

Evolutions physico-chimiques d'enrobés bitumineux de déchets radioactifs et conséquence sur leur comportement thermique

Contexte et intérêt scientifique

En 1966, le bitume a été choisi par l'industrie nucléaire française comme matrice d'enrobage des déchets de faible et moyenne activité générés lors des procédés de retraitement du combustible nucléaire. Actuellement, on dénombre environ 60 000 fûts entreposés sur le site de Marcoule. Le principe général du retraitement des effluents liquides de faible et moyenne activité consiste à insolubiliser les radionucléides par coprécipitations successives au moyen de sels ayant une affinité chimique particulière avec le radionucléide considéré. L'enrobage des déchets radioactifs initialement sous la forme d'une boue liquide, est réalisé à chaud au moyen d'une extrudeuse. La composition chimique et le contenu des enrobés dépend de la nature des effluents traités, de la quantité et de la nature des réactifs de coprécipitation qui ont varié durant les différentes phases de production de la STEL.

En vue de leur transport, de leur entreposage et de leur stockage, il est nécessaire de démontrer la maîtrise du comportement thermique de l'ensemble des fûts d'enrobés produits à la STEL de Marcoule.

Afin d'améliorer les connaissances préalablement acquises sur des enrobés bitume simulant inactifs dédié à la maîtrise du risque incendie et d'appuyer la démarche de sûreté engagée, il est proposé dans cette thèse d'apporter des éléments de compréhension sur le comportement thermique des fûts d'enrobés bitumineux en examinant :

1. **les interactions physico-chimiques** et les **énergies mises en jeu**, entre des sels réactifs d'un part, et entre la matrice bitume et les sels d'autre part,
2. **les effets des variabilités des conditions de température en environnement d'entreposage** sur la microstructure des enrobés et les propriétés physico-chimiques et thermiques ; les fûts d'enrobés de boues bitumées auront en effet été entreposés plusieurs décennies avant leur transport aux stockages futurs

Objectif

L'objectif de la thèse est d'avoir une vision d'ensemble la plus complète sur **le comportement thermique de l'enrobé bitumineux** durant les différentes phases de la vie d'un FEB : entreposage, transport et stockage.

Ainsi, 3 axes d'étude seront privilégiés :

- l'étude de la **variabilité de la composition chimique des enrobés bitumineux** afin de hiérarchiser les réactions chimiques pouvant avoir lieu lorsque l'enrobé est soumis à une élévation de température pouvant mener à un auto-échauffement de l'enrobé, en tenant compte de la teneur en sels, des effets d'interactions sels / sels et sels / bitume. Ce travail débutera par l'analyse fine de l'ensemble des résultats opérationnels obtenus dans le cadre de l'analyse de la réactivité chimique des enrobés bitumineux par la méthode des plans d'expériences afin d'extraire un maximum d'informations sur l'influence de chaque sel. Par la suite, des enrobés modèles seront fabriqués et étudiés afin d'aboutir à la caractérisation des réactions induites par les sels identifiés (enthalpie, température d'enclenchement, concentration).

- **l'effet de l'irradiation** sur les propriétés thermiques et mécaniques des enrobés bitumineux afin d'acquérir des données expérimentales nécessaires à la modélisation des transferts thermiques des FEB. Pour se faire, des irradiations de simulation sur des enrobés modèles de plusieurs MGy ainsi que des analyses thermiques et rhéologiques seront envisagées.

- **l'effet du vieillissement**, indissociable de celui de l'irradiation, afin de connaître l'évolution de la réactivité thermique des FEB durant la période d'entreposage. Ainsi, des enrobés modèles soumis à

plusieurs cycles de température (de -10 à 40°C) sous différentes humidités relatives seront caractérisés à différents temps.

Ce travail permettra d'apporter une compréhension globale de la réactivité thermique des FEB, ce en fonction de la composition chimique de l'enrobé et durant les principales périodes de sa vie (entreposage, transport, stockage).

Démarche et moyens expérimentaux

La démarche scientifique adoptée dans ce travail de thèse est d'aborder l'enrobé bitumineux comme un matériau **composite** dont les caractéristiques physico-chimiques évoluent au cours des différentes phases de sa vie et d'étudier séparément **les contraintes environnementales majeures** auxquelles il sera soumis (temps / irradiation, température, humidité, oxydation). Ainsi, ce travail permettra, d'une part d'identifier et de caractériser les principales réactions chimiques ayant lieu lorsque l'enrobé est soumis à une élévation de température (sédimentation, évaporation de l'eau de cristallisation des sels, fluidisation, réactivité sels / sels ou sels / bitume, ...) et d'autre part, de dégager les principaux événements et facteurs qui modifient de manière irréversible ses propriétés thermiques et mécaniques. Pour se faire, divers enrobés modèles de compositions chimiques diverses (monosels / bisels ou plus complexes, représentatifs des enrobés industriels) seront élaborés au moyen d'une extrudeuse de laboratoire.

Les irradiations seront conduites dans Gammatec sur le site de Marcoule.

L'effet du vieillissement sera simulé dans des enceintes dédiées.

Plusieurs caractérisations seront nécessaires :

- Caractérisations chimiques de l'enrobé (analyse de sels et du bitume après séparation chimique),
- Analyses thermiques (microcalorimétrie, DSC, ATG),
- Analyses rhéologiques (solicitations en traction / compression / cisaillement),
- Analyses de gaz par thermodésorption (TD-GC-MS),
- Observations par MEB environnemental, spectroscopie IRTF,

Encadrement et suivi des travaux

La thèse se déroulera au sein du Laboratoire d'études des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement (DEN/DE2D/SEAD) au CEA Marcoule. Le LCBC possède l'expertise sur le comportement à long terme des enrobés bitumineux et le savoir-faire technique tant en terme d'élaboration, qu'en terme de caractérisations physico-chimiques de l'enrobé. De plus, le laboratoire bénéficie depuis 2015 d'un accès à l'irradiateur expérimental Gammatec ce qui permettra de réaliser les expériences d'irradiation sur le site de Marcoule.

L'encadrement quotidien de la thèse sera suivi par Adeline Dannoux-Papin, ingénieur au LCBC.

La direction de la thèse sera assurée par Nicolas Sbirrazzuoli de l'Institut de Chimie de Nice (ICN).

Contact

Stéphane PERRIN (steph.perrin@cea.fr) et Adeline Dannoux Papin (adeline.dannoux-papin@cea.fr)