



## Offre de thèse en Génie Civil, Science des Matériaux (Céramiques) et Chimie des Ciments

Titre: **Durabilité de matrices cimentaires pour le conditionnement de déchets organiques liquides soumises à séchage et carbonatation**

Supervision : Prof. Catherine Davy (Centrