

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 21025

⑤④ Coulis spécial d'injection et son utilisation pour le stockage dans le sol de déchets radioactifs.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). G 21 F 1/04, 9/24, 9/36.

②② Date de dépôt 10 novembre 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 19 du 13-5-1983.

⑦① Déposant : SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE STOCKAGE ET D'ASSAINISSEMENT (SA), PEC ENGINEERING (SA) et SOLETANCHE (SA). — FR.

⑦② Invention de : Pierre Cohen, Daniel Gouvenot et Pierre Pagny.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Brevatome,
25, rue de Ponthieu, 75008 Paris.

La présente invention a pour objet un coulis spécial d'injection et son utilisation pour le stockage dans le sol de déchets radioactifs.

De façon plus précise, elle concerne un
5 coulis spécial d'injection capable de former dans le sol une barrière imperméable à l'eau, qui présente de plus des propriétés de rétention des ions radioactifs.

Jusqu'à présent, on a stocké les déchets
10 radioactifs dans le sol, après les avoir conditionnés de façon appropriée pour les isoler du milieu environnant. Généralement, les déchets radioactifs sont tout d'abord incorporés dans un matériau d'enrobage constitué par exemple par un liant hydraulique, du bitume, du verre, du ciment ou une résine
15 thermodurcissable, qui permet de confiner les particules radioactives dans l'enrobage et d'éviter leur libération ; ces déchets enrobés sont de plus introduits dans des récipients étanches constitués soit
20 par des fûts métalliques, soit par des fûts en béton, puis disposés dans des cavités ménagées dans un sol qui a été choisi pour ses propriétés de sorption et d'échange d'ions afin de retenir et de fixer les
25 ions radioactifs qui pourraient éventuellement migrer à l'extérieur du conditionnement par lixiviation. Ainsi, les déchets radioactifs sont généralement isolés du milieu environnant par trois barrières successives réalisées en des matériaux différents.

30 Cependant, les sols présentent généralement une certaine porosité qui se traduit par la présence de fissures au niveau desquelles la troisième barrière constituée par le sol présente une certaine discontinuité.

Aussi, pour améliorer encore les conditions de sûreté, éviter cette discontinuité et empêcher au maximum la migration des ions radioactifs dans l'eau du sol, on a envisagé, selon la présente invention, d'ajouter une barrière supplémentaire qui présente à la fois la propriété d'être imperméable à l'eau et la propriété de retenir les ions radioactifs. Cette nouvelle barrière est obtenue par injection dans les fissures du sol d'un coulis spécial qui présentera après durcissement des propriétés d'imperméabilité et de rétention des ions radioactifs et assurera la consolidation mécanique et la continuité du sol.

Selon l'invention, le coulis spécial d'injection utilisable pour le stockage des déchets radioactifs se caractérise en ce qu'il comprend :

- 1000 parties en poids d'eau,
- 40 à 400 parties en poids de ciment,
- 80 à 1000 parties en poids d'au moins une argile choisie dans le groupe comprenant la montmorillonite, l'illite et la vermiculite, et
- 25 à 1200 parties en poids de kieselguhr et/ou de pouzzolanes naturelles ou artificielles.

Grâce à sa composition particulière, ce coulis présente les propriétés requises pour une utilisation dans des installations de stockage de déchets radioactifs dans le sol. En effet, le ciment confère au liant par son phénomène de prise une structure cristalline solide ; les argiles naturelles permettent d'assurer, d'une part, la stabilité de la suspension de ciment en raison de leurs propriétés colloïdales et de conférer, d'autre part, au liant de fortes propriétés de rétention des ions radioactifs ; enfin, les pouzzolanes et/ou le kieselguhr qui présentent une très grande surface spécifi-

que, augmentent la capacité d'échange du matériau tout en diminuant sa perméabilité.

Par ailleurs, le coulis de l'invention présente l'avantage de conduire à un matériau dont
5 le coefficient de conductibilité thermique est meilleur que celui du sol environnant.

Ainsi, pour le stockage d'éléments radio-actifs à fort dégagement calorifique, on crée dans le sol, au voisinage du conditionnement, une voie
10 privilégiée pour la diffusion et la conduction de la chaleur.

Selon l'invention, on injecte ce coulis spécial dans les vides de la partie du sol qui entoure les déchets radioactifs conditionnés et on
15 forme ainsi par durcissement du coulis une barrière de sûreté qui remplit non seulement les vides du sol mais constitue, d'une part, une barrière hydraulique par obtention d'un voile relativement imperméable aux mouvements de l'eau, et d'autre part, une bar-
20 rière physicochimique en raison des propriétés de rétention d'ions présentées par les argiles du coulis.

Dans certains cas, le coulis d'injection comprend de plus jusqu'à 50 parties en poids d'un
25 ou plusieurs adjuvants choisis dans le groupe comprenant les accélérateurs ou les retardateurs de prise, les activateurs de pouzzolanes, les fluidifiants et les agents défloculants. La quantité de chacun de ces adjuvants peut être de 5 à 50 par-
30 ties en poids.

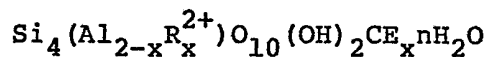
En effet, il est souvent nécessaire d'ajouter certains adjuvants pour adapter les paramètres rhéologiques du coulis aux caractéristiques du sol. Ainsi, on peut ajouter des adjuvants fluidi-
35 fiants tels que des lignosulfonates, pyrophosphates de Na pour obtenir une viscosité optimale même lors-

que la teneur en matières sèches du coulis est importante, ou ajouter d'autres adjuvants tels que carbonate de Na polymères colloïdaux pour régler les paramètres viscosité et rigidité du liant. De même, on règle le temps de prise du coulis en ajoutant jusqu'à 10 parties en poids d'un accélérateur ou d'un retardateur de prise tel que chlorure de Na lignosulfite pour obtenir le durcissement du coulis dans les meilleures conditions.

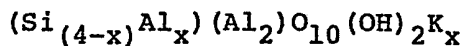
On peut encore ajouter au coulis des adjuvants permettant d'obtenir par voie chimique une défloculation des argiles, ce qui permet d'augmenter leur surface spécifique et de les rendre plus efficaces.

A titre d'agents défloculants, on peut utiliser le carbonate de sodium qui joue également le rôle d'agent activateur des pouzzolanes. Ainsi, lorsque les pouzzolanes sont constituées par des cendres volantes, le coulis comprend avantageusement du carbonate de sodium CO_3Na_2 en quantité telle qu'elle représente 3 à 6 % du poids de cendres volantes.

Selon l'invention, les argiles utilisées sont des argiles naturelles choisies dans le groupe comprenant la montmorillonite, l'illite et la vermiculite, qui présentent de fortes propriétés de rétention des ions radioactifs. En effet, ces argiles ont une structure cristalline composée de feuillets dont l'épaisseur peut être de 7, 10 ou 14 Å. Ainsi, la montmorillonite et l'illite qui correspondent respectivement aux formules générales :



et



appartiennent au groupe d'argiles dont l'épaisseur du feuillet est de 10 Å. L'analyse structurale des monocristaux fait apparaître la présence de deux couches de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ appliquées de part et d'autre d'une couche d'octaèdres dont les centres sont occupés par un cation métallique. La distribution des constituants des feuillets se présente de la façon suivante :

	montmorillonite	illite
10		xK (cations de compensation)
	6 O	6 O
	4 Si	(4-x) Si, xAl
	40, 20 H	40, 20 H
	(4-x)Al, xMg	4 Al
15	40, 20 H	40, 20 H
	4 Si	(4-x) Si, xAl
	6 O	6 O
	xC.E. (cations échangeables)	xK

20 Au cours des réactions d'altération des roches ou cendres éruptives, on obtient une certaine migration des cations, qui se traduit par des substitutions de Si^{4+} par Al^{3+} dans les couches tétraédriques et par des substitutions de Al^{3+} par Mg^{2+} , Fe^{2+} et Si^{+} dans la couche octaédrique. Il en résulte un déficit de charge compensé par des cations échangeables, dans le cas de la montmorillonite, ou par des cations de compensation qui doivent avoir un diamètre tel qu'ils se logent exactement dans les

30 cavités hexagonales de la couche tétraédrique dans le cas de l'illite. Par ailleurs, la montmorillonite présente une autre particularité intéressante. En milieu aqueux, les molécules d'eau se fixent entre les feuillets qui s'écartent et provoquent ainsi un

35 gonflement interstructural. L'augmentation du volu-

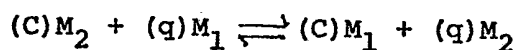
me interfoliaire où ont lieu les échanges cationiques, conduit à une capacité élevée d'échanges dont la valeur intervient de façon prépondérante dans le calcul du coefficient de distribution des ions entre la phase solide (coulis) contenant l'argile et une phase liquide en contact avec cette phase solide.

En effet, on rappelle que le coefficient de distribution K_d des ions M_2^+ entre une phase liquide contenant des ions M_2^+ et une phase solide RM_1 dont les ions M_1^+ sont échangeables, correspond au rapport :

$$K_d = \frac{(q) M_2}{(C) M_2}$$

avec q représentant la concentration en ions M_1^+ de la phase solide saturée en ions M_1 et C la concentration en ions M_2^+ de la phase liquide.

Entre cette phase solide saturée en ions M_1^+ et la phase liquide, la réaction d'échange correspond au schéma suivant :



et la constante d'équilibre de cette réaction est égale à :

$$K_{M_2-M_1} = \frac{(q) M_2 \cdot (C) M_1}{(C) M_2 \cdot (q) M_1}$$

Ainsi, cette constante d'équilibre est égale à $K_d \times (C)M_1 / (q)M_1$ et en faisant intervenir la capacité d'échange Q du matériau qui est égale à $(q)M_1 + (q)M_2$, on obtient :

$$K_d = K_{M_2-M_1} \times \frac{Q - (q)M_2}{(C)M_1}$$

Si l'on admet, comme c'est généralement le cas pour de nombreux isotopes radioactifs, que la concentration ionique est faible, la concentration $(q)M_2$ de l'ion fixé par l'échangeur devient négligeable par rapport à $(q)M_1$ et la relation K_d devient égale à :

$$K_{M_2-M_1} = \frac{Q}{(C) M_1}$$

De ce fait, on constate que la capacité d'échange de l'échangeur a une grande influence sur le coefficient de distribution.

On peut aussi améliorer le pouvoir de rétention des argiles utilisées en augmentant le défaut de charge par saturation en ions Al^{3+} ou en adaptant le pH de la phase liquide du coulis.

En effet, le pouvoir de sorption d'une montmorillonite saturée en Al^{3+} vis-à-vis du strontium, est encore amélioré lorsque la phase liquide présente un caractère basique fortement prononcé par exemple, un pH d'environ 10.

Le coulis de l'invention comprend de 40 à 400 parties en poids de ciment qui confère au liant une structure cristalline solide grâce à son phénomène de prise. Le ciment utilisé est essentiellement constitué de silicates bi et tricalciques, d'aluminate tricalcique, d'une phase ferritique et de gypse. Dès que l'on ajoute de l'eau au ciment, une partie de l'aluminate tricalcique réagit avec la chaux des silicates pour donner un aluminat de calcium hydraté ; ce mécanisme est freiné puis stoppé par la

Ainsi, on introduit simultanément dans le
35 coulis le ciment et les pouzzolanes nécessaires.

En effet, le coulis de l'invention peut comprendre également un matériau présentant des propriétés pouzzolaniques tels que le kieselguhr ou des pouzzolanes naturelles ou artificielles. Les pouzzolanes artificielles sont constituées par exemple par des silicates spéciaux, des cendres volantes de centrales thermiques ou par du laitier de haut-fourneau qui peut être inclus dans le ciment.

Les kieselguhr et les pouzzolanes naturelles ou artificielles sont des matériaux capables, en présence d'eau, de fixer l'hydroxyde de calcium pour donner naissance à des composés stables ayant des propriétés hydrauliques. Ainsi, la chaux libérée lors de l'hydratation du silicate bi et tricalcique du ciment se combine lentement à la silice et à l'alumine des cendres volantes et/ou du kieselguhr présent dans le coulis pour former des silicates et aluminates de calcium insolubles, ce qui contribue à augmenter la stabilité de l'édifice cristallin, les propriétés hydrauliques et le pouvoir de rétention du liant.

L'addition de pouzzolanes et/ou de kieselguhr permet par ailleurs d'atténuer la perméabilité de la barrière obtenue en diminuant la valeur du coefficient de perméabilité aux environs d'au moins une puissance de 10. Ainsi, on diffère le rejet des radioéléments dans la biosphère et par voie de conséquence, on peut tirer un meilleur profit du phénomène de décroissance radioactive.

En effet, selon la loi de Darcy, la vitesse V d'écoulement d'un liquide dans un corps poreux en régime permanent peut être formulée de la façon suivante : $V = Ki$ avec K représentant le coefficient de perméabilité et i le gradient de pression hydraulique. Aussi, si l'on diminue fortement la valeur du

coefficient de perméabilité, on diminue dans les mêmes proportions la vitesse d'écoulement d'un liquide dans la barrière.

De plus, l'addition de pouzzolanes au coulis permet d'éviter les phénomènes de retrait, qui apparaissent généralement lors de la solidification des coulis par libération d'alcalis car celles-ci sont absorbées par les pouzzolanes. Grâce à la préférence de ces pouzzolanes on peut aussi réduire la quantité totale de chaux, qui est responsable de l'altération des ciments dans le temps.

En effet, le mécanisme de destruction d'un ciment par les eaux agressives est le suivant : la dissolution de la chaux du ciment entraîne la transformation des aluminates et silicates bi et tricalciques en composés monocalciques qui sont eux-mêmes hydrolysés et perdent à leur tour leur chaux. Au bout d'un certain temps, il ne reste du ciment qu'une gelée inconsistante de silice et d'alumine.

En ajoutant des pouzzolanes, on peut non seulement réduire la quantité initiale de chaux, mais utiliser de plus les propriétés particulières des pouzzolanes, c'est-à-dire leurs propriétés de donner naissance à des composés cristallisés insolubles par réaction avec la chaux, pour améliorer la stabilité dans le temps du coulis durci.

Le coulis de l'invention peut être préparé en ajoutant les différents constituants : argile, ciment, pouzzolanes et/ou kieselguhr à la quantité d'eau voulue. Généralement, on réalise ce mélange avant l'injection et on ajuste les teneurs respectives du coulis en ces différents constituants en fonction de la nature du sol où il sera injecté et des dimensions des vides à combler. En effet, le coulis doit présenter des compositions différentes

selon que les vides du sol sont constitués par des fissures millimétriques, par exemple dans le cas de rochers, ou par des volumes plus importants, dans le cas de terrains constitués par des sables ou des
5 graviers.

Dans certains cas, lorsque l'on est obligé d'augmenter fortement la teneur en matières sèches du coulis, il peut être nécessaire de lui ajouter des agents fluidifiants pour obtenir la viscosité
10 optimale.

De même, on peut ajouter au coulis, des adjuvants pour modifier les paramètres viscosité-rigidité afin d'obtenir des caractéristiques rhéologiques optimales pendant la durée d'utilisation du
15 liant.

De même, dans la formulation du coulis, on règle les quantités d'argile et de ciment utilisées de façon à obtenir le module de déformabilité le plus proche possible du sol dans lequel on injectera
20 le coulis. En effet, pour un coulis durci, l'examen de la relation contrainte-déformation fait apparaître trois domaines correspondant à des infléchissements différents de la courbe :

- déformation dans le domaine élastique,
- 25 - déformation dans le domaine plastique, et
- domaine de fluage.

Pour assurer à l'ensemble, une bonne résistance à la fissuration sous étreinte latérale, le coulis doit être utilisé dans le domaine des déformations plastiques, afin qu'il puisse se déformer
30 sans se fissurer. Ainsi, la barrière constituée à partir de coulis présentera un facteur de résistance supplémentaire vis-à-vis des phénomènes naturels ou artificiels parasismiques tels que les secousses
35 sismiques, les raz de marée, les mouvements de roches et l'action de pesée et de contrainte des ères de glaciation.

Selon l'invention, on règle également les teneurs des différents constituants du coulis de façon à conférer à ce dernier une stabilité satisfaisantes.

5 En effet, pour être utilisé dans une installation de stockage de déchets radioactifs dans le sol, le coulis doit présenter une grande stabilité de façon à obtenir, lors de l'injection, une pénétration suffisante du coulis dans les fissures du terrain, par exemple pour obtenir une barrière d'une
10 épaisseur de 10 m qui assure ainsi une grande pérennité à l'installation de stockage.

Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, on déflocule les argiles présentes
15 dans le coulis, soit par voie mécanique, soit par voie chimique en ajoutant au mélange des adjuvants appropriés, afin d'augmenter la surface spécifique du matériau solide. Ainsi, dans le cas où les compositions contiennent des cendres volantes, on peut
20 réaliser la défloculation de l'argile en ajoutant au coulis du carbonate de sodium CO_3Na_2 en quantité telle qu'elle représente 3 à 6% du poids de cendres volantes.

L'invention a également pour objet un procédé de stockage dans le sol de déchets radioactifs.
25 Ce procédé consiste à disposer dans une cavité ménagée dans le sol des déchets radioactifs conditionnés et isolés du sol par au moins une barrière de rétention et il se caractérise en ce que l'on injecte
30 dans les vides de la partie du sol entourant ladite cavité un coulis comprenant 1000 parties en poids d'eau,

- de 40 à 400 parties en poids de ciment,
- de 80 à 1000 parties en poids d'au moins une argi-
35 le choisie dans le groupe comprenant la montmorillonite, l'illite et la vermiculite, et

- de 25 à 1200 parties en poids de kieselguhr et/ou de pouzzolanes naturelles ou artificielles.

