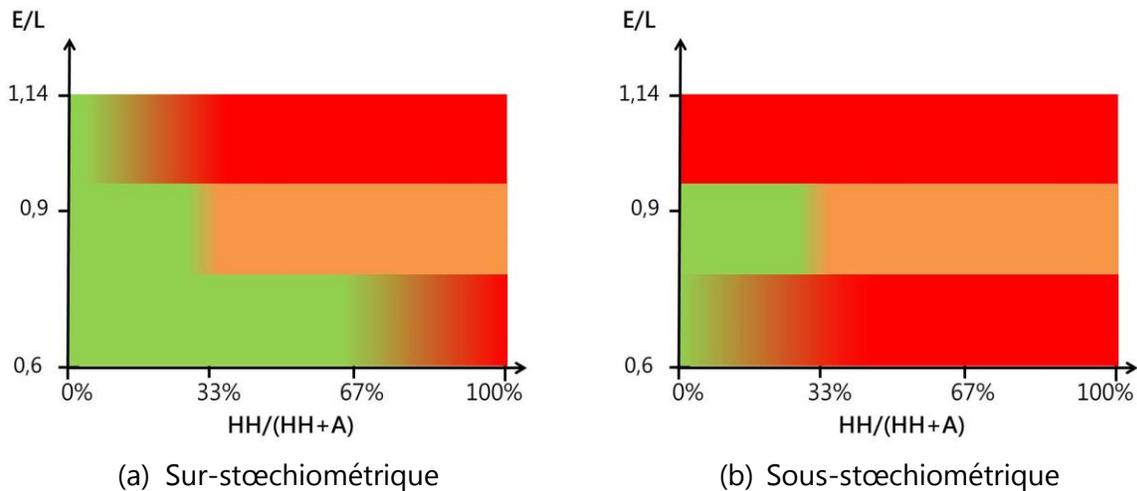
Une synthèse des tendances observées pour les mélanges contenant 30% en masse de laitier est présentée par la suite.

#### III.4.1.2 Mélanges contenant 30% en masse de laitier

Dans le cas des mélanges contenant 30% en masse de laitier, deux finesses de laitier ont été utilisés. Une sélection des domaines dans lesquels les formulations répondent aux deux critères étudiés lors de l'étude paramétrique a été réalisée. Le principe de sélection est identique celui présenté pour les systèmes contenant 15% de laitier (§ III.4.1.1).

##### Sélection des domaines de faisabilités pour les systèmes contenant du laitier classique :

Les domaines pour lesquels les formulations contenant 30% en masse de laitier classique dans le liant respectent les critères rhéologiques et mécaniques sont présentés à la Figure VI.20. L'ensemble des tendances rhéologiques et mécaniques de ces systèmes est présenté en annexe A.5.

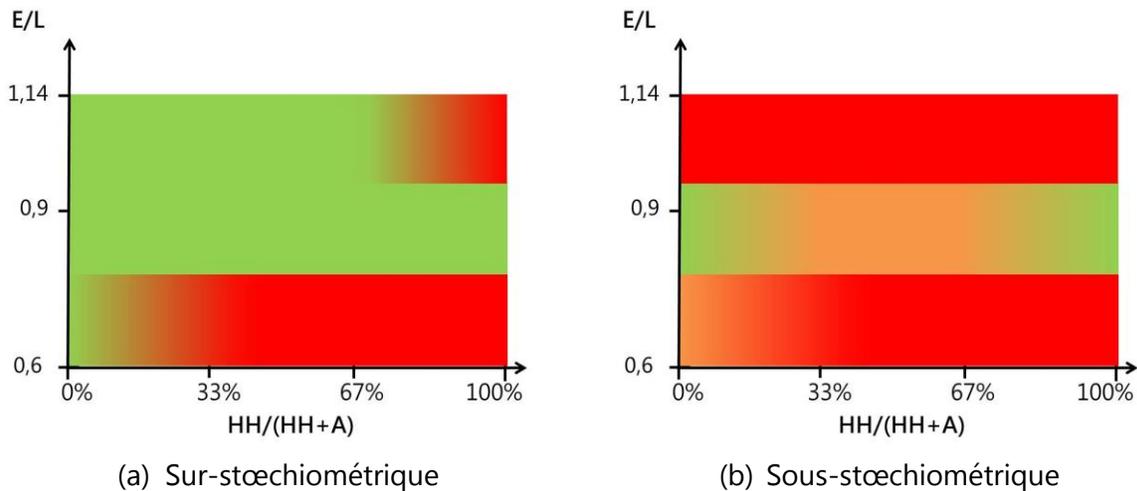


**Figure VI.20: Synthèse des domaines dans lesquels les formulations à 30% de laitier classique (S11), respectent (zones vertes) ou ne respectent pas (zones orangées et rouges) les critères rhéologiques et mécaniques du cahier des charges.**

Dans le cas des systèmes sur-stœchiométriques (Figure VI.20 (a)), l'augmentation de la teneur en laitier a permis d'accroître la capacité d'incorporation du déchet dans la matrice cimentaire, jusqu'à atteindre 11,5% en masse (proportion en déchet solide), soit un rapport E/L égal à 1,14. De même, les mélanges contenant une forte proportion en anhydrite semblent posséder les meilleures propriétés rhéologiques et mécaniques. En revanche, l'augmentation de la proportion en laitier a réduit le domaine de faisabilité des systèmes sous-stœchiométriques à seulement deux formulations (Figure VI.20 (b)).

Sélection des domaines de faisabilité pour les systèmes contenant du laitier « superfin » :

Dans le but d'augmenter les propriétés hydrauliques des systèmes et d'acquérir de meilleures propriétés mécaniques, des systèmes ont été préparés avec du laitier « superfin ». La Figure VI.21 schématise les domaines de faisabilité de ces nouveaux systèmes. Les différentes tendances ayant permis l'élaboration de cette figure sont présentées en annexe A.5.



**Figure VI.21: Synthèse des domaines dans lesquels les formulations à 30% de laitier « superfin » (SI2), respectent (zones vertes) ou ne respectent pas (zones orangées et rouges) les critères rhéologiques et mécaniques du cahier des charges.**

L'augmentation de la finesse du laitier, dans les systèmes sur-stœchiométriques (Figure VI.21 (a)) a conduit à :

- Une perte de maniabilité des mélanges à faible taux d'incorporation en déchet (E/L égal à 0,6).
- A accroître le domaine de faisabilité des mélanges contenant une forte proportion en déchet (E/L = 1,14).

En condition sous-stœchiométrique (Figure VI.21 (b)), l'augmentation de la finesse du laitier a réduit le domaine de faisabilité à seulement un seul taux d'incorporation en déchet (10,4% soit un E/L égal à 0,9).

D'un point de vue rhéologique, une rapide perte du temps ouvert a été observée pour les formulations contenant différentes sources de sulfate de calcium et un taux d'incorporation en déchet compris en 8,4% et 10,4%, soit un rapport E/L égal à 0,6 et 0,9 ( $t_{\text{ouvert}} \leq 10$  min contre 30 min à 1 h pour les mélanges contenant 100% d'anhydrite et 100% d'hémihydrate).

### III.4.1.3 Synthèse

Cette pré-sélection a permis de mettre en évidence les bonnes performances acquises par les systèmes contenant une forte proportion en anhydrite. Elle a également permis

de montrer l'effet positif d'un excès de sulfate dans les mélanges notamment sur leurs propriétés mécaniques. Enfin, un phénomène de raidissement rapide des coulis a été observé pour les formulations contenant un faible taux d'incorporation en déchet et différentes sources de sulfate de calcium. Ce phénomène est observé quel que soit la teneur en sulfate de calcium (condition sur-stœchiométrique et sous-stœchiométrique) dans les mélanges.

### III.4.2 Estimation des critères du sorbant

#### III.4.2.1 pH de la solution interstitielle

Lors de l'étude sur la faisabilité du procédé de cimentation, nous avons constaté que l'ajout de déchet dans la matrice n'influence pas le pH des solutions interstitielles (§ II.1.2). Ces observations, couplées à celles décrites dans l'étude des systèmes ternaires (Chapitre V § V.3) permet d'estimer que ces mélanges conservent des caractéristiques bas-pH ( $\text{pH} \leq 11$ ) jusqu'à 91 jours, quel que soit la nature des sulfates de calcium utilisés (hémihydrate ou anhydrite).

#### III.4.2.2 Modélisation de la température

La température obtenue au cœur d'un fût en acier d'une capacité de 213 l (dimensions standards 571 mm  $\varnothing$  x 882 mm (A.7.)) a été déterminée à l'aide d'un modèle Thermo-Hydro-Chimique (THC) (voir Chapitre II § V.4). Les conditions environnementales prises pour la réalisation des calculs sont :

- Un fût totalement rempli par le matériau (absence d'air entre le matériau et le couvercle du fût),
- Scellement du fût après coulage,
- Température de stockage du fût fixée à 20°C,
- Considération d'une ventilation d'air dans la zone de cimentation et de stockage de 6 m.s<sup>-1</sup> (sur toutes les surfaces du fût).

L'objectif de cette étude est d'estimer la température dégagée par un coulis lors du procédé de cimentation d'un déchet inerte chimiquement tel que du quartz. Les mélanges suivis sont :

- 30SI-50HH-C\_0,6
- 30SI-50HH-C\_0,9
- 30SI-50HH-C\_1,14

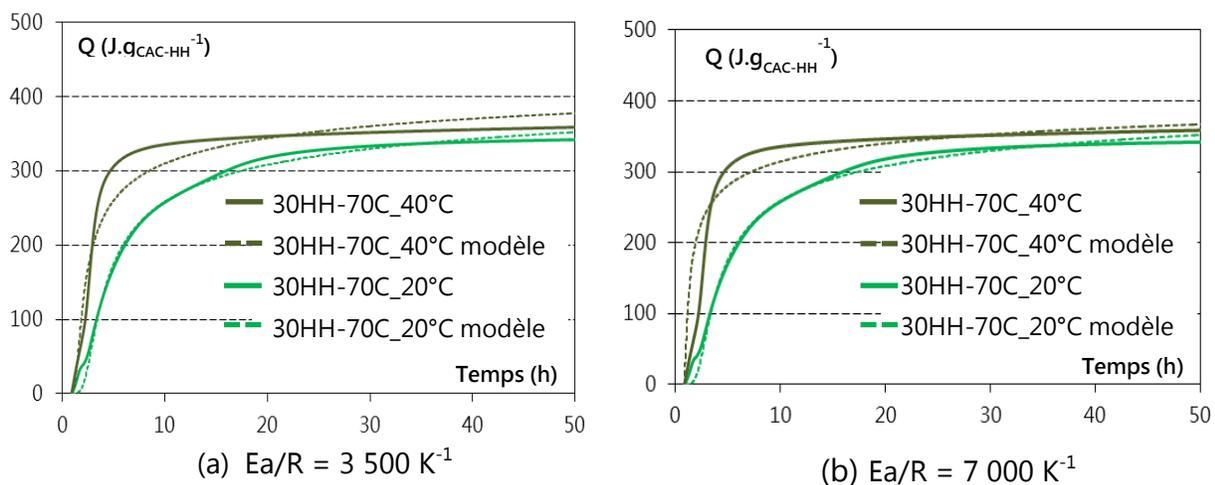
La procédure mise en place se divise en deux étapes. La première consiste à caler les paramètres de modélisation à partir des données de calorimétrie isotherme des mélanges CAC-HH et Laitier-CAC-HH. Ces paramètres seront par la suite utilisés pour simuler le dégagement de chaleur obtenus sur des systèmes substitués par du laitier à hauteur de 30% en masse du mélange CAC-HH.

Calage des paramètres de modélisations sur les systèmes CAC-HH :

Les paramètres d'entrée des matériaux sont définis dans le Chapitre II § V.4.4. L'ensemble des calculs ayant permis la détermination de ces paramètres d'entrées est présenté en annexe (A.8.). Les paramètres de calage, permettant la modélisation via le logiciel de simulation numérique CASTEM<sup>®</sup> sont :

- L'énergie d'activation ( $E_a$ )

L'énergie d'activation a été déterminée à partir de l'exploitation des calorimétries isothermes à 20°C et 40°C. La Figure VI.22 présente les résultats de calage obtenus sur un mélange sous-stœchiométrique (30HH-70C) pour des énergies d'activations ( $E_a/R$ ) fixée à 3 500 K<sup>-1</sup> (Figure VI.22 (a)) et 7 000 K<sup>-1</sup> (Figure VI.22 (b)).



**Figure VI.22: Résultats de calages obtenus pour un mélange sous-stœchiométrique (30HH-70C) à 20°C (courbes pleines) et à 40°C (courbes en pointillé).les deux énergies d'activation testées sont égale à 3 500 K<sup>-1</sup> (a) et 7 000 K<sup>-1</sup> (b).**

Dans les deux cas, pour  $E_a/R$  de  $3\,500\text{ K}^{-1}$  et  $7\,000\text{ K}^{-1}$ , la prédiction du dégagement de chaleur entre 5 h et 15 h n'est pas correcte pour les essais en température.

Les essais de calage en température, obtenus pour une énergie d'activation égale à  $3\,500\text{ K}^{-1}$  (Figure VI.22 (a)), montrent une similitude entre les valeurs modélisées (courbes en pointillées) et les valeurs expérimentales concernant la cinétique initiale de réaction. En revanche une surestimation est faite sur la cinétique finale. Une tendance inverse est observée dans le cas où l'énergie d'activation est fixée à  $7\,000\text{ K}^{-1}$  (Figure VI.22 (b)).

- Les paramètres ( $A$ ,  $r_k$ ,  $n$ , définis dans le Chapitre II § V.4)

Le comportement en température de ces systèmes étant différent des ciments Portland classiques (CEM I), il n'est pas possible de déterminer théoriquement la chaleur totale générée par l'hydratation, notamment à partir de la méthode de Bogue [133], [134]. Pour cela, un affinement de la chaleur totale est réalisé dans le même principe que pour l'énergie d'activation (description de l'affinement en annexe A.8).

Les paramètres de calage obtenus, pour des chaleurs totales dégagées ( $Q_{th}^T$ ) égales à  $650\text{ J.g}_{CAC-HH}^{-1}$  et  $450\text{ J.g}_{CAC-HH}^{-1}$ , sont présentés dans le Tableau VI.6.

$Q_{th}^T$ (J.g <sub>CAC-HH</sub> <sup>-1</sup> )	450	650
$A$ (1/h)	54,103	15,747
$r_k$	1,834	0,761
$n$	0,249	0,461

**Tableau VI.6 : Paramètres de calage obtenus pour des chaleurs totales dégagées lors de l'hydratation complète du mélange CAC-HH ( $Q_{th}^T$ ) égales à  $450\text{ J.g}_{CAC-HH}^{-1}$  et  $650\text{ J.g}_{CAC-HH}^{-1}$ .**

Calages des paramètres de modélisations sur les systèmes (Laitier + CAC + HH + Déchet) :

Le modèle développé pour cette étude suppose le laitier inerte, donc n'agissant pas sur le processus d'hydratation des mélanges. A partir des paramètres de données d'entrée définis pour le mélanges CAC-HH (A.8.) nous avons procédé à une étape de calage des systèmes ternaires contenant 30% en masse de laitier dans le liant (A.8.).

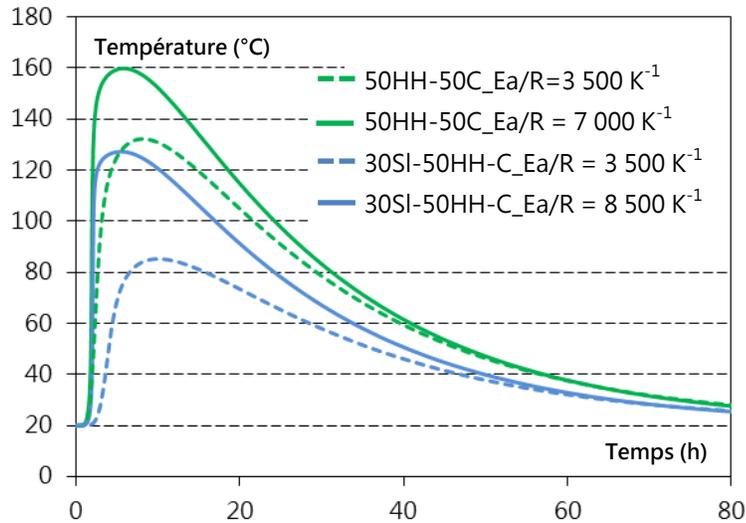
Dans le cas des systèmes ternaires, il apparaît que l'énergie d'activation la plus adaptée est égale à  $8\,500\text{ K}^{-1}$ . Face à la difficulté de définir avec exactitude l'énergie d'activation de ces systèmes, le choix a été pris de conserver les deux valeurs ( $3\,500\text{ K}^{-1}$  et  $8\,500\text{ K}^{-1}$ ) pour la réalisation des calculs de simulation du comportement thermique des fûts de cimentation.

### Simulation du comportement thermique des coulis au cœur d'un fût de cimentation :

A partir des conditions environnementales et des données de calage fixées précédemment (Tableau VI.6), il a été possible de simuler le comportement des fûts de cimentation via le logiciel CASTEM<sup>®</sup>. Les calculs ont été réalisés sur le système binaire en condition sur-stœchiométrique (50HH-50C) et le système ternaire contenant 30% en masse de laitier dans le liant. Une première série de calcul met en avant l'effet de l'énergie d'activation sur l'élévation de température observée au cœur d'un fût de 213 l. Une deuxième série met en évidence l'influence du paramètre  $Q_{th}^T$  sur la température dégagée au cœur du fût. Une troisième série de calcul est réalisée afin de montrer l'effet de rapport E/L, associé au taux d'incorporation du déchet sur l'évolution de la température. Enfin, quelques pistes d'optimisation des paramètres influençant l'élévation de température sont proposées.

- Effet de l'énergie d'activation ( $E_a/R$ ) :

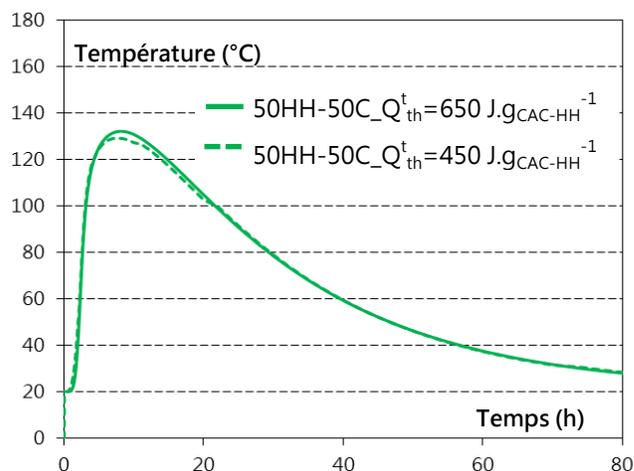
La Figure VI.23 présente les résultats de simulation du comportement thermique des fûts de cimentation pour un système binaire (50HH-50C) sans déchet à E/L de 0,6 et un système ternaire contenant 8,4% de déchet (E/L = 0,6). Les simulations ont été déterminées à partir de deux valeurs d'énergie d'activation ( $3\ 500\ \text{K}^{-1}$  et  $8\ 500\ \text{K}^{-1}$ ). Au vu de ces résultats, il apparaît que l'énergie d'activation influence fortement l'estimation de la température d'hydratation du liant. Dans le cas où celle-ci est minimale, la température dégagée par le système ternaire atteint les 85°C, soit une valeur supérieure à la contrainte définie par le cahier des charges.



**Figure VI.23: Simulation du comportement thermique des fûts de cimentation contenant des coulis binaire (50HH-50C) sans déchet et ternaire (30SI-50HH-C) avec 8,4% de déchet (E/L = 0,6), pour différentes énergie d'activation.**

- Effet de la chaleur totale dégagée ( $Q_{th}^t$ ) :

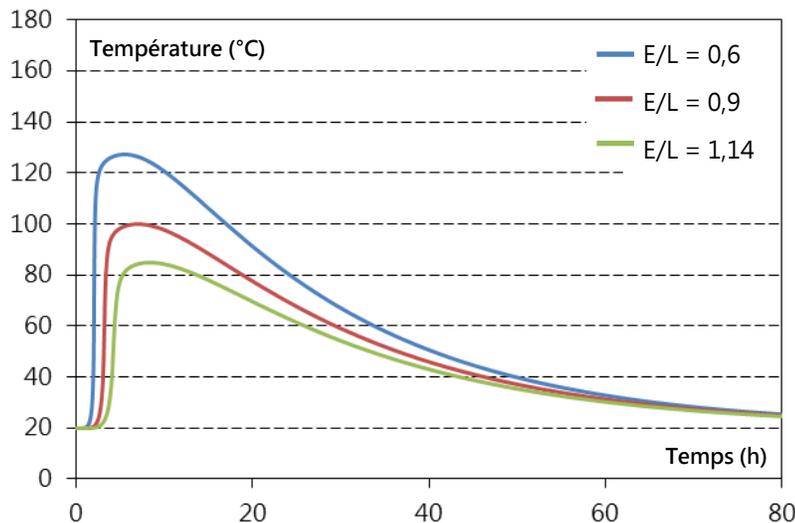
La Figure VI.24 présente les résultats de simulations numériques obtenus sur des fûts de cimentation pour un système binaire (50HH-50C) sans déchet à E/L de 0,6 et pour une énergie d'activation fixée à  $8\,500\text{ K}^{-1}$ . Dans cette configuration, la simulation a été déterminée à partir de deux valeurs de chaleur totale dégagée lors d'une hydratation complète du liant ( $Q_{th}^t = 450\text{ J.g}_{CAC-HH}^{-1}$  et  $650\text{ J.g}_{CAC-HH}^{-1}$ ). Elle montre notamment une faible influence de la chaleur totale dégagée lors de l'hydratation du mélange CAC-HH.



**Figure VI.24: Simulation du comportement thermique des fûts de cimentation contenant des coulis binaire (50HH-50C) sans déchet (E/L = 0,6), pour différentes valeurs de chaleur totale dégagée pour une hydratation complète du système ( $Q_{th}^t$ ).**

- Effet du rapport E/L

La Figure VI.25 illustre l'effet du rapport E/L, associé au taux d'incorporation en déchet, sur l'évolution des températures au cœur d'un fût de cimentation d'une capacité de 213 l. Comme attendu, l'augmentation du rapport E/L permet d'abaisser la température mesurée au cœur du fût lors de l'hydratation du mélange. Par ailleurs, pour une énergie d'activation fixée à  $8\,500\text{ K}^{-1}$ , on constate que le système contenant la plus forte proportion en déchet possède une température proche du critère des  $80^{\circ}\text{C}$  imposé par le cahier des charges.



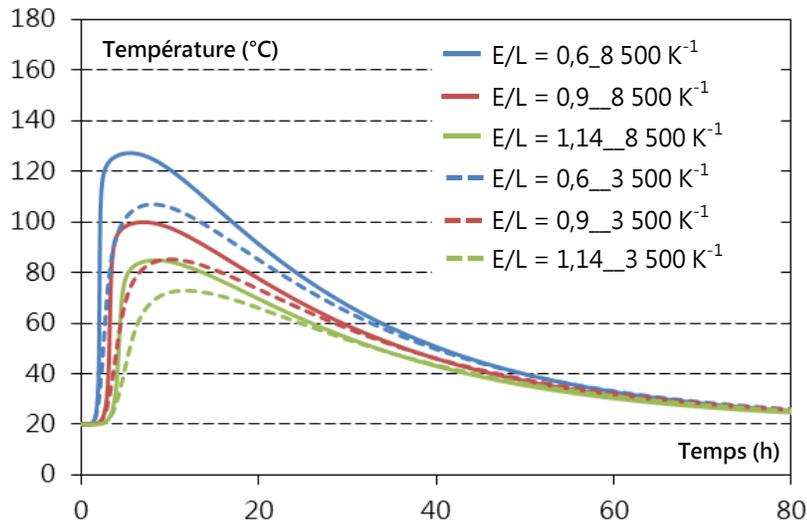
**Figure VI.25: Simulation du comportement thermique des fûts de cimentation contenant des coulis ternaire (30SI-50HH-C) avec 8,4% de déchet (E/L = 0,6), 10,4% de déchet (E/L = 0,9) et 11,5% de déchet (E/L = 1,14).  $E_a/R$  fixée à  $8\,500\text{ K}^{-1}$ .**

- Pistes d'optimisation des paramètres

$E_a/R$  ( $\text{K}^{-1}$ ):

La Figure VI.26 présente l'effet de l'énergie d'activation des systèmes ternaires sur l'évolution des températures au cœur d'un fût de cimentation. Dans cette condition, la chaleur totale dégagée ( $Q_{th}^T$ ) est fixée à  $650\text{ J.g}_{CAC-HH}^{-1}$ . Dans le cas où l'énergie d'activation est équivalente à  $8\,500\text{ K}^{-1}$ , valeur calée à partir d'un système ternaire (A.8), les températures atteignent des valeurs comprises entre  $85^{\circ}\text{C}$  et  $130^{\circ}\text{C}$ . Dans le cas où l'énergie d'activation est de  $3\,500\text{ K}^{-1}$ , valeur calée à partir d'un système binaire (Figure VI.22 (a)), les températures sont comprises entre  $70^{\circ}\text{C}$  et  $110^{\circ}\text{C}$ . Cet écart de température révèle la nécessité d'effectuer des analyses calorimétriques

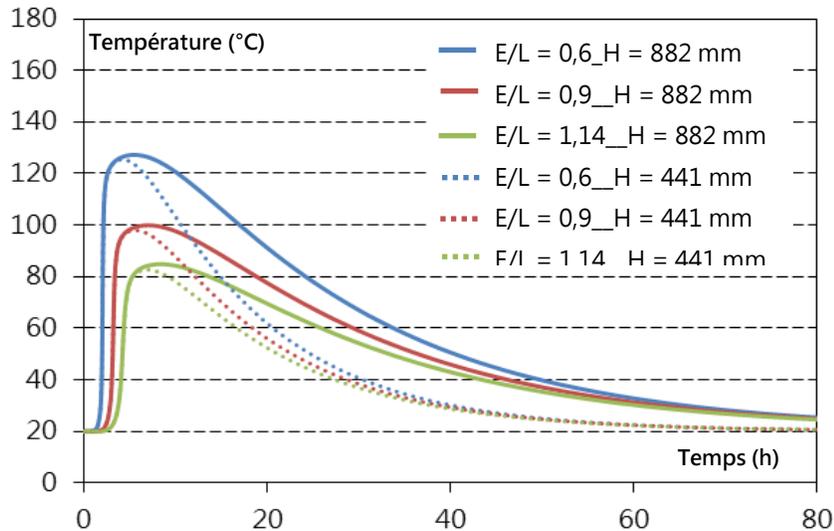
complémentaires, afin d'évaluer plus précisément l'énergie d'activation de ces systèmes ettringitiques à fort dégagement initial de chaleur.



**Figure VI.26: Simulation du comportement thermique des fûts de cimentation contenant des coulis ternaire (30SI-50HH-C) avec 8,4% de déchet ( $E/L = 0,6$ ), 10,4% de déchet ( $E/L = 0,9$ ) et 11,5% de déchet ( $E/L = 1,14$ ). Deux valeurs de  $Ea/R$  fixées à  $8\ 500\ K^{-1}$  et  $3\ 500\ K^{-1}$ .**

#### Dimension du fût de cimentation :

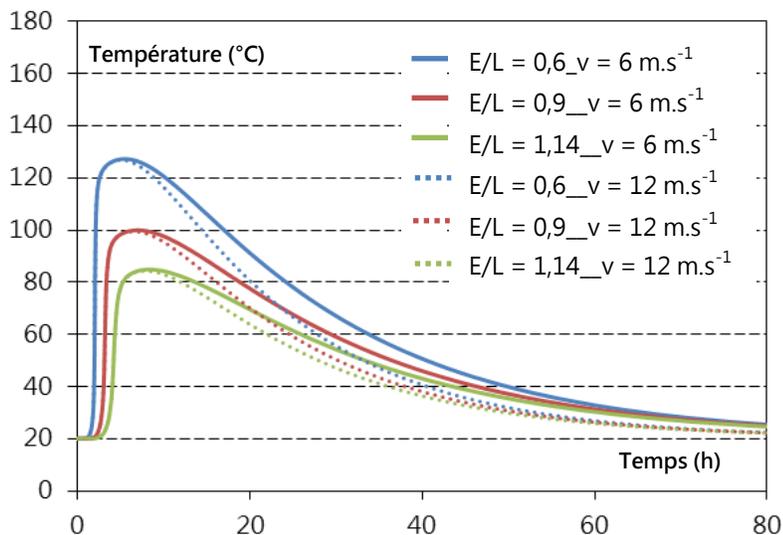
Dans le but de minimiser le dégagement de chaleur, des simulations ont été réalisées sur des fûts de plus petites dimensions. La Figure VI.27 présente l'évolution des températures simulées au cœur de fûts de différentes hauteurs. Ces résultats montrent que la diminution de la hauteur du fût à 441 mm, contre 882 mm initialement, permet un refroidissement plus rapide du coulis, sans modifier toutefois la valeur maximale de la température simulée. Le fait que la température demeure élevée est probablement dû à la cinétique d'hydratation rapide de ces systèmes, ne permettant pas une diffusion de la chaleur.



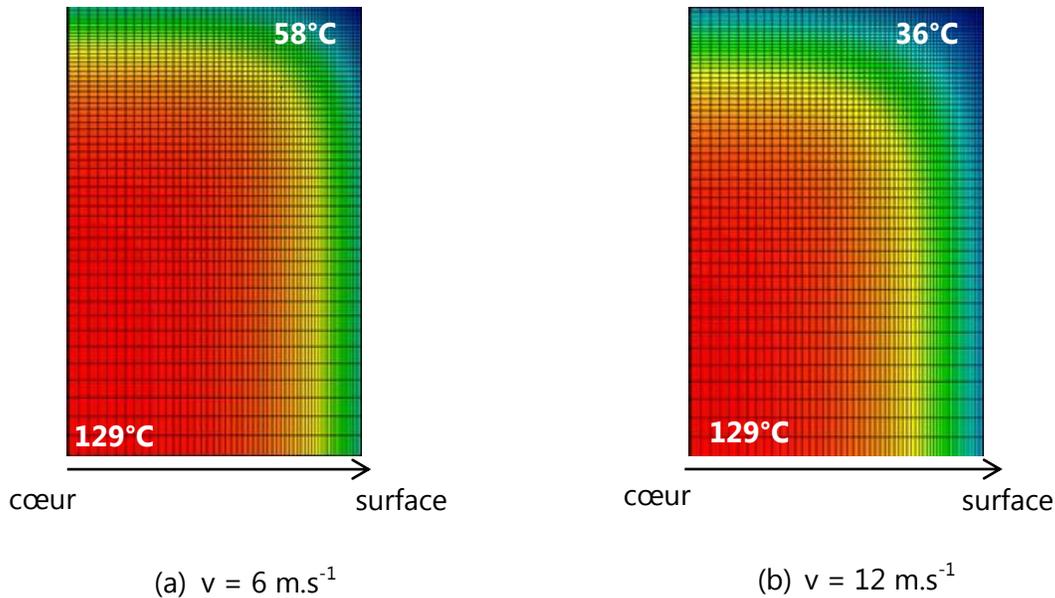
**Figure VI.27: Simulation du comportement thermique des fûts de cimentation contenant des coulis ternaire (30SI-50HH-C) avec 8,4% de déchet (E/L = 0,6), 10,4% de déchet (E/L = 0,9) et 11,5% de déchet (E/L = 1,14), selon deux hauteurs de fûts.**

Variation de la vitesse de ventilation :

Une deuxième solution, visant à minimiser l'élévation de température, fut de doubler la vitesse de ventilation. La Figure VI.28 présente les résultats de simulations obtenus pour une vitesse de ventilation de  $6 \text{ m.s}^{-1}$  et  $12 \text{ m.s}^{-1}$ . Il apparaît que cela entraîne uniquement un refroidissement plus rapide du coulis, sans abaissement de la température maximale (Figure VI.29).



**Figure VI.28: Simulation du comportement thermique des fûts de cimentation contenant des coulis ternaire (30SI-50HH-C) avec 8,4% de déchet (E/L = 0,6), 10,4% de déchet (E/L = 0,9) et 11,5% de déchet (E/L = 1,14), selon deux vitesse de ventilation. Capacité du fût 213 l.**



**Figure VI.29 : Illustration du cœur vers la surface d'un fût de cimentation pour une vitesse de ventilation égale à  $6 \text{ m.s}^{-1}$  (a) et  $12 \text{ m.s}^{-1}$ . Cas d'un système ternaire contenant 10,4% de déchet ( $E/L = 0,9$ ).  $E_a/R = 8\,500 \text{ K}^{-1}$  et  $Q_{\text{th}}^T = 650 \text{ J.g}_{\text{CAC-HH}}^{-1}$ .**

Les premiers essais de simulation de température dégagée au cœur d'un fût de cimentation d'une capacité de 213 l ont révélé l'effet de certains paramètres sur la prédiction du comportement thermique. Ces paramètres sont :

- L'énergie d'activation,
- Le rapport  $E/L$ ,
- Les paramètres environnementaux (dimension du fût et vitesse de ventilation).

La variation de l'énergie d'activation entraîne une variation de la prédiction comprise entre  $15^\circ\text{C}$  et  $30^\circ\text{C}$ . L'augmentation du rapport  $E/L$  permet d'abaisser la température au cœur du fût d'environ  $50^\circ\text{C}$ . Ainsi les mélanges possédant un fort rapport  $E/L$  (associé à une forte proportion en déchet) se rapproche du critère de température imposé par le cahier des charges.

Enfin, les pistes d'optimisation visant à minimiser l'élévation de température ont montré que la modification des paramètres environnementaux influe uniquement sur la cinétique de refroidissement des coulis.

Notons toutefois que ces résultats ne sont que des simulations numériques et qu'ils demanderaient à être confirmés par des essais réels.

## IV. Application à la cimentation d'une boue de type « Fukushima » et perspectives

A ce stade de l'étude nous avons procédé à des essais de cimentation d'une boue « réelle simulée » de type Fukushima. Le déroulement des essais de cimentation a été décomposé en une succession de plusieurs étapes. La première étape consiste en l'élaboration de la boue de type « Fukushima » dont la composition et le protocole sont détaillés dans le Chapitre II § I.2.2 (Figure II.6 et Tableau II.2). Par la suite, le pH ainsi que l'extrait sec (teneur en eau) de la boue sont ajustés avant de procéder à l'étape de cimentation. L'ajustement du pH, réalisé à l'aide de soude, jusqu'à l'obtention d'un pH équivalent à 8, est nécessaire afin d'éviter la déstabilisation des hydrates (principalement de l'ettringite et de l'hydroxyde d'aluminium) pouvant conduire à la ruine du matériau. Après ajustement du pH, la boue est placée dans une étuve à 40°C afin de retirer l'excès d'eau issue de sa préparation. Pour rappel, l'extrait sec de la boue a été fixé à 19,6%. Une fois ces étapes de préparation de la boue achevées, il est possible de procéder à la cimentation via le protocole détaillé dans le Chapitre II § II.5.

Lors de l'étape de préparation de la boue de type « Fukushima », du chlorure de baryum dihydraté ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) est inséré dans une solution de sulfate de fer hydraté ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) afin de permettre la formation de sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) (Chapitre III § IV.1 et Equation III.2). Lors de cette réaction de formation du  $\text{BaSO}_4$ , des ions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) et ferreux ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) sont présents dans la phase liquide de la boue. Le chlore est communément considéré comme un accélérateur de prise des ciments Portland (CEM I) [164]–[167]. De par leur différence de composition des anhydres, le comportement des CAC vis-à-vis des chlorures est différents de celui des ciments Portland (CEM I). Ainsi, selon la forme sous laquelle les chlorures sont introduits dans l'eau de gâchage des CAC, ils peuvent avoir un effet accélérateur ou un effet retardateur de prise [168]. Par exemple, le chlorure de baryum ( $\text{BaCl}_2$ ), de magnésium ( $\text{MgCl}_2$ ) ou encore de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) sont connus pour avoir retardateur ou accélérateur de prise, selon leur concentration et la température à laquelle ils sont introduits dans la pâte de ciment [169].

Dans le but d'étudier l'impact des ions résiduels présents dans l'eau du déchet, nous avons divisé l'étape de cimentation d'une boue « réelle simulée » en deux études distinctes ;

- Cimentation d'une boue à base de sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) commercial avec et sans chlorures.

- Cimentation d'une boue « réelle simulée » de type « Fukushima » avec et sans chlorures.

Dans le cadre de cette partie, il s'agit d'évaluer l'impact d'une boue « réelle » sur les mécanismes d'hydratation de la matrice cimentaire. Pour cela, nous avons dans un premier temps procédé à la cimentation d'un déchet solide de type  $\text{BaSO}_4$  avec et sans chlorure. Les propriétés mécaniques et rhéologiques de ces mélanges ont été comparées à celles obtenues pour un échantillon témoin contenant du déchet de type quartz. La répartition granulométrique des différents déchets est rappelée dans le Tableau VI.7.

Paramètres		C800 (Sibelco)	$\text{BaSO}_4$
Surface spécifique	Blaine ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	22 000	-
Répartition granulométrique	$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	6	0,4
	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	3	1,7
	$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	1	3,7

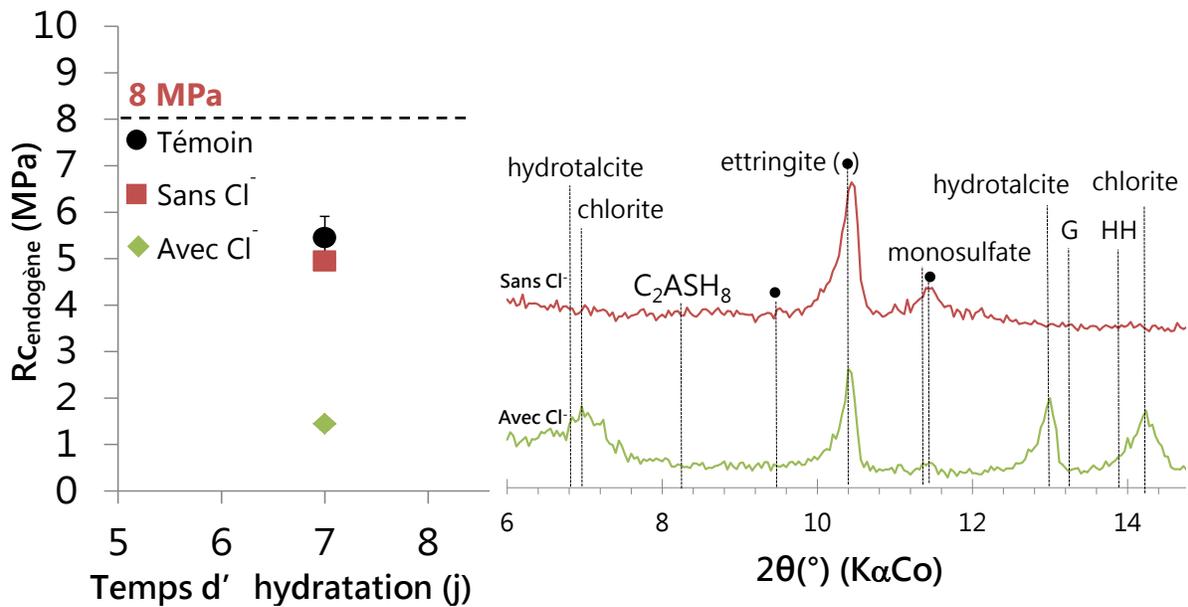
**Tableau VI.7 : Principales caractéristiques physiques des deux types de déchets inertes (quartz et  $\text{BaSO}_4$ ).**

La formulation testée contient 15% de laitier et une teneur en hémihydrate correspondant à la condition sur-stœchiométrique (15SI-50HH-C). De par sa forte teneur en déchet (11,5% en masse de pâte), correspondant à un rapport E/L égal à 1,14, les mélanges testés possèdent une forte coulabilité (temps d'écoulement équivalent à 20 secondes pour un volume de pâte égal à 500 ml). De même, aucun ressuage n'est observé avant le démoulage des pâtes.

La Figure VI.30 rassemble l'ensemble des résultats de résistances mécaniques en compression obtenus après 7 jours de cure endogène<sup>(17)</sup>. Afin de comprendre l'influence des chlorures sur l'hydratation des mélanges, les résultats de résistances mécaniques ont été couplés à une analyse microstructurale réalisée par DRX. Ces analyses DRX mettent en avant la présence d'ettringite pour l'ensemble des deux systèmes  $\text{BaSO}_4$  avec et sans chlorure. De même, ces résultats mettent en évidence la formation de phases secondaires telles que l'hydrotalcite ( $\text{Mg}_2\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et la chlorite ( $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ). La présence de ces phases secondaires, associée à une plus faible teneur en ettringite, peut justifier la chute des résistances observées dans le cas de

<sup>(17)</sup> La vérification de la conformité au cahier des charges aurait nécessité des résistances à 91 jours. Ces dernières n'ont pas pu être mesurées car elles étaient incompatibles avec le temps de fin de thèse. L'interprétation des résultats est alors axée sur l'effet des chlorures.

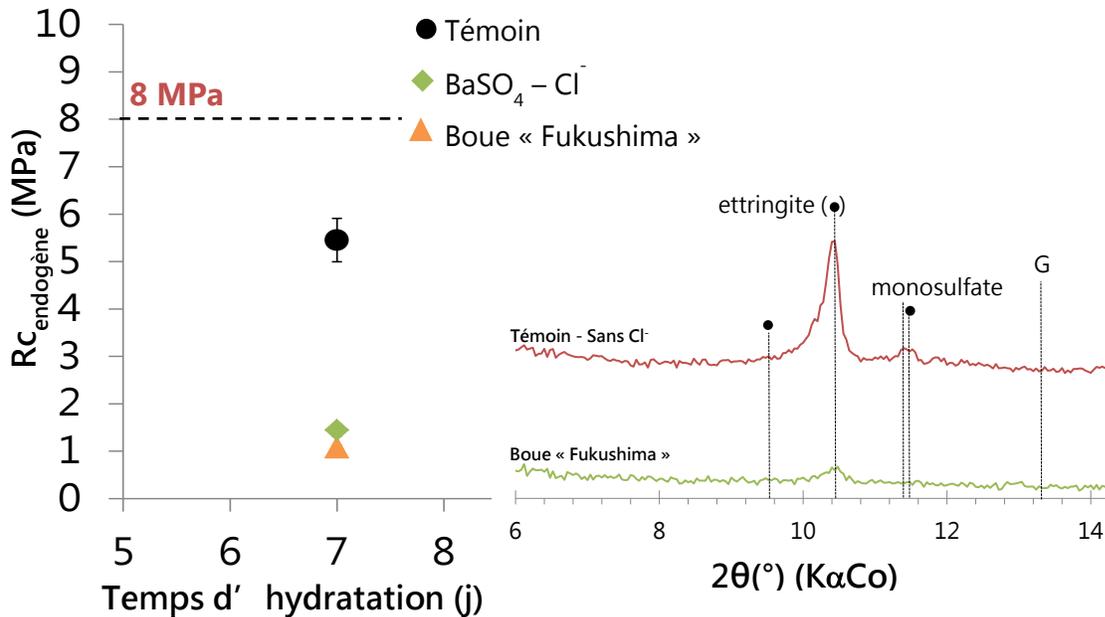
mélanges contenant du  $BaSO_4$  en présence de chlorures. A noter également l'absence de gypse dû au déficit en sulfate de calcium.



**Figure VI.30 : Résultats de résistances mécaniques après 7 jours en cure endogène de mélange témoin (point représenté par un cercle), sans chlore (point représenté par un carré) et avec chlore (point représenté par un losange) couplés à des diagrammes de DRX obtenus à 7 jours (conservation en sac étanche).**

A la suite de ces premiers essais de cimentation, nous avons procédé à la cimentation d'une boue « réelle simulée » de type « Fukushima ». Le comportement rhéologique du coulis formulé respecte les critères du cahier des charges (absence de ressuage et temps d'écoulement  $\geq 20$  secondes mesuré au cône de Marsh sur 500 ml de pâte). Cependant, la détérioration des éprouvettes lors de l'étape de démoulage illustre la fragilité de la pâte de ciment en présence de chlorure.

La Figure VI.31 présente les résultats de résistances mécaniques en compression du mélange contenant une boue de type « Fukushima » obtenus après 7 jours d'hydratation en cure endogène. Les propriétés mécaniques de ce mélange ont été comparées à celles contenant des déchets inertes (quartz et  $BaSO_4$ ) avec ou sans chlorure.



**Figure VI.31 : Résultats de résistances mécaniques en compression après 7 jours de cure endogène pour un mélange témoin (point représenté par un cercle) et un mélange contenant de la boue de type « Fukushima » (point représenté par un triangle). Les résultats de résistances sont couplés aux diagrammes DRX obtenus à 1 jour.**

Un retard de durcissement est observé dans le cas du mélange contenant la boue de type « Fukushima ». De même, les valeurs des résistances à jeune âge des deux systèmes contenant des chlorures est similaire, confirmant ainsi l'effet retardant de cet éléments sur le processus d'hydratation des mélanges à base de CAC. Les diagrammes DRX couplés aux résultats de performances mécaniques confirment à nouveau cette observation (Figure VI.31).

La problématique du temps de durcissement n'est pas clairement exprimée dans le cahier des charges. Cependant, afin de permettre une manutention rapide des fûts après leur fabrication, il est nécessaire de limiter le plus possible le temps de durcissement des matrices cimentaires. Dans le but de limiter l'effet retardateur induit par la présence des chlorures dans l'eau de gâchage, deux solutions peuvent-être envisagées :

- Une étape dite de nettoyage de la boue consiste à laisser décanter le déchet jusqu'à la séparation de la phase solide et de la phase liquide. Cette étape est suivie du retrait de l'eau située au-dessus de la phase solide aussi nommée surnageant. Pour finir, de l'eau sans chlorure est rajouté à la boue afin d'obtenir l'extrait sec souhaité.

- L'emploi d'un accélérateur de prise tel que les sels de lithium ([75], [170]), permettant la maîtrise du temps de durcissement des enrobés cimentaires.

## V. Conclusion

Ce chapitre a été dédié à l'étude de la cimentation d'un déchet de type boue dans une matrice cimentaire. Cette étude a été mise en place dans le but de tester la capacité des liants ettringitiques à conditionner des déchets spécifiques de type boue.

1) Une étude de faisabilité a été réalisée à l'aide des informations recueillies dans les chapitres précédents (Chapitre IV et V). Il ressort de cette première étude différentes conclusions :

- La présence de déchet simulé (de type quartz) ne modifie pas les caractéristiques bas-pH des systèmes. Comme observé dans les chapitres précédents (Chapitre IV § III.1.3 et Chapitre V § V.3), seul la teneur en sulfate de calcium, le type de sulfate de calcium et le laitier influence le pH de la solution interstitielle. Le critère de pH, définis par ces trois paramètres est inférieur à la limite de stabilité du PPF<sub>e</sub>Ni dans la boue (**pH ≤ 12**).
- Les liants ettringitiques possèdent la capacité de piéger des déchets de type boue à hauteur de 11,5% en masse de pâte. Cette capacité de piégeage est toutefois possible sous certaines conditions, prisent en compte pour l'étude paramétrique.

2) Une étude paramétrique a été mise en place dans le but de proposer un panel de formulations répondant aux critères du cahier des charges. Une sélection initiale des matrices a été réalisée à partir des comportements rhéologiques et mécaniques obtenus pour l'ensemble des mélanges formulés au cours de cette étude. Quatre principaux effets influençant les propriétés rhéologiques et mécaniques se distinguent :

- L'effet de la teneur en eau :

L'augmentation de la teneur en eau provoque une diminution des résistances jusqu'à des valeurs inférieures à la limite imposée par le cahier des charges (pour certains mélanges), tout en améliorant les propriétés rhéologiques des mélanges sans provoquer leur déstabilisation (absence de ressuage après 24 heures).

- L'effet de la teneur et du type de sulfate de calcium :

L'excès en sulfate de calcium (condition sur-stœchiométrique) permet l'obtention de bonnes propriétés mécaniques, mais conduit à une perte de maniabilité des pâtes plus rapide.

L'emploi d'anhydrite comme principale source de sulfate de calcium permet aux mélanges d'acquérir de bonnes propriétés mécaniques et rhéologiques.

- L'effet de la finesse du laitier :

L'augmentation de la finesse du laitier a notamment permis d'améliorer le domaine de faisabilité des mélanges contenant une forte proportion en déchet. Cependant l'augmentation de la finesse du laitier également conduit à un phénomène de raidissement rapide du coulis lorsque différentes sources de sulfate de calcium sont mélangées (hémihydrate et anhydrite). Ce phénomène limite ainsi l'utilisation de ces formulations.

- L'effet de la condition de cure :

Nous avons pu constater que la présence ou non d'eau dans la porosité (conditionné par le mode de conservation des éprouvettes) à une influence sur le processus d'hydratation des mélanges et par conséquent, sur les propriétés mécaniques des mélanges.

A partir des résultats obtenus, nous sommes en mesure de proposer des recommandations sur les formulations à retenir pour la cimentation de boue de type « Fukushima ».

La première concerne l'emploi d'un taux de sulfate de calcium en excès (condition sur-stœchiométrique), afin de garantir un maintien de  $\text{pH} < 12$ .

La deuxième consiste à utiliser un taux de laitier de 30% pour maintenir une température autour du maximum permis de 80°C.

La dernière condition est en lien avec le type de sulfate de calcium, fonction du taux d'incorporation du déchet. Pour tous les taux d'incorporation, l'emploi d'anhydrite permet de satisfaire les critères rhéologiques et mécaniques. Pour des taux d'incorporation plus faibles, il est possible d'utiliser des mélanges avec de l'hémihydrate, jusqu'à une proportion de 2/3 d'hémihydrate (Figure VI.20 (a)).

L'emploi d'une plus grande finesse du laitier permet d'augmenter le taux d'utilisation d'hémihydrate, sauf pour les faibles taux d'incorporation (problème de rhéologie) (Figure VI.21 (a)).

3) Enfin, quelques essais préliminaires ont été réalisés sur déchet « réel », montrant ainsi l'effet des chlorures sur le processus d'hydratation des systèmes ettringitiques à base de CAC. Cet élément présent dans l'eau du déchet provoque entre autres un important retard du processus d'hydratation de ces mélanges. Plusieurs solutions pourraient être proposées afin de limiter leurs impacts ;

- Procéder à leur retrait via une étape supplémentaire dans le protocole de traitement du déchet,
- Ajouter des sels de lithium (accélérateur de prise) pour permettre la maîtrise du temps de prise des matrices cimentaires et éviter l'étape supplémentaire dans le traitement du déchet.

# Conclusions générales & Perspectives

---

Les effluents liquides radioactifs sont des déchets nucléaires provenant, notamment du secteur du recyclage du combustible usagé de centrales électriques nucléaires. Une fois générés, ces déchets doivent être traités de façon à concentrer et piéger les radionucléides présents dans leurs compositions. Le traitement des effluents liquides de faible et moyenne activité conduit en général à la formation d'un déchet de type boue (phase solide avec une forte teneur en eau) qui sont enrobés dans des matrices cimentaires afin d'être stockés dans des centres dédiés.

La cimentation de déchets radioactifs présente de nombreux avantages. Citons par exemple, le faible coût et la grande disponibilité des matières premières, une mise en œuvre à température ambiante et une possibilité de la consommation de l'eau apportée par le déchet.

Cependant, les procédés de cimentation doivent s'adapter aux spécificités de chaque déchet à enrober. Les boues étudiées dans les travaux présentés ici sont issues du retraitement d'effluents liquides. Ces boues possèdent entre autres la particularité d'être composées d'une forte teneur en eau de constitution (autour de 80%) et d'un sorbant de radionucléides, le PPF<sub>e</sub>Ni, réputé instable en milieu fortement basique (pH > 12). Ces contraintes restreignent fortement l'emploi de ciments Portland, qui ont un pH d'équilibre élevé et qui ne sont pas destinés à être employés avec de fortes teneurs en eau.

L'étude bibliographique a révélé l'intérêt des liants ettringitiques pour le conditionnement des déchets de type boue, car ils ont une grande capacité de consommation d'eau (32 molécules d'eau dans la structure de l'ettringite) et peuvent présenter des pH inférieurs à 12. Cependant l'utilisation de ces liants est peu rependue dans l'industrie nucléaire. Par conséquent, de nombreuses inconnues subsistent, concernant notamment l'évaluation de la capacité d'incorporation du déchet dans la matrice, sa capacité de satisfaire aux différentes exigences de mise en œuvre industrielle (bonne maniabilité et une absence de ressuage après 24 h) et de stockage des colis

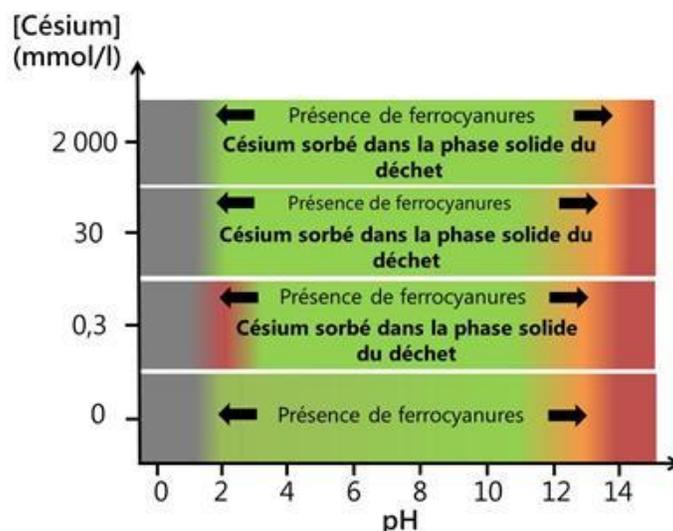
produits (garantir la stabilité du PPF<sub>e</sub>Ni et acquérir des résistances à la compression minimale de 8 MPa à 91 jours).