L'injection du coulis dans le sol se fait au moyen de dispositifs classiques par pompage sous pression. Généralement, la viscosité du coulis est adaptée pour remplir les fissures du sol sur une certaine épaisseur et on règle la pression pour obtenir ce remplissage. On détermine ensuite le nombre d'injections et les espacements nécessaires entre les différentes injections pour obtenir une barrière continue d'épaisseur voulue.

On donne ci-après à titre illustratif et non limitatif différents exemples de formulations de coulis selon l'invention.

Dans le tableau 1 ci-joint, les formulations 1 à 10 sont plus particulièrement adaptées au remplissage de fissures de petites dimensions présentes dans des rochers fissurés. En revanche, les formulations 11 à 14 du tableau 2 ci-joint sont destinées au remplissage de vides plus importants.

Dans les formulations 1 à 10, on utilise comme ciment, soit le ciment commercialisé sous la référence CPA 45, qui contient uniquement du ciment Portland, soit le ciment commercialisé sous la référence CLK 45 qui contient 20% de ciment Portland et 80% de pouzzolanes artificielles constituées par du laitier de haut-fourneau ; les argiles utilisées sont constituées par de la montmorillonite éventuellement associée à de l'illite ; les formulations 1 à 7 comprennent des cendres volantes ou du kieselguhr alors que les formulations 8 à 10 comprennent simultanément des pouzzolanes et du kieselguhr.

La fluidité des coulis correspondant à ces différentes formulations, varie dans des limites raisonnables et permet d'éviter l'obtention d'un

temps de prise trop long ou trop court qui génèrait l'exploitation du stockage ou serait néfaste pour l'entretien du système d'injection.

5 Dans les formulations 11 à 14 du tableau 2 ci-joint, on a utilisé comme ciment le produit commercialisé sous la référence CPJ qui correspond à un produit contenant 65% de ciment Portland et 35% de laitier de haut-fourneau, l'argile est de la montmorillonite associée éventuellement à de l'illite et
10 de la vermiculite, et on ajoute des cendres volantes ou du kieselguhr à chaque formulation.

On remarque que dans le cas des formulations 11 à 14, la teneur en matières sèches est beaucoup plus importante que dans les formulations 1
15 à 10, ce qui rend les coulis adaptés au remplissage de volumes plus importants.

Ainsi, ces formules pourraient convenir pour le stockage de déchets radioactifs dans des sols qui jusqu'à présent n'ont pas été jugés favora-
20 bles.

TABLEAU 1

Formulations Constituants	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
eau (m ³)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
montmorillonite (kg)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
CPA 45 (kg)	300	300	300	300	200	400	400			
20% ciment CLK { 80% laitier de haut-fourneau (kg) (pouzzolanes)								200	300	400
cendres volantes (kg)	400		300		350	200			200	
kieselguhr (kg)		50		50			25	25		25
illite (kg)			80	80	80	80	80	80	80	80

TABLEAU 2

Formulations Constituants	11	12	13	14
eau (M ³)	1	1	1	1
montmorillonite (kg)	80	80	150	80
CPJ { 65% ciment (kg) { 35% laitier	500	500	500	500
Cendres volantes (kg)	400	400	1000	-
kieselguhr (kg)	-	-	-	200
illite (kg)	900	600	-	900
Vermiculite (kg)	-	150	-	-

REVENDEICATIONS

1. Coulis d'injection utilisable dans les installations de stockage dans le sol de déchets radioactifs, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 1000 parties en poids d'eau,
- 5 - de 40 à 400 parties en poids de ciment,
- de 80 à 1000 parties en poids d'au moins une argile choisie dans le groupe comprenant la montmorillonite, l'illite et la vermiculite, et
- de 25 à 1200 parties en poids de kieselguhr et/ou
- 10 de pouzzolanes naturelles ou artificielles.

2. Coulis selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend jusqu'à 50 parties en poids d'un ou plusieurs adjuvants choisis dans le groupe comprenant les accélérateurs ou les retardateurs de prise, les activateurs de pouzzolanes, les

15 fluidifiants et les agents défloculants.

3. Coulis selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il comprend du kieselguhr et des pouzzolanes.

20 4. Coulis selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les pouzzolanes sont constituées au moins en partie par des cendres volantes.

5. Coulis selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend du carbonate de sodium en quantité telle qu'elle représente 3 à 6% du poids de cendres volantes.

25

6. Procédé de stockage dans le sol de déchets radioactifs consistant à disposer dans une cavité ménagée dans le sol des déchets radioactifs conditionnés et isolés du sol par au moins une barrière de rétention, caractérisé en ce que l'on injecte dans les vides de la partie du sol entourant ladite cavité un coulis selon l'une quelconque des

30

35 revendications 1 à 5.