Cette thèse avait donc pour objectif de montrer la capacité des liants ettringitiques, fabriqués à base de ciment d'aluminate de calcium et de sulfate de calcium, à enrober une boue de retraitement d'effluents liquides contenant un sorbant. Pour cela, il a été nécessaire de trouver des solutions aux différentes problématiques posées, notamment par la nature spécifique du déchet :

- Quel est le domaine de stabilité chimique du sorbant permettant le piégeage du césium 137 (radionucléide) ?
- Quels sont les paramètres permettant la consommation de l'eau de constitution du déchet, tout en garantissant des propriétés bas-pH à la matrice d'enrobage ?
- Quels sont les solutions permettant de maintenir un faible dégagement de chaleur, qui sera imposé à l'échelle industrielle, afin de garantir la stabilité du sorbant, mais également de faciliter la mise en œuvre du procédé de cimentation et de garantir la stabilité de la matrice cimentaire.
- Peut-on conditionner un déchet de type boue, tout en garantissant les critères de stabilité mécanique imposés par un cahier des charges industriel ?

### Quel est le domaine de stabilité chimique du PPF<sub>e</sub>Ni, sorbant permettant le piégeage du césium 137 (radionucléide) ?

Les principales informations obtenues dans l'étude de la stabilité du sorbant (**Chapitre III**) sont résumées dans le schéma ci-dessous ;



La zone en vert correspond au domaine dans lequel le PPF<sub>e</sub>Ni ne semble pas se décomposer, gardant ainsi sa capacité de sorption du césium. A l'inverse, les zones orangées et rouges correspondent aux domaines où le sorbant se dégrade, perdant alors ses propriétés de piégeage du radionucléide. La zone en gris correspond au domaine où le comportement du sorbant et sa capacité de sorption sont inconnus.

En termes de **stabilité à la montée en température** du PPF<sub>e</sub>Ni, les résultats ont montré le bon comportement de ce sorbant et sa **capacité de rétention du césium, maintenue pour une température de 80°C et un pH égal à 13.**

L'étude réalisée par la suite a mis en évidence deux principaux résultats :

- La chute du pH de la solution (pH autour de 2), provoquée par l'ajout de réactif permettant la précipitation du sulfate de baryum (BaSO<sub>4</sub>), a conduit à une modification importante de la structure du PPF<sub>e</sub>Ni et à une perte de sa capacité de rétention du césium.
- L'augmentation du pH de la solution a conduit à une modification de la structure cristalline du PPF<sub>e</sub>Ni, jusqu'à sa dégradation pour une valeur de pH supérieure ou égale à 13. Cependant du césium reste sorbé dans la partie solide du déchet au-delà de cette valeur de pH.

En conclusion, malgré la complexité de la composition chimique de la **boue** qui rend difficile l'interprétation des phénomènes observés, il est possible d'affirmer que le **césium reste piégé** dans une gamme de **pH allant de 8 à 12** et pour **une température pouvant atteindre les 80°C.**

### **Quels sont les paramètres permettant la consommation d'une forte quantité d'eau et garantissant des propriétés bas-pH à la matrice d'enrobage ?**

Les mélanges développés à base de CAC et d'une source de sulfate de calcium ont été étudiés dans le **chapitre IV** et ont mené à la formulation d'un liant ettringitique. La variation de la teneur en sulfate de calcium dans le mélange a permis de contrôler le pH des solutions porales, mais également la teneur en ettringite formée lors de l'hydratation. Le meilleur compromis entre ces deux paramètres a été obtenu dans le cas d'un mélange contenant un excès en sulfate de calcium (condition dite « sur-stœchiométrique »). En effet, l'excès de sulfate en solution a permis le développement d'un liant possédant un pH de solution porale équivalent à 10,5 à 7 jours d'hydratation, pour un rapport E/L égal à 0,6. De plus, des essais réalisés à un rapport E/L

plus élevé (E/L égal à 1,2) ont confirmé la forte capacité de consommation d'eau de ce système sur-stœchiométrique.

L'étude réalisée sur ces mélanges a toutefois révélé deux problématiques : une en lien avec les forts dégagements de chaleur provoqués par les mélanges binaires CAC/sulfates, l'autre liée aux phénomènes d'expansion rencontrés dans ces systèmes à forte teneur en sulfate de calcium. Le fort dégagement de chaleur a été traité dans le chapitre suivant, par la réalisation de systèmes ternaires. Par ailleurs, afin d'atténuer le phénomène de gonflement, des essais ont été effectués sur des mélanges contenant du CAC et deux sources de sulfate de calcium de solubilités différentes : hémihydrate et anhydrite. Les résultats obtenus ont confirmé que l'augmentation du taux de remplacement de l'hémihydrate par de l'anhydrite provoquait un ralentissement de la production d'ettringite au cours du temps et une morphologie de croissance de ces cristaux différentes. Ainsi, les mélanges à base de CAC et d'anhydrite ne présentent plus de caractère expansif.

### **Comment garantir un dégagement de chaleur assurant une stabilité thermique du déchet et une mise en œuvre facile des fûts de conditionnement ?**

L'hydratation des systèmes ettringitiques (CAC + sulfate de calcium) peut entraîner un important dégagement de chaleur, pouvant mener à une température de plus de 130°C (estimation obtenue par modélisation) au centre d'un fût ayant un volume de 200 l. Une des solutions envisagées pour réduire ce phénomène a été l'emploi de laitier de hauts-fourneaux en substitution d'une fraction du mélange de CAC et de sulfate de calcium. L'étude menée au cours du **chapitre V** a révélé qu'un taux de laitier de 30% en masse permettait de réduire la chaleur dégagée par l'hydratation du système, à un niveau suffisant pour abaisser la température du fût à près de 80°C (estimation également obtenue par modélisation).

D'un point de vue microstructure, les résultats ont confirmé la présence d'un effet physique induit par l'ajout d'une addition chimiquement inerte à jeune âge. Cet effet, appelé « effet filler » a conduit à une accélération des cinétiques de réaction et une meilleure hydratation du mélange CAC-sulfate de calcium.

### **Quels sont les intérêts de l'ajout d'une addition minérale réactive ?**

En plus de l'abaissement de la chaleur dégagée, l'étude réalisée dans le **chapitre V** sur les systèmes ternaires a montré que l'augmentation du taux de substitution du mélange CAC-sulfate de calcium par **laitier** entraînait une diminution du phénomène d'expansion. Ainsi, lorsque le taux de substitution atteint les 30% en masse, **le système ne présente plus de caractère expansif**.

L'étude a également montré l'apport du laitier en termes de performances mécaniques. Celles-ci ont été doublées lorsque le taux de laitier dans le liant a atteint les 30%. Ceci a été expliqué par l'activation **du laitier** probablement grâce aux sulfates de calcium (activants reconnus du laitier), malgré le **faible pH de la solution interstitielle**.

### **Peut-on conditionner un déchet de type boue, tout en garantissant les critères de stabilité et de confinement imposés par un cahier des charges industriel ?**

Le **chapitre VI** dédié à l'étude de la cimentation d'un déchet de type boue, a confirmé l'intérêt des liants ettringitiques pour ce type d'application. Une étude paramétrique a été mise en place dans le but de proposer un panel de formulations répondant aux quatre principaux critères du cahier des charges (pH, température, rhéologie et résistance mécanique). Cela a permis de recommander des formulations pour la cimentation de boue de type « Fukushima ». Les mélanges s'appuient sur les principes suivants :

- Emploi d'un taux de sulfate de calcium en excès (condition sur-stœchiométrique), afin de garantir un maintien de  $\text{pH} < 12$ .
- Utilisation d'un taux de laitier de 30% pour maintenir une température autour du maximum permis de 80°C.
- Choix du type de sulfate de calcium en fonction du taux d'incorporation du déchet, pour optimiser les performances mécaniques. Pour tous les taux d'incorporation, l'emploi d'anhydrite permet de satisfaire les critères rhéologiques et mécaniques. Pour des taux d'incorporation plus faibles, il est possible d'utiliser des mélanges avec de l'hémihydrate, jusqu'à une proportion de 2/3 d'hémihydrate. Les mélanges d'anhydrite et d'hémihydrate permettent dans certains cas d'améliorer les performances mécaniques des systèmes, notamment à jeune âge. Dans le cas de l'emploi d'une plus grande finesse de laitier, il est alors possible d'augmenter le taux d'utilisation d'hémihydrate, sauf pour les faibles taux d'incorporation (problème de rhéologie).

## Perspectives

Les travaux menés ont soulevés des questions restant en suspens. Ces questions concernent notamment la compréhension des phénomènes mis en jeu d'une part, et d'autres part des problématiques liés à une utilisation industrielle du liant :

### **Perspectives industrielles :**

- Changement d'échelle, fabrication de gâchées de gros volumes (> 60 l)

La cimentation présentée dans ce travail a été réalisée à l'échelle du laboratoire, sur des gâchées de l'ordre de 1 l. Dans le but de valider les formulations précédemment sélectionnées, il serait important de réaliser des essais dans des fûts de plus grande capacité. Ces fûts seraient instrumentés, afin de suivre l'évolution de la température lors de l'hydratation de la matrice cimentaire en condition « réelle ».

- Elargir le type de déchet à cimenter

Au cours de ces travaux, un seul type de déchet a été étudié (une boue contenant un sorbant particulier). Il pourrait être opportun de tester le liant développé sur d'autres types de déchets ne pouvant pas être conditionnés avec des matrices plus classiques, comme les ciments composés à base de clinker Portland.

### **Perspectives scientifiques :**

- Mécanisme de dégradation du PPF<sub>e</sub>Ni

Les travaux ont permis de montrer l'influence du pH et de la concentration en césium sur la capacité de sorption du PPF<sub>e</sub>Ni. Dans le but de mieux comprendre les mécanismes de piégeage du césium dans le PPF<sub>e</sub>Ni, de futurs travaux devraient avoir pour objectif de caractériser plus finement les modifications structurales du sorbant en fonction de la concentration en césium sorbé, du pH, mais également de la température.

- Mécanisme d'activation du laitier

Les travaux ont mis en évidence une activation du laitier malgré des conditions « bas-pH » (pH < 11). Afin de valider l'hypothèse d'une activation du laitier, liée à un excès de sulfate dans les mélanges, il conviendrait d'étudier les mécanismes de réactions de cette addition minérale en condition bas-pH et en présence d'une forte teneur en sulfate de calcium. L'objectif serait d'abaisser davantage les chaleurs dégagées lors de l'hydratation des liants, mais également leurs coûts de production (exemple : développement de liant sur-sulfaté à base de CAC et de laitier).

# Bibliographie

---

- [1] M. Aubert, P. Bourguignon, M. Bultzer, and H. Cazin, "Inventaire national des matières et déchets radioactifs," 2012.
- [2] J.-M. Hoorelbeke, "Conteneurs pour le stockage des déchets HA et MAVL," 2009.
- [3] IAEA, "Radioactive Waste Management: Status and Trends," *IAEA-WMDB-ST-4*, no. 4, 2005.
- [4] M. Atkins and F. P. Glasser, "A pplication of Portland cement-based materials to radioactive waste immobilization," *Waste Manag.*, vol. 12, pp. 105–131, 1992.
- [5] C. Cau-dit-Coumes, "Alternative Binders to Ordinary Portland Cement for Radwaste Solidification and Stabilization-Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage," in *Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage*, Springer S., F. Bart, C. Cau-dit-Coumes, F. Frizon, and S. Lorente, Eds. 2013, pp. 171–191.
- [6] CEA Cadarache, "<http://www.cad.cea.fr/carte/pdf/impact-environnement-2012/annexe1.pdf>," *Annexe1 Installations Fiches détaillées de présentation des installations du site de Cadarache* .
- [7] V. Pacary, "Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation: De la modélisation à la conception de nouveaux procédés," Thèse de doctorat, INPL Nancy, 2008.
- [8] J. Flouret, "Etude et modélisation d'un réacteur de coprécipitation innovant pour le traitement d'effluents liquides radioactifs," Thèse de doctorat, Université de lorraine - CEA, 2013.
- [9] B. Gallicher, O. Savel, I. Escom, and I. Ensigc, "Techniques de l ' Ingénieur Évaporation dans le traitement des effluents liquides," vol. 33, no. 0, pp. 0–18, 2013.
- [10] E. Lafond, "Etude chimique et dimensionnelle de résines échangeuses d'ions cationiques en milieu cimentaire," Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2014.
- [11] IAEA, "Radioactive Waste Management Profiles: A compilation of data from the waste management database," vol. n°3, Vienna, 2000.
- [12] IAEA, "Treatment of Low and Intermediate Level Liquid Radioactive Wastes," *Technical Report Series n°236*, Vienna, 1984.
- [13] IAEA, "Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers," *Technical Report Series n°408*,

Vienna, 2002.

- [14] K. H. Lieser, *Non-siliceous inorganic ion exchangers*, Ion exchan. New York: Walter de Gruyter, 1991.
- [15] C. Loos-Neskovic, M. Fedoroff, E. Garnier, and P. Gravereau, "Zinc and nickel ferrocyanides: preparation, composition and structure," *Talanta*, vol. 31, no. 12, pp. 1133–1147, Dec. 1984.
- [16] P. A. Haas, "A Review of information on ferrocyanide solids for removal cesium from solutions," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 17–18, pp. 2479–2506, 1993.
- [17] P. Le Bescop, "Etude bibliographique sur la stabilité du précipité préformé d'hexacyanoferrate de potassium nickel, ou ppFeNi, en milieu cimentaire," CEA MARCOULE, 2007.
- [18] C. Loos-Neskovic and M. Fedoroff, "Fixation mechanisms of cesium on nickel and zinc ferrocyanides.," *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 7, pp. 131–158, 1989.
- [19] H. Mimura, J. Lehto, and R. Harjula, "Chemical and thermal stability of potassium nickel hexacyanoferrate(II)," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 6, pp. 582–587, 1997.
- [20] J. Des Ligneris, "Etude des solutions colloïdales de ferrocyanure de nickel," Thèse de doctorat, Faculté des sciences de l'université de Clermont-Ferrand, 1969.
- [21] H. Mimura, J. Lehto, and R. Harjula, "Ion Exchange of Cesium on Potassium Nickel," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 5, pp. 484–489, 1997.
- [22] S. Ayrault, B. Jimenez, E. Garnier, M. Fedoroff, D. . Jones, and C. Loos-Neskovic, "Sorption Mechanisms of Cesium on  $\text{CuII2FeII(CN)6}$  and  $\text{CuII3[FeIII(CN)6]2}$  Hexacyanoferrates and Their Relation to the Crystalline Structure," *J. Solid State Chem.*, vol. 141, no. 2, pp. 475–485, Dec. 1998.
- [23] C.-P. Zhang, P. Gu, J. Zhao, D. Zhang, and Y. Deng, "Research on the treatment of liquid waste containing cesium by an adsorption–microfiltration process with potassium zinc hexacyanoferrate," *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 1057–1062, Aug. 2009.
- [24] C. Loos-Neskovic, S. Ayrault, V. Badillo, B. Jimenez, E. Garnier, M. Fedoroff, D. Jones, and B. Merinov, "Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 6, pp. 1817–1828, Jun. 2004.
- [25] P. Pekarek and V. Vesely, "Synthetic inorganic ion exchangers—II: Salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers," *Talanta*, vol. 19, no. 11, pp. 1245–1283, 1972.
- [26] E. F. T. Lee and M. Streat, "Sorption of caesium by complex hexacyanoferrates iii. a study of the sorption properties of potassium copper ferrocyanide," *J. Chem.*

- Technol. Biotechnol.*, vol. 33, no. 2, pp. 80–86, 1983.
- [27] C. Loos-Neskovic, S. Abousahl, and M. Fedoroff, "Column-usable inorganic fixator preparation by localized growth on a solid alkaline ferrocyanide," *J. Mater. Sci.*, vol. 25, pp. 677–682, 1990.
- [28] F. Bart, C. Cau-di-Coumes, F. Frizon, and S. Lorente, Eds., *Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage*. New York, NY: Springer New York, 2013.
- [29] M. Mouhamad, "Évolution des propriétés rhéologiques des enrobés bitume, vers une loi vieillissement/viscosité," Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 2011.
- [30] D. Chartier, D. Lambertin, A. Ledieu, and C. Jousset-dubien, "Les conditionnements actuels pour les déchets de faible et moyenne activité - Les bitumes."
- [31] M. Caffet and F. Vauglin, "Avis délibéré de l'Autorité environnementale sur la demande d'autorisation de modification de l'installation nucléaire de base (INB) n°118 de l'établissement AREVA NC de La Hague (50)," 2013.
- [32] M. Codina, "Les bétons bas pH Formulation, caractérisation et étude à long terme," Thèse de doctorat, Université Toulouse III Paule Sabatier, 2007.
- [33] Andra, *Dossier 2005 Argile - Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse*. 2005.
- [34] A. Bach, I. Pochard, C. Cau-dit-coumes, C. Mercier, and A. Nomat, "Prediction of Long-Term Chemical Evolution of Low-pH Cement Designed for Underground Radioactive Waste RepositoriesCement-Based Materials for Nuclear Waste Storage," in *Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage*, Springer S., F. Bart, C. Cau-di-Coumes, F. Frizon, and S. Lorente, Eds. New York, NY: Springer New York, 2013, pp. 239–249.
- [35] C. Cau Dit Coumes, S. Courtois, D. Nectoux, S. Leclercq, and X. Bourbon, "Formulating a low-alkalinity, high-resistance and low-heat concrete for radioactive waste repositories," *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 12, pp. 2152–2163, Dec. 2006.
- [36] M. Codina, C. Cau-dit-Coumes, P. Le Bescop, J. Verdier, and J. P. Ollivier, "Design and characterization of low-heat and low-alkalinity cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 4, pp. 437–448, Apr. 2008.
- [37] J. L. García Calvo, A. Hidalgo, C. Alonso, and L. Fernández Luco, "Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories: Resistance against ground waters aggression," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 8, pp. 1290–1297, Aug. 2010.
- [38] E. P. Flint and L. . Wells, "Study of the system CaO-SiO<sub>2</sub> -H<sub>2</sub>O at 30°C and of the reaction of water on the anhydrous," *Bur. Standars J. Res.*, vol. 12, 1934.

- [39] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, Thomas Tel. London: Thomas Telford Publishing, 1997.
- [40] A. Macias, A. Kindness, and F. P. Glasser, "Corrosion behaviour of steel in high-alumina cement mortar cured at 5, 25 and 55-degree-C - chemical and physical factors," *J. Mater. Sci.*, vol. 31, pp. 2279–2289, 1996.
- [41] S. Berger, "Etude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélique pour le conditionnement du zinc: de l'hydratation à la durabilité," Thèse de doctorat, Université Lille 1, 2009.
- [42] M. Michel, "Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux," Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2009.
- [43] F. P. Glasser and L. Zhang, "High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 12, pp. 1881–1886, 2001.
- [44] G. Le Saoût, B. Lothenbach, and F. Winnefeld, "Hydrations study of a calcium aluminate cement blended with anhydrite," in *Calcium Aluminate Cements Proceedings of the International Symposium 2014*, C. H. Fentiman, R. J. Mangabhai, and K. L. Scrivener, Eds. IHS Press, Garston, 2014, pp. 165–176.
- [45] J. Bizzozero, "Hydration and dimensional stability of calcium aluminate cement based systems," Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de lausanne, 2014.
- [46] C. Evju and S. Hansen, "Expansive properties of ettringite in a mixture of calcium aluminate cement, Portland cement and  $\beta$ -calcium sulfate hemihydrate," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 2, pp. 257–261, 2001.
- [47] C. Stabler, C. Breunig, F. Goetz-Neunhoeffler, and J. Neubauer, "Impact of different calcium sulfate sources on the early hydration of two different grades of calcium aluminate cement," in *Calcium Aluminate Cements Proceedings of the International Symposium 2014*, C. H. Fentiman, R. J. Mangabhai, and K. L. Scrivener, Eds. IHS Press, Garston, 2014, pp. 177–188.
- [48] D. Torréns-Martín and L. Fernández-Carrasco, "Long-term hydration and mechanical behaviour of Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulfate blends," in *Calcium Aluminate Cements Proceedings of the International Symposium 2014*, C. H. Fentiman, R. J. Mangabhai, and K. L. Scrivener, Eds. IHS Press, Garston, 2014, pp. 242–250.
- [49] S. Berger, H. Fryda, D. Niepmann, D. Turlakis, and F. Bordet, "Impact of calcium sulfate type on hydration and properties of ettringite systems," in *Calcium Aluminate Cements Proceedings of the International Symposium 2014*, C. H. Fentiman, R. J. Mangabhai, and K. L. Scrivener, Eds. IHS Press, Garston, 2014,

pp. 197–209.

- [50] L. Fernández-Carrasco and E. Vázquez, "Reactions of fly ash with calcium aluminate cement and calcium sulphate," *Fuel*, vol. 88, no. 9, pp. 1533–1538, Sep. 2009.
- [51] J. F. Georjgin, J. Ambroise, J. Péra, and J. M. Reynouard, "Development of self-leveling screed based on calcium sulfoaluminate cement: Modelling of curling due to drying," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 30, no. 9, pp. 769–778, Oct. 2008.
- [52] C. Evju, "Phase development, heat of hydration and expansion in a blended cement with b-hemihydrate and anhydrite as calcium sulfate," Thèse de doctorat, Lund University, Suède, 2002.
- [53] S. Lamberet, "Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulfate," Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2005.
- [54] L. J. Struble and P. W. Brown, "Heats of dehydration and specific heat of compounds found in concrete and their potential for thermal energy storage," *Sol. energy Mater.*, vol. 14, no. 1, pp. 1–12, 1986.
- [55] F. Winnefeld, M. Ben Haha, and B. Lothenbach, "Hydration mechanisms of calcium sulfoaluminate cements assessed by scanning electron microscopy and thermodynamic modelling," *13th Int. Congr. Chem. Cem.*, pp. 1–7, 2011.
- [56] M. Michel and J. Ambroise, "Apport des liants ettringitiques dans la résistance au feu des matériaux composites," *33emes Rencontres de L'AUGC, ISABTP/UPPA*, 2015.
- [57] D. Damidot and F. P. Glasser, "Thermodynamic investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25°C and the influence of Na<sub>2</sub>O," *Cem. Concr. Res.*, vol. 23, no. 1, pp. 221–238, 1993.
- [58] J. Bizzozero, C. Gosselin, and K. L. Scrivener, "Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate," *Cem. Concr. Res.*, vol. 56, pp. 190–202, Feb. 2014.
- [59] I. Odler, *Special inorganic cements*. London: Taylor & Francis Group, 2000.
- [60] M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, and J. H. Ideker, "Advances in alternative cementitious binders," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1232–1243, Dec. 2011.
- [61] M. A. L. Braulio, G. G. Morbioli, D. H. Milanez, and V. C. Pandolfelli, "Calcium aluminate cement source evaluation for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO refractory castables," *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 1, pp. 215–221, Jan. 2011.
- [62] F. P. Glasser and R. J. Mangabhai, *Calcium aluminate cements 2001 Proceedings of the International conference On Calcium Aluminate Cements (CAC)*. Heriot-Watt University Edinburgh, Scotland: The University Press, Cambridge, 2001.

- [63] F. P. Sorrentino, "Crystallization of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Melts and the Phase Composition of High Alumina Cement," Thèse de doctorat, University of Aberdeen, 1973.
- [64] C. Parr, F. Simonin, B. Touzo, C. Wöhrmeyer, B. Valdelièvre, and A. Namba, "The impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castables." Japon, Sep-2004.
- [65] J. Jeevaratnam, F. P. Glasser, and L. S. D. Glasser, "Anion Substitution and Structure of 12CaO.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 47, no. 2, pp. 105–106, Feb. 1964.
- [66] H. Pöllmann, *Mineralogy and Crystal Chemistry of Calcium Aluminate Cement - Calcium Aluminate Cements 2001*, IOM Commun. Edinburgh, Royaume-Uni, 2001.
- [67] K. H. Jost, B. Ziemer, and R. Seydel, "Redetermination of the structure of {β}-dicalcium silicate," *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 33, no. 6, pp. 1696–1700, 1977.
- [68] E.-A. Pachon-Rodriguez, "Etude de l' influence de la dissolution sous contrainte sur les propriétés mécaniques des solides – fluage du plâtre," Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2011.
- [69] S. Bentsen, A. Seltveit, and B. Sandberg, "Effect of Microsilica on conversion of high alumina cement," in *Calcium Aluminate Cements Proceedings of the International Symposium*, R. J. Mangabhai, Ed. London, 1990, pp. 249–319.
- [70] R. N. Edmonds and A. J. Majumdar, "The hydration of mixtures of monocalcium aluminate and blast furnace slag," *Cem. Concr. Res.*, vol. 19, pp. 779–782, 1989.
- [71] A. J. Majumdar, R. N. Edmonds, and B. Singh, "Hydration of Secar 71 aluminous cement in presence of granulated blast furnace slag," *Cem. Concr. Res.*, vol. 20, no. 1, pp. 7–14, 1990.
- [72] D. L. Rayment and A. J. Majumdar, "Microanalysis of high-alumina cement clinker and hydrated HAC/SLAG mixtures," *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 2, pp. 335–342, 1994.
- [73] B. Singh and A. J. Majumdar, "The hydration of calcium dialuminate and its mixtures containing slag," *Cem. Concr. Res.*, vol. 22, no. 6, pp. 1019–1026, 1992.
- [74] H. G. Midgley and P. Bhaskara Rao, "Formation of stratlingite, 2CaO.SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.8H<sub>2</sub>O, in relation to the hydration of high alumina cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 8, no. 2, pp. 169–172, 1978.
- [75] C. Gosselin, E. Gallucci, and K. Scrivener, "Influence of self heating and Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> addition on the microstructural development of calcium aluminate cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 10, pp. 1555–1570, 2010.
- [76] D. Min and T. Mingshu, "Formation and expansion of ettringite crystals," *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 1, pp. 119–126, 1994.

- [77] A. E. Moore and H. F. W. Taylor, "Crystal structure of ettringite," *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 26, no. 4, pp. 386–393, 1970.
- [78] J. Stark and K. Bollmann, "Delayed ettringite formation in concrete," *Nord. Concr. Res.*, vol. 23, pp. 4–28, 2000.
- [79] H. F. . Taylor, *Hydrated aluminate, ferrite and sulfate phases*. Thomas Telford Publishing, 1997.
- [80] M. L. D. Gougar, B. E. Scheetz, and D. M. Roy, "Ettringite and C-S-H portland cement phases for waste ion immobilization: A review," *Waste Manag.*, vol. 16, no. 4, pp. 295–303, 1996.
- [81] F. P. Glasser, "Chemistry of cement solidified waste forms," in *Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Forms Roger Spence*, 1993.
- [82] V. Albino, R. Cioffi, M. Marroccoli, and L. Santoro, "Potential application of ettringite generating systems for hazardous waste stabilization," *J. Hazard. Mater.*, vol. 51, no. 1–3, pp. 241–252, Nov. 1996.
- [83] R. Berardi, R. Cioffi, and L. Santoro, "Matrix stability and leaching behaviour in ettringite-based stabilization systems doped with heavy metals," *Waste Manag.*, vol. 17, no. 8, pp. 535–540, Jan. 1997.
- [84] M. Chrysochoou and D. Dermatas, "Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: literature review and experimental study," *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, no. 1, pp. 20–33, Aug. 2006.
- [85] S. Peysson, J. Péra, and M. Chabannet, "Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 2261–2270, 2005.
- [86] H. Pöllmann, H.-J. Kuzel, and R. Wenda, "Solid solution of ettringites part I: incorporation of OH<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·32H<sub>2</sub>O," *Cem. Concr. Res.*, vol. 20, no. 6, pp. 941–947, Nov. 1990.
- [87] H. F. W. Taylor, "Crystal structures of some double hydroxide minerals," *Mineral. Mag.*, vol. 39, no. 304, pp. 377–389, 1973.
- [88] D. Damidot and F. P. Glasser, "Thermodynamic investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at 50°C and 85°C," *Cem. Concr. Res.*, vol. 22, pp. 1179–1191, 1992.
- [89] F. P. Glasser, "The stability of ettringite," RILEM Publ., Villars, Suisse: K. Scrivener and J. Skalny, 2002, pp. 43–63.
- [90] E. E. Lachowski, S. J. Barnett, and D. E. Macphee, "Transmission electron optical study of ettringite and thaumasite," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 25, no. 8, pp. 819–822, 2003.
- [91] N. N. Skoblinkaya and K. G. Krasilnikov, "Changes in crystal structure of ettringite

- on dehydration. 1," *Cem. Concr. Res.*, vol. 5, no. 4, pp. 381–393, Jul. 1975.
- [92] Q. Zhou and F. P. Glasser, "Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 9, pp. 1333–1339, Sep. 2001.
- [93] Q. Zhou, E. E. Lachowski, and F. P. Glasser, "Metaettringite, a decomposition product of ettringite," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 4, pp. 703–710, 2004.
- [94] L. Baquerizo, T. Matschei, and K. L. Scrivener, "Volume stability of CAC-CaSO<sub>4</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O systems during drying," in *Calcium Aluminate Cements Proceedings of the International Symposium 2014*, C. H. Fentiman, R. J. Mangabhai, and K. L. Scrivener, Eds. Avignon, France: IHS Press, Garston, 2014, pp. 274–283.
- [95] N. N. Skoblinskaya, K. G. Krasilnikov, L. V. Nikitina, and V. P. Varlamov, "Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 2," *Cem. Concr. Res.*, vol. 5, no. 5, pp. 419–431, Sep. 1975.
- [96] S. Goldberg, J. . Davis, and J. . Hem, *The Environmental Chemistry of Aluminum*. CRC Lewis, 1996.
- [97] G. Renaudin, "I) Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium: la bayerite II) Etude d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium: les phases AFm (Aluminates Tetracalciques Hydratés)," Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, 1998.
- [98] J. Zhang, M. Klasky, and B. C. Letellier, "The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 384, no. 2, pp. 175–189, Feb. 2009.
- [99] F. P. Glasser, A. Kindness, and S. A. Stronach, "Stability and solubility relationships in AFm phases: Part I. Chloride, sulfate and hydroxide," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 6, pp. 861–866, 1999.
- [100] J.-B. Champenois, A. Mesbah, C. Cau Dit Coumes, G. Renaudin, F. Leroux, C. Mercier, B. Revel, and D. Damidot, "Crystal structures of Boro-AFm and Boro-AFt phases," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 10, pp. 1362–1370, Oct. 2012.
- [101] A. Mesbah, C. Cau-dit-Coumes, G. Renaudin, F. Frizon, and F. Leroux, "Uptake of chloride and carbonate ions by calcium monosulfoaluminate hydrate," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 8, pp. 1157–1165, Aug. 2012.
- [102] I. Martin, C. Patapy, and M. Cyr, "Parametric study of binary and ternary ettringite-based systems," in *Calcium Aluminates Proceedings of the International Conference*, Avignon, France, 2014, pp. 210–221.
- [103] I. Martin, C. Patapy, and M. Cyr, "Impact of calcium sulfate type and additions on hydration and properties of ettringite-based systems," in *ICCC 2015 BEIJING the 14th International Congress on th Chemistry of Cement*, Beijing, 2015.
- [104] E. Gartner, "Industrially interesting approaches to 'low-CO<sub>2</sub>' cements," *Cem. Concr.*

- Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1489–1498, Sep. 2004.
- [105] J. Bizzozero and K. L. Scrivener, "Limestone reaction in calcium aluminate cement–calcium sulfate systems," *Cem. Concr. Res.*, vol. 76, pp. 159–169, 2015.
- [106] M. Cyr, P. Lawrence, and E. Ringot, "Mineral admixtures in mortars," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 4, pp. 719–730, 2005.
- [107] V. Kocaba, "Development and evaluation of methods to follow microstructural developments of cementitious systems including slags," Thèse de doctorat, Ecole polytechnique de Lausanne, 2010.
- [108] B. Lothenbach, K. Scrivener, and R. D. Hooton, "Supplementary cementitious materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1244–1256, Dec. 2011.
- [109] S. Dittrich, J. Neubauer, and F. Goetz-Neunhoeffler, "The influence of fly ash on the hydration of OPC within the first 44h—A quantitative in situ XRD and heat flow calorimetry study," *Cem. Concr. Res.*, vol. 56, pp. 129–138, Feb. 2014.
- [110] M. Moranville-Regourd, "Cements Made from Blastfurnace Slag," in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, 2003, pp. 637–678.
- [111] A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, F. Winnefeld, R. Figi, S.-C. Ko, M. Adler, and U. Mäder, "Hydration mechanisms of super sulphated slag cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 7, pp. 983–992, Jul. 2008.
- [112] G. Van Rompaey, "Etude de la réactivité des ciments riches en laitier , à basse température et à temps court , sans ajout chloruré .," Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, 2006.
- [113] J. Alexandre and J.- SEBILEAU, "LE LAITIER DE HAUT FOURNEAU," 1988.
- [114] L. Zeghichi, R. Mezghiche, and R. Chebili, "Study of the effect of alkalis on the slag cement systems," *Can. J. Civ. Eng.*, vol. 32, pp. 934–939, 2005.
- [115] E. Douglas and J. Brandstetr, "A preliminary study on the alkali activation of ground granulated blast-furnace slag," *Cem. Concr. Res.*, vol. 20, no. 5, pp. 746–756, Sep. 1990.
- [116] B. Lothenbach, K. Scrivener, and R. D. Hooton, "Supplementary cementitious materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1244–1256, Dec. 2011.
- [117] B. R. Bickmore, K. L. Nagy, A. K. Gray, and A. R. Brinkerhoff, "The effect of Al(OH)<sub>4</sub>– on the dissolution rate of quartz," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 70, no. 2, pp. 290–305, Jan. 2006.
- [118] A. J. Majumdar, B. Singh, and R. N. Edmonds, "Hydration of mixtures of 'Ciment Fondu' aluminous cement and granulated blast furnace slag," *Cem. Concr. Res.*, vol. 20, no. 2, pp. 197–208, Mar. 1990.

- [119] S.-D. Wang, K. L. Scrivener, and P. L. Pratt, "Factors affecting the strength of alkali-activated slag," *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 6, pp. 1033–1043, 1994.
- [120] A. Fernández-Jiménez, J. G. Palomo, and F. Puertas, "Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1313–1321, Aug. 1999.
- [121] V. M. Malhotra and P. K. Mehta, *Pozzolanitic and Cementitious Materials*, Advances i. Ottawa: Gordon and Breach Science Publishers SA., 1996.
- [122] A. R. Brough and A. Atkinson, "Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 6, pp. 865–879, Jun. 2002.
- [123] M. D. Cohen, "Theories of expansion in sulfoaluminate - type expansive cements: Schools of thought," *Cem. Concr. Res.*, vol. 13, no. 6, pp. 809–818, Nov. 1983.
- [124] K. Ogawa and D. M. Roy, "C4A3 hydration, ettringite formation, and its expansion mechanism: II. Microstructural observation of expansion," *Cem. Concr. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 101–109, Jan. 1982.
- [125] H. F. Taylor, C. Famy, and K. . Scrivener, "Delayed ettringite formation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 5, pp. 683–693, May 2001.
- [126] P. K. Mehta, "Mechanism of expansion associated with ettringite formation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–6, 1973.
- [127] P. K. Mehta and S. Wang, "Expansion of ettringite by water adsorption," *Cem. Concr. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 121–122, 1982.
- [128] P. Gellings, "Structure of some Hexacyanoferrates (II) of the Type  $K_2MIIFe(CN)_6$ ," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 54. p. 296, 1967.
- [129] J. B. Ayers and W. H. Waggoner, "Synthesis and properties of two series heavy metal hexacyanoferrates," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 33, no. 1953, pp. 721–733, 1971.
- [130] M. Cyr, P. Rivard, F. Labrecque, and A. Daidié, "High-pressure device for fluid extraction from porous materials: Application to cement-based materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 8, pp. 2653–2658, 2008.
- [131] D. S. Klimesch and A. Ray, "Use of the second-derivative differential thermal curve in the evaluation of cement-quartz pastes with metakaolin addition autoclaved at 180°C," *Thermochim. Acta*, vol. 307, pp. 167–176, 1997.
- [132] F. Cassagnabère, "Produits préfabriqués en béton filé: vers l'amélioration des performances du matériau pour mieux gérer le procédé de production," Thèse de doctorat, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2007.
- [133] L. Buffo-Lacarrière, "Prévision et évaluation de la fissuration précoce des ouvrages

- en béton," Thèse de doctorat, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2007.
- [134] B. Kolani, "Comportement au jeune âge des structures en béton armé à base de liants composés aux laitiers," Thèse de doctorat, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2012.
- [135] J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingston, A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener, and J. J. Thomas, "Mechanisms of cement hydration," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1208–1223, Dec. 2011.
- [136] K. L. Scrivener and A. Nonat, "Hydration of cementitious materials, present and future," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 651–665, 2011.
- [137] C. Y. Chang, L. K. Chau, W. P. Hu, C. Y. Wang, and J.-H. Liao, "Nickel hexacyanoferrate multilayers on functionalized mesoporous silica supports for selective sorption and sensing of cesium," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 109, no. 1–3, pp. 505–512, Mar. 2008.
- [138] C. Ravat and V. Tessier, "Etude des interactions radionucléides/sels peu solubles du procédé STE3," *CEA/DEN/DED*, vol. Note techn, 2000.
- [139] E.M.J. Berodier, "Impact of the Supplementary Cementitious Materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration," Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2015.
- [140] D. Damidot and F. P. Glasser, "Thermodynamic investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O system at 25°C," *Cem. Concr. Res.*, vol. 23, no. 5, pp. 1195–1204, 1993.
- [141] D. Benamara and B. Mezghiche, "Vers Un Béton De Haute Performance Elabore De Materiaux Locaux « Bhp »," *Courr. du savoir*, vol. 10, pp. 9–14, 2010.
- [142] S. Diamond, "Delayed ettringite formation — Processes and problems," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 18, no. 3, pp. 205–215, Jan. 1996.
- [143] R. J. Flatt, "Salt damage in porous materials: How high supersaturations are generated," *J. Cryst. Growth*, vol. 242, no. 3–4, pp. 435–454, 2002.
- [144] I. A. Chen, C. W. Hargis, and M. C. G. Juenger, "Understanding expansion in calcium sulfoaluminate-belite cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 51–60, 2012.
- [145] I. Odler and J. Colán-Subauste, "Investigations on cement expansion associated with ettringite formation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 5, pp. 731–735, May 1999.
- [146] J. Beretka, M. Marroccoli, N. Sherman, and G. L. Valenti, "The influence of C4A3S content and W/S ratio on the performance of calcium sulfoaluminate-based cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 26, no. 11, pp. 1673–1681.
- [147] K. Ogawa and D. M. Roy, "C4A3S hydration, ettringite formation, and its expansion mechanism: I. Microstructural observation of expansion," *Cem. Concr. Res.*, vol. 11,

- pp. 741–750, 1981.
- [148] K. Ogawa and D. M. Roy, "C4A3S hydration, ettringite formation, and its expansion mechanism: III. Effect of CaO, NaOH and NaCl," *Cem. Concr. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 101–109, 1982.
- [149] C. Famy, K. L. Scrivener, A. Atkinson, and A. R. Brough, "Influence of the storage conditions on the dimensional changes of heat-cured mortars," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 5, pp. 795–803, 2001.
- [150] P. K. Mehta, "Mechanism of sulfate attack on portland cement concrete — Another look," *Cem. Concr. Res.*, vol. 13, no. 3, pp. 401–406, 1983.
- [151] C. Evju and S. Hansen, "The kinetics of ettringite formation and dilatation in a blended cement with  $\beta$ -hemihydrate and anhydrite as calcium sulfate," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 2310–2321, 2005.
- [152] H. Motzet and H. Pöllmann, "Synthesis and characterisation of sulfite-containing AFm phases in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 7, pp. 1005–1011, Jul. 1999.
- [153] G. Kakali, S. Tsvilis, E. Aggeli, and M. Bati, "Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO<sub>3</sub>," *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 7, pp. 1073–1077, Jul. 2000.
- [154] J. P. Bayoux, A. Bonin, and S. Marcdargent, "Study of hydration properties of aluminous cement and calcium sulphate mixes," in *Calcium Aluminate Cements Proceedings of the International Symposium*, London, 1990, pp. 330–334.
- [155] Q. Niu, N. Feng, J. Yang, and X. Zheng, "Effect of Superfine Slag Powder on HPC Properties.pdf," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, pp. 615–621, 2002.
- [156] A. M. Neville, *Property of concrete*. 2000.
- [157] K. Sobolev, Z. Lin, Y. Cao, H. Sun, I. F. Vivian, T. Rushing, T. Cummins, and J. Weiss, "The influence of mechanical activation by vibro-milling on the early-age hydration and strength development of cement," *Cem. Concr. Compos.*, 2016.
- [158] G. Peiwei, D. Min, and F. Naiqian, "The influence of superplasticizer and superfine mineral powder on the flexibility, strength and durability of {HPC}," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 5, pp. 703–706, 2001.
- [159] Q. Wang, P. Yan, J. Yang, and B. Zhang, "Influence of steel slag on mechanical properties and durability of concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 47, pp. 1414–1420, 2013.
- [160] T. Okamura, H. Harada, and M. Daimon, "Influence of calcium sulfate in belite-rich cement on the change in fluidity of mortar with time," *Cem. Concr. Res.*, vol. 28, no. 9, pp. 1297–1308, 1998.

- [161] H. Uchikawa, S. Uchida, K. Ogawa, and S. Hanehara, "Influence of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaSO}_4$  on the initial hydration of clinker having different burning degree," *Cem. Concr. Res.*, vol. 14, no. 5, pp. 645–656, 1984.
- [162] H. Uchikawa, K. Ogawa, and S. Uchida, "Influence of character of clinker on the early hydration process and rheological property of cement paste," *Cem. Concr. Res.*, vol. 15, no. 4, pp. 561–572, 1985.
- [163] V. F. W. Locher, W. Richartz, and S. Sprung, "Erstarren von Zement, Teil II: Einfluss des Calciumsulfatzusatzes.," *ZKG Int.*, vol. 6, no. 33, pp. 271–277, 1980.
- [164] P. Bost, M. Regnier, and M. Horgnies, "Comparison of the accelerating effect of various additions on the early hydration of Portland cement," *Constr. Build. Mater.*, vol. 113, pp. 290–296, 2016.
- [165] M. V. A. Florea and H. J. H. Brouwers, "Chloride binding related to hydration products: Part I: Ordinary Portland Cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 2, pp. 282–290, 2012.
- [166] K. De Weerd, D. Orsáková, and M. R. Geiker, "The impact of sulphate and magnesium on chloride binding in Portland cement paste," *Cem. Concr. Res.*, vol. 65, pp. 30–40, 2014.
- [167] X. Pang, P. Boul, and W. C. Jimenez, "Isothermal calorimetry study of the effect of chloride accelerators on the hydration kinetics of oil well cement," *Constr. Build. Mater.*, vol. 77, pp. 260–269, 2015.
- [168] A. Duran, R. Sirera, M. Pérez-Nicolás, I. Navarro-Blasco, J. M. Fernández, and J. I. Alvarez, "Study of the early hydration of calcium aluminates in the presence of different metallic salts," *Cem. Concr. Res.*, vol. 81, pp. 1–15, 2016.
- [169] M. R. Nilforoushan and J. H. Sharp, "The effect of additions of alkaline-earth metal chlorides on the setting behavior of a refractory calcium aluminate cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 7, pp. 1523–1534, 1995.
- [170] C. Gosselin, "Microstructural Development of Calcium Aluminate Cement Based Systems with and without Supplementary Cementitious Materials," Thèse de doctorat, Ecole polytechnique de Lausanne, 2009.

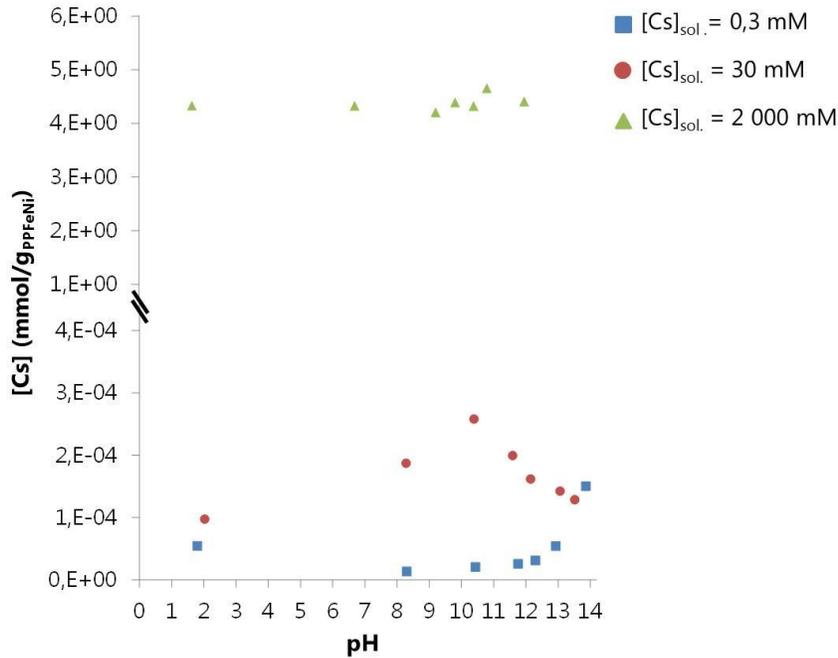
# Annexes

---

A.1. Capacité de sorption du césium dans le PPF <sub>e</sub> Ni .....	316
A.2. Calcul quantité d'hydrates formés dans les systèmes CAC-HH.....	316
A.3. Etude de la réactivité du laitier à jeune âge par calorimétrie isotherme.....	318
A.4. Présentation des formulations de l'étude paramétrique.....	320
A.5. Résultats de l'effet de la finesse du laitier sur les propriétés mécaniques en condition endogène.....	321
A.6. Descriptif des tendances rhéologiques et mécaniques des systèmes contenant 30% de laitier.....	323
A.7. Dimensions d'un fût de cimentation.....	326
A.8. Paramètres d'entrées et de calages du modèle thermique.....	326

## A.1. Capacité de sorption du césium dans le PPFenNi

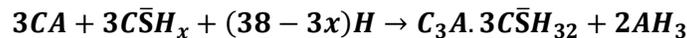
Concernant l'évolution de la capacité de rétention du césium dans la structure du PPFenNi en fonction du pH, la Figure A.1.1 présente les concentrations en ions Cs<sup>+</sup> en fonction du pH et de la concentration en césium initialement dans la solution. L'ensemble des résultats ont été obtenus par AAS-Flamme (Chapitre III § III.1.2).



**Figure A.1.1 : Concentrations en ions Cs<sup>+</sup> dissout en fonction du pH et de la concentration en césium initialement dans la solution.**

## A.2. Calcul quantité d'hydrates formés dans les systèmes CAC-HH

A partir de l'équation suivante il est possible de déterminer la proportion de chaque hydrate formé pour une hydratation complète du mélange anhydre (Chapitre IV § III.1.1).



En condition stœchiométrique :

Pour former une mole d'ettringite il est nécessaire de consommer 3 moles de CA. Par conséquent, sachant que le CAC est composé de 68% de CA, la quantité d'ettringite pour 100 g de pâte équivaut à :

$$m_{ettringite} = \frac{n_{CA}}{3} = \frac{0,68 \times m_{CAC}}{3} \times \frac{M_{ettringite}}{M_{CA}}$$

Soit :

$$m_{\text{ettringite}} = \frac{0,68 \times 38}{3} \times \frac{1255,07}{158,04} = 68,4 \text{ g}$$

Ainsi pour 100 g de pâte on aura 68,4% d'ettringite.

Pour former 2 moles d'hydroxyde d'aluminium ( $\text{AH}_3$ ), 3 moles de CA sont consommées.  
Par conséquent :

$$m_{\text{AH}_3} = \frac{2 \times n_{\text{CA}}}{3} = \frac{2 \times 0,68 \times m_{\text{CAC}}}{3} \times \frac{M_{\text{AH}_3}}{CA}$$

Soit :

$$m_{\text{AH}_3} = \frac{2 \times 0,68 \times 38}{3} \times \frac{156,01}{158,04} = 17 \text{ g}$$

Ainsi pour 100 g de pâte on aura 17% d' $\text{AH}_3$ .

La précipitation d'ettringite entraîne la consommation de 32 molécules d'eau. De même, 3 molécules d'eau sont consommées pour permettre la formation d' $\text{AH}_3$ . A partir de ces données il est possible de déterminer la masse d'eau consommée :

$$m_{\text{eau consommée}} = [(32 \times n_{\text{ettringite}}) + (3 \times n_{\text{AH}_3})] \times M_{\text{eau}}$$

Soit :

$$m_{\text{eau consommée}} = (32 \times 0,05) + (3 \times 0,11) \times 18 = 37,3 \text{ g}$$

Ce qui équivaut à un E/L de 0,6.

En condition sur-stœchiométrique :

A partir du même raisonnement que précédemment exposé, il est possible de déterminer la quantité d'hydrate formé en condition sur-stœchiométrique.

$$m_{\text{ettringite}} = \frac{0,68 \times 31,8}{3} \times \frac{1255,07}{158,04} = 57,2 \text{ g}$$

Ainsi pour 100 g de pâte on aura 57,2% d'ettringite.

$$m_{\text{AH}_3} = \frac{2 \times 0,68 \times 31,8}{3} \times \frac{156,01}{158,04} = 14,2 \text{ g}$$

Ainsi pour 100 g de pâte on aura 14,2% d' $\text{AH}_3$ .

La masse d'eau consommée équivaut à :

$$m_{\text{eau consommée}} = (32 \times 0,05) + (3 \times 0,09) \times 18 = 31,2 \text{ g}$$

Le rapport E/L est à présent de 0,5.

En condition sous-stœchiométrique :

En condition sous-stœchiométrique, le sulfate de calcium est l'élément limitant la réaction, par conséquent : (sachant que pour 1 mole d'ettringite il faut 3 moles de sulfate de calcium)

$$m_{ettringite} = \frac{n_{C\bar{S}H_x}}{3} = \frac{m_{C\bar{S}H_x}}{3} \times \frac{M_{ettringite}}{M_{C\bar{S}H_x}}$$

$$m_{ettringite} = \frac{0,68 \times 18,2}{3} \times \frac{1255,07}{145,13} = 52,5 \text{ g}$$

Ainsi pour 100 g de pâte on aura 52,5% d'ettringite.

$$m_{AH_3} = \frac{2 \times 18,2}{3} \times \frac{156,01}{145,13} = 13,0 \text{ g}$$

Ainsi pour 100 g de pâte on aura 13,0% d'AH<sub>3</sub>.

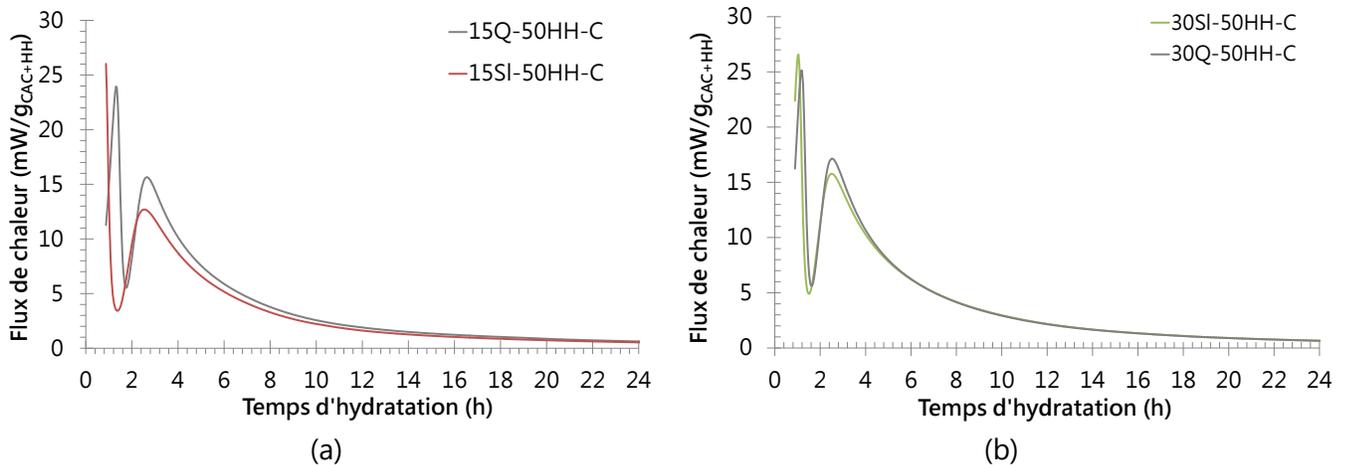
La masse d'eau consommée équivaut à :

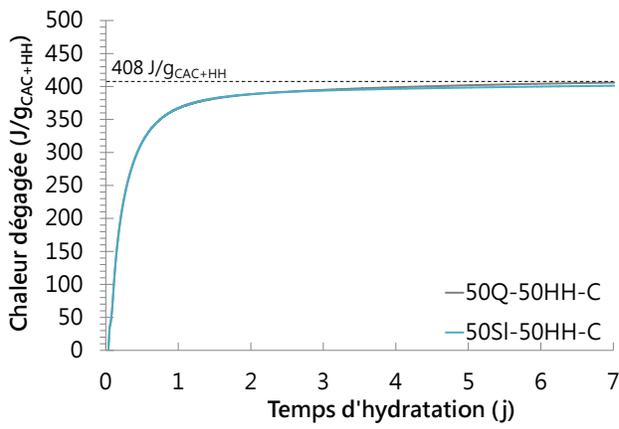
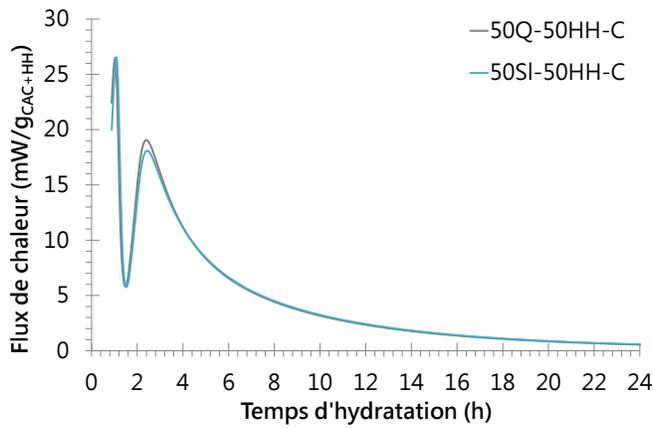
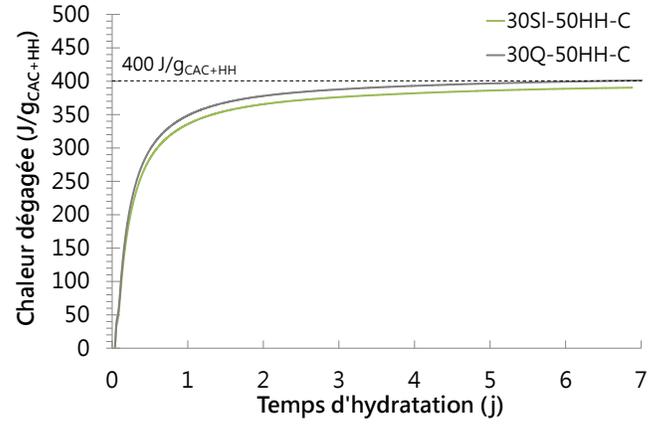
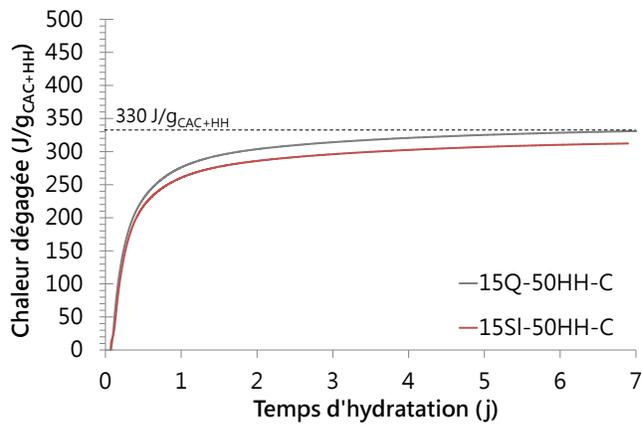
$$m_{eau\ consommée} = (32 \times 0,04) + (3 \times 0,08) \times 18 = 28,6 \text{ g}$$

Le rapport E/L est à présent de 0,46.

### A.3. Etude de la réactivité du laitier à jeune âge par calorimétrie isotherme

La Figure A.2.1 présente l'ensemble des flux de chaleurs et des chaleurs cumulées des systèmes ternaires contenant différents taux de substitution en laitier ou en quartz (Chapitre V § V.1.1).





**Figure A.2.1 : Flux de chaleur (a, b et e) et chaleur cumulée (c, d et f) des systèmes ternaires en condition sur-stœchiométrique en fonction de la substitution en laitier ou en quartz – E/L = 0,6 et 20°C.**

## A.4. Présentation des formulations de l'étude paramétrique

- 8,4% Déchet<sub>E/L</sub> = 0,6

N°	Notation	Proportions massiques			
		SI	C	HH	A
1	15SI-50HH-C_0,6	0,15	0,43	0,42	0,00
2	15SI-50(HH67/A33)-C_0,6	0,15	0,43	0,28	0,14
3	15SI-50(HH33/A67)-C_0,6	0,15	0,43	0,14	0,28
4	15SI-50A-C_0,6	0,15	0,43	0,00	0,42
5	15SI-30HH-C_0,6	0,15	0,60	0,25	0,00
6	15SI-30(HH67/A33)-C_0,6	0,15	0,60	0,17	0,08
7	15SI-30(HH33/A67)-C_0,6	0,15	0,60	0,08	0,17
8	15SI-30A-C_0,6	0,15	0,60	0,00	0,25
9	30SI-50HH-C_0,6	0,30	0,36	0,34	0,00
10	30SI-50(HH67/A33)-C_0,6	0,30	0,36	0,23	0,11
11	30SI-50(HH33/A67)-C_0,6	0,30	0,36	0,11	0,23
12	30SI-50A-C_0,6	0,30	0,36	0,00	0,34
13	30SI-30HH-C_0,6	0,30	0,50	0,20	0,00
14	30SI-30(HH67/A33)-C_0,6	0,30	0,50	0,14	0,07
15	30SI-30(HH33/A67)-C_0,6	0,30	0,50	0,07	0,14
16	30SI-30A-C_0,6	0,30	0,50	0,00	0,20

**Tableau A.4.1 : Matrice d'expériences de l'étude et les résultats expérimentaux obtenus. La teneur en déchet est fixée à 8,4% ainsi que la teneur en eau du déchet (19,6%).**

- 10,4% Déchet<sub>E/L</sub> = 0,9

N°	Notation	Proportions massiques			
		SI	C	HH	A
1	15SI-50HH-C_0,9	0,15	0,43	0,42	0,00
2	15SI-50(HH67/A33)-C_0,9	0,15	0,43	0,28	0,14
3	15SI-50(HH33/A67)-C_0,9	0,15	0,43	0,14	0,28
4	15SI-50A-C_0,9	0,15	0,43	0,00	0,42
5	15SI-30HH-C_0,9	0,15	0,60	0,25	0,00
6	15SI-30(HH67/A33)-C_0,9	0,15	0,60	0,17	0,08
7	15SI-30(HH33/A67)-C_0,9	0,15	0,60	0,08	0,17
8	15SI-30A-C_0,9	0,15	0,60	0,00	0,25
9	30SI-50HH-C_0,9	0,30	0,36	0,34	0,00
10	30SI-50(HH67/A33)-C_0,9	0,30	0,36	0,23	0,11
11	30SI-50(HH33/A67)-C_0,9	0,30	0,36	0,11	0,23
12	30SI-50A-C_0,9	0,30	0,36	0,00	0,34
13	30SI-30HH-C_0,9	0,30	0,50	0,20	0,00
14	30SI-30(HH67/A33)-C_0,9	0,30	0,50	0,14	0,07
15	30SI-30(HH33/A67)-C_0,9	0,30	0,50	0,07	0,14
16	30SI-30A-C_0,9	0,30	0,50	0,00	0,20

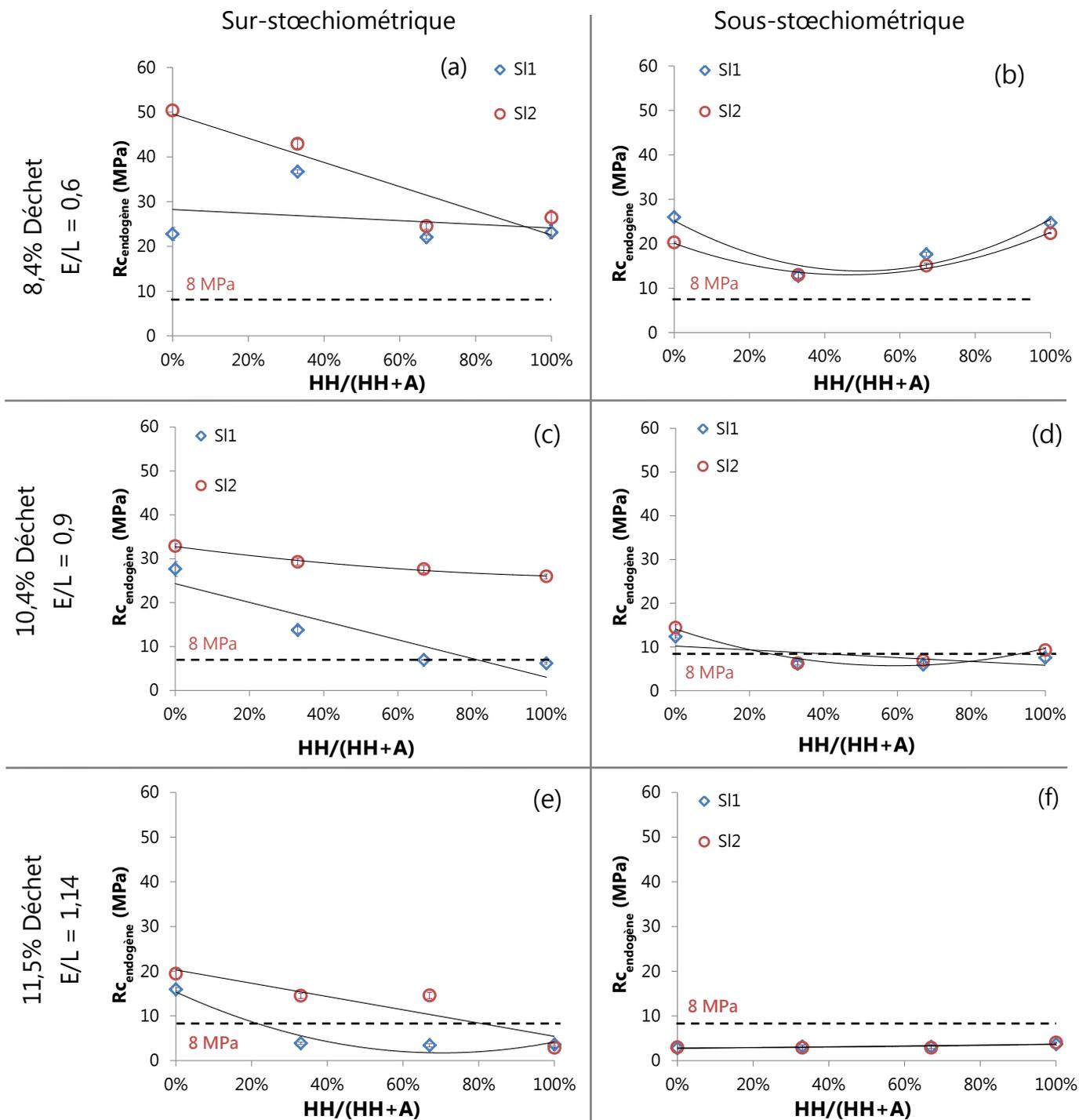
**Tableau A.4.2 : Matrice d'expériences de l'étude et les résultats expérimentaux obtenus. La teneur en déchet est fixée à 10,4% ainsi que la teneur en eau du déchet (19,6%).**

- 11,5% Déchet\_E/L=1,14 :

N°	Notation	Proportions massiques			
		SI	C	HH	A
1	15SI-50HH-C_1,14	0,15	0,43	0,42	0,00
2	15SI-50(HH67/A33)-C_1,14	0,15	0,43	0,28	0,14
3	15SI-50(HH33/A67)-C_1,14	0,15	0,43	0,14	0,28
4	15SI-50A-C_1,14	0,15	0,43	0,00	0,42
5	15SI-30HH-C_1,14	0,15	0,60	0,25	0,00
6	15SI-30(HH67/A33)-C_1,14	0,15	0,60	0,17	0,08
7	15SI-30(HH33/A67)-C_1,14	0,15	0,60	0,08	0,17
8	15SI-30A-C_1,14	0,15	0,60	0,00	0,25
9	30SI-50HH-C_1,14	0,30	0,36	0,34	0,00
10	30SI-50(HH67/A33)-C_1,14	0,30	0,36	0,23	0,11
11	30SI-50(HH33/A67)-C_1,14	0,30	0,36	0,11	0,23
12	30SI-50A-C_1,14	0,30	0,36	0,00	0,34
13	30SI-30HH-C_1,14	0,30	0,50	0,20	0,00
14	30SI-30(HH67/A33)-C_1,14	0,30	0,50	0,14	0,07
15	30SI-30(HH33/A67)-C_1,14	0,30	0,50	0,07	0,14
16	30SI-30A-C_1,14	0,30	0,50	0,00	0,20

**Tableau A.4.3 : Matrice d'expériences de l'étude et les résultats expérimentaux obtenus. La teneur en déchet est fixée à 11,1% ainsi que la teneur en eau du déchet (19,6%).**

## A.5. Résultats de l'effet de la finesse du laitier sur les propriétés mécaniques en condition endogène

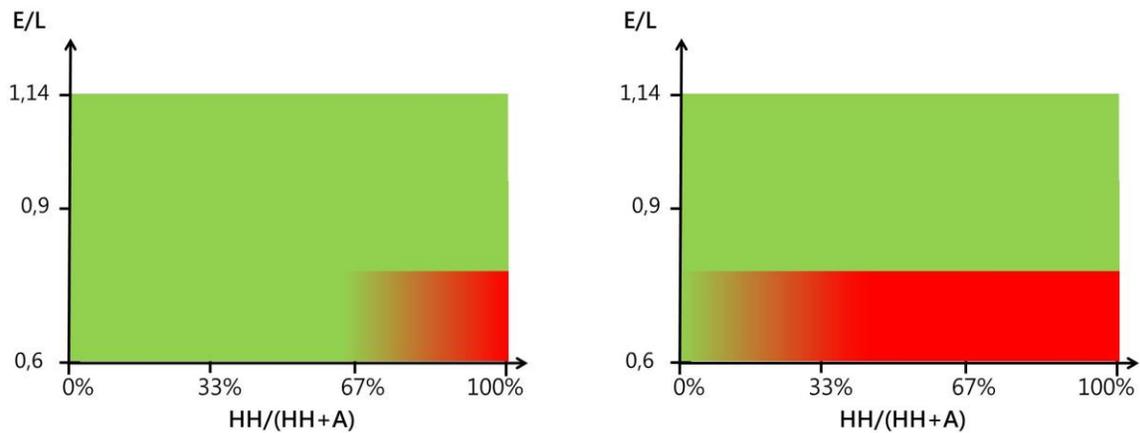


**Figure A.5.1 : Comparatif des résistances en compression obtenues à 91 jours en fonction de la proportion en hémihydrate des systèmes avec du laitier classique (SI1) et du laitier « superfin » (SI2).**

## A.6. Descriptif des tendances rhéologiques et mécaniques des systèmes contenant 30% de laitier

Un descriptif de l'ensemble des tendances observées pour les systèmes contenant 30% de laitier classique (noté S11) dans le liant est détaillé dans cette annexe (Chapitre VI § III.4.1).

### Comportement rhéologique :

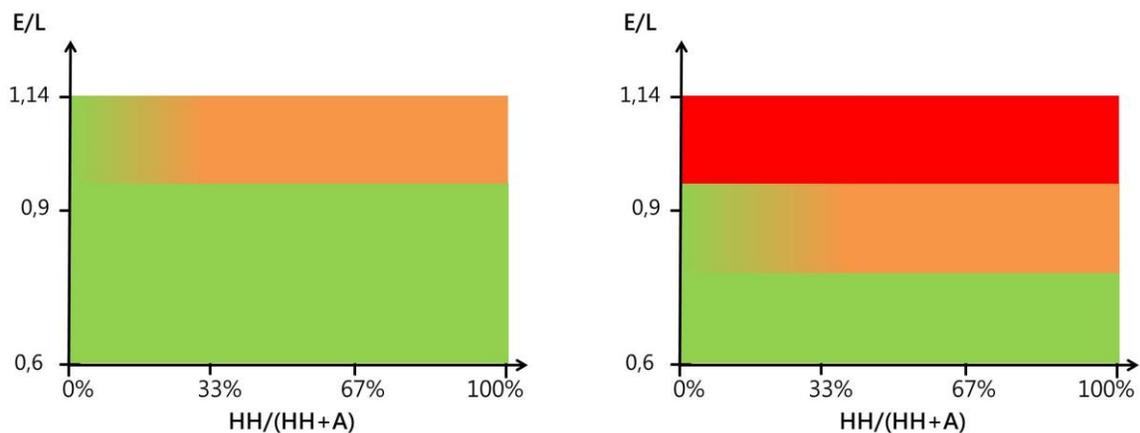


(a) Sur-stœchiométrique

(b) Sous-stœchiométrique

**Figure A.6.1 : Synthèse du comportement rhéologique des systèmes contenant 30% de laitier classique (noté S11).**

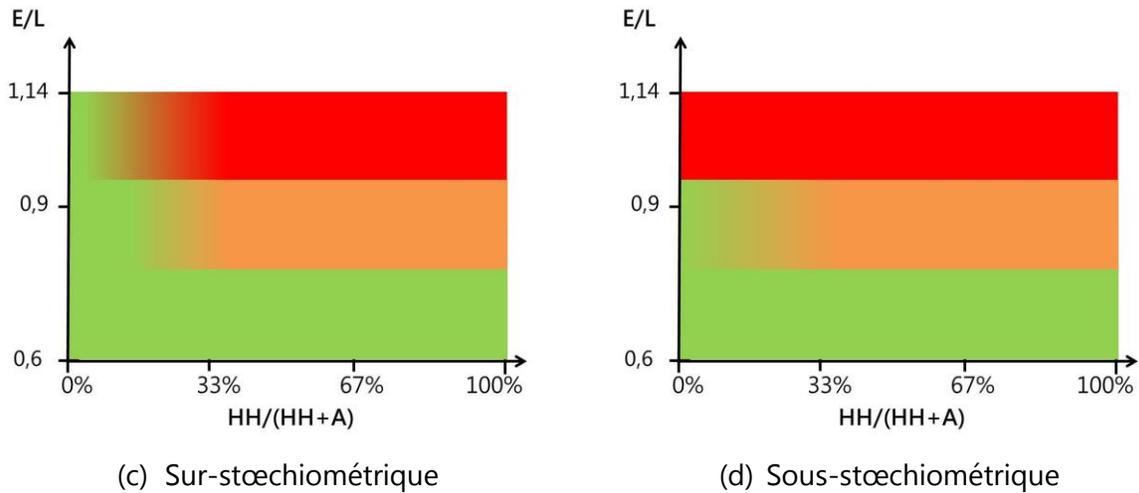
### Comportement mécanique :



(c) Sur-stœchiométrique

(d) Sous-stœchiométrique

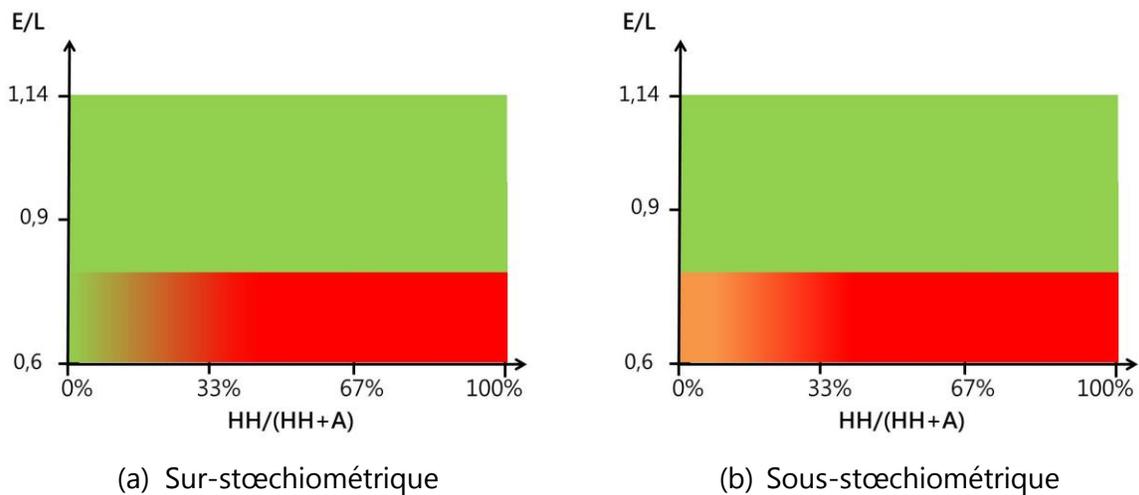
**Figure A.6.2 : Synthèse des propriétés mécaniques à 91 jours des systèmes contenant 30% de laitier classique (noté S11), conservés en condition saturée.**



**Figure A.6.3 : Synthèse des propriétés mécaniques à 91 jours des systèmes contenant 30% de laitier classique (noté SI1), conservés en condition endogène.**

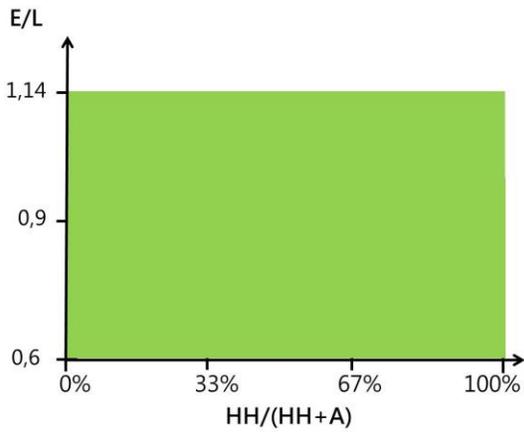
Un descriptif de l'ensemble des tendances observées pour les systèmes contenant 30% de laitier « superfin » (noté SI2) dans le liant est à présent détaillé dans cette annexe (Chapitre VI § III.4.1).

Comportement rhéologique :

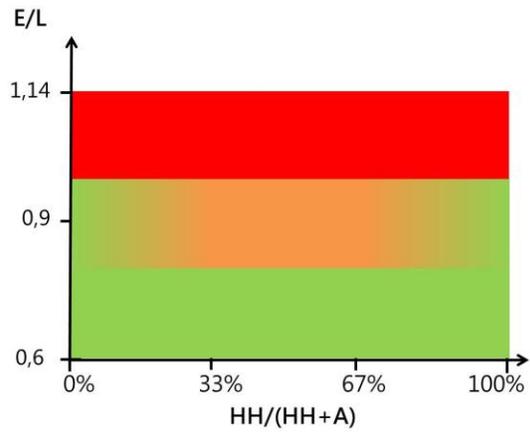


**Figure A.6.4 : Synthèse du comportement rhéologique des systèmes contenant 30% de laitier « superfin » (noté SI2).**

Comportement mécanique :

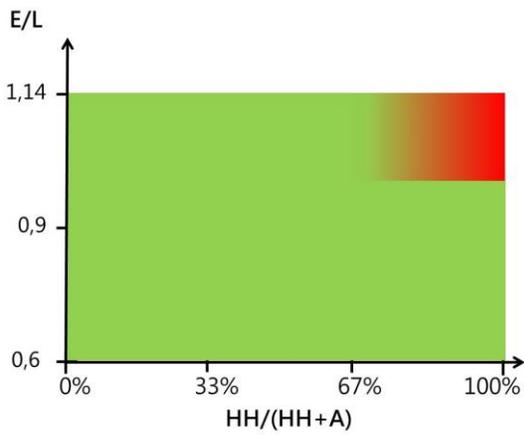


(e) Sur-stœchiométrique

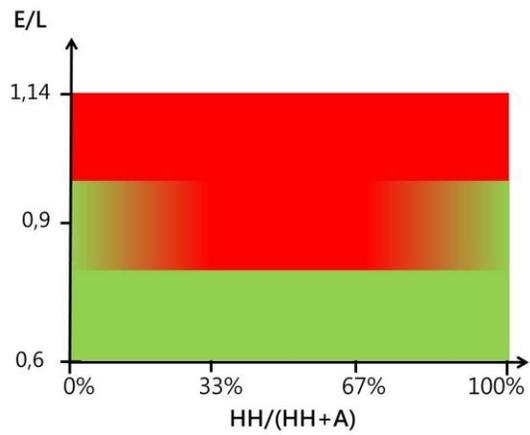


(f) Sous-stœchiométrique

**Figure A.6.5 : Synthèse des propriétés mécaniques à 91 jours des systèmes contenant 30% de laitier « superfin » (noté SI2), conservés en condition saturée.**



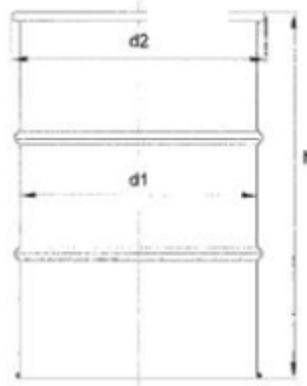
(e) Sur-stœchiométrique



(f) Sous-stœchiométrique

**Figure A.6.6 : Synthèse des propriétés mécaniques à 91 jours des systèmes contenant 30% de laitier « superfin » (noté SI2), conservés en condition endogène.**

## A.7. Dimensions d'un fût de cimentation



$h$  (hauteur totale) = 882,0 mm

$d2$  (diamètre intérieur) = 571,0 mm

$d1$  (diamètre extérieur) = 585,0 mm

## A.8. Paramètres d'entrées et de calages du modèle thermique

### Paramètres d'entrées :

Avant de procéder au calage des différents paramètres permettant par la suite la réalisation des essais de simulation en température, il est nécessaire de déterminer les paramètres d'entrées suivant :

- Masse volumique du liant ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) :

Sachant que le laitier n'est pas compté dans le liant (car considéré inerte durant les 7 premiers jours) et connaissant la masse volumique de l'hémihydrate ( $2,76 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et du CAC ( $2,95 \text{ g.cm}^{-3}$ ), il est possible de déterminer la masse volumique du mélange CAC-HH.

$$\rho_{\text{CAC-HH}} = (m_{\text{CAC}} \times \rho_{\text{CAC}}) + (m_{\text{HH}} \times \rho_{\text{HH}})$$

Dans le cas d'un mélange binaire en condition sur-stœchiométrique (50HH-50C) :

$$\rho_{\text{liant}} = 2856,6 \text{ kg.cm}^{-3}$$

- Le rapport volume d'hydrates sur volume d'anhydres :

Le raisonnement est identique à celui décrit pour le calcul de la quantité d'hydrates formés lors de l'hydratation complète du liant (A.2).

Dans le cas d'un mélange binaire en condition sur-stœchiométrique (50HH-50C) :

$$\frac{Volume_{hydrates}}{Volume_{anhydres}} = 2,3$$

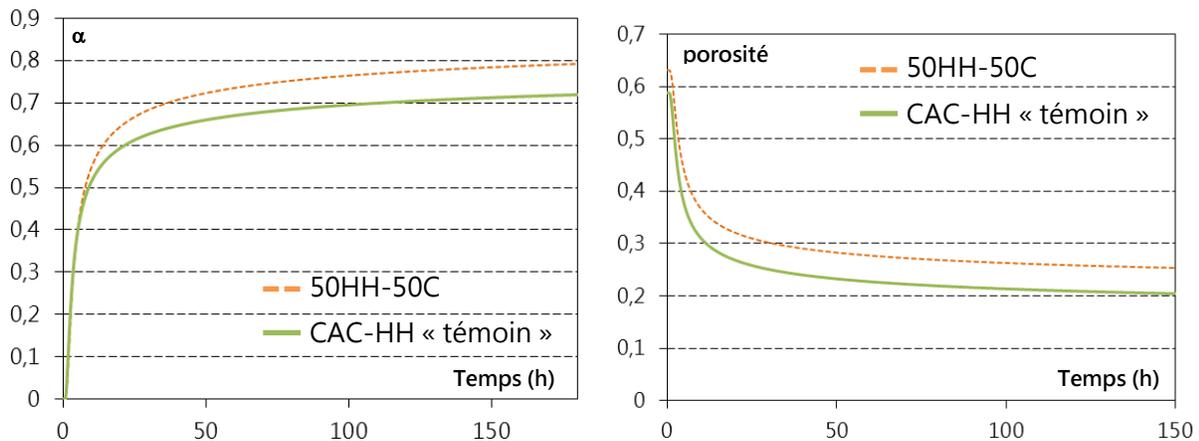
- La masse d'eau consommée :

Le calcul est détaillé dans l'annexe A.2. Ainsi, pour un mélange binaire en condition sur-stœchiométrique, la masse d'eau est équivalente à 0,5 g.

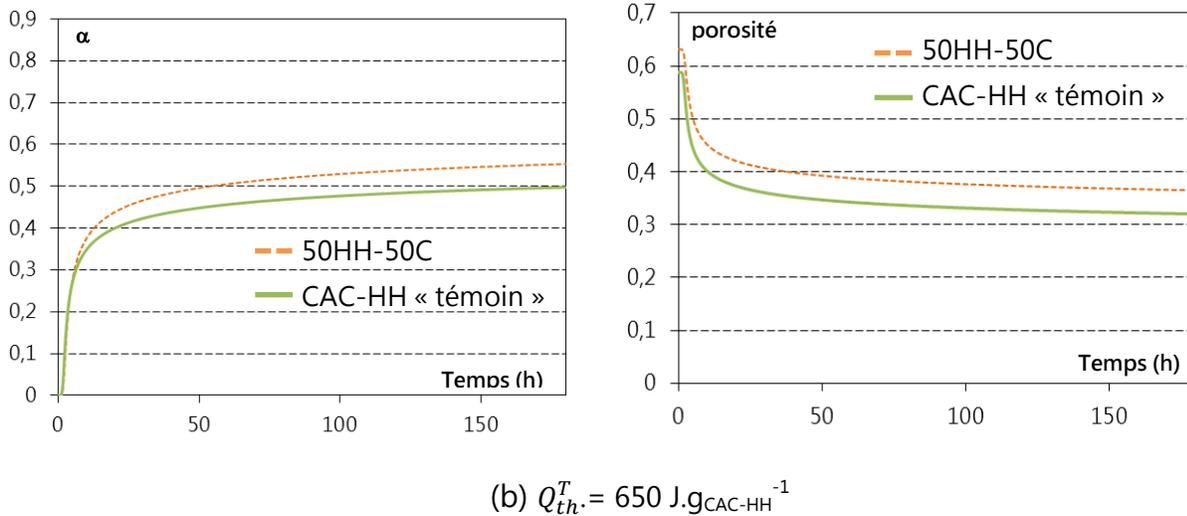
#### Paramètres de calages :

Une première hypothèse est établit sur la valeur  $Q_{th}^T$ . Elle sera progressivement affinée, par suivi des données relatives à l'hydratation du liant (degré d'hydratation (noté  $\alpha$ ) et porosité). Une étude bibliographique nous a préalablement permis d'estimer le degré d'hydratation ( $\alpha_{max}=0,5$ ) et la porosité ( $20\% < \phi < 30\%$ ) pour ces mélanges CAC-HH.

La Figure A.8.1 présente les résultats de degré d'hydratation et de porosité obtenus sur un mélange sur-stœchiométrique (50HH-50C), pour une chaleur totale dégagée hypothétique de  $450 \text{ J.g}_{CAC-HH}^{-1}$  (valeur similaire à un CEM I) et  $650 \text{ J.g}_{CAC-HH}^{-1}$ . Les résultats de porosité et de degré d'hydratation semble les plus proche de ceux trouvé dans la littérature dans le cas où la chaleur dégagée est égale à  $650 \text{ J.g}_{CAC-HH}^{-1}$ .



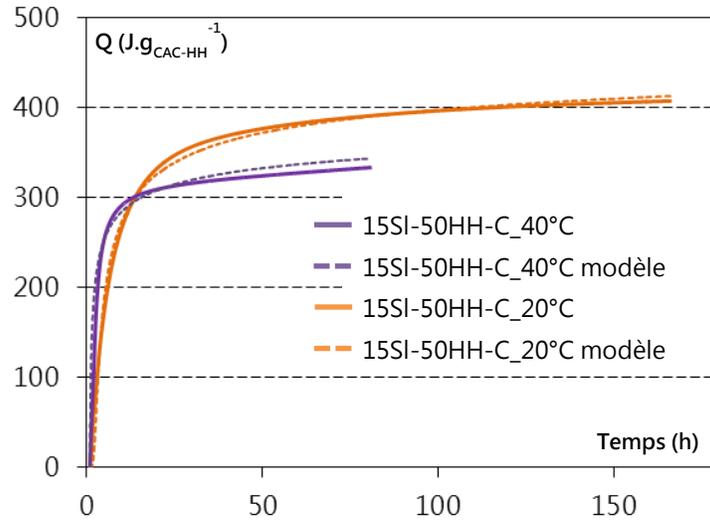
(a)  $Q_{th}^T = 450 \text{ J.g}_{CAC-HH}^{-1}$



**Figure A.8.1 : Conséquences des hypothèses faites pour  $Q_{th}^T = 450 \text{ J.g}_{\text{CAC-HH}}^{-1}$  (a) et  $Q_{th}^T = 650 \text{ J.g}_{\text{CAC-HH}}^{-1}$  (b) sur les valeurs de degré d'hydratation (noté  $\alpha$ ) et les valeurs de porosité**

Calages des paramètres de modélisations sur les systèmes (Laitier-CAC-HH-Déchet) :

Le modèle développé pour cette étude suppose le laitier inerte donc n'agissant pas sur le processus d'hydratation des mélanges. A partir des paramètres de données d'entrée définis pour le mélange CAC-HH, nous avons procédé à une étape de calage des systèmes ternaires contenant 15% en 30% de laitier dans le liant. La Figure A.8.2 présente les résultats des essais de calage obtenus sur un système ternaire contenant 15% de laitier dans le liant. Pour permettre une bonne prédiction du dégagement de chaleur en température, il a été nécessaire de fixer l'énergie d'activation à  $8\,500 \text{ K}^{-1}$ .



**Figure A.8.2 : Résultats des essais de calage sur un système ternaire contenant 15% de laitier dans le liant.**

La chaleur dégagée à 40°C est plus faible que celle obtenue à 20°C. Cette différence semble être due aux conditions de mesure imposées pour les essais en température. En effet, malgré les précautions précisent (conservation des anhydres et de l'eau en température avant la mesure) pour la réalisation des essais à 40°C, les mesures obtenues avant 30 min ne peuvent être prise en compte. Or, les cinétiques d'hydratation de ces systèmes étant très rapide, il semble qu'une partie importante des chaleurs dégagées ne soit pas pris en compte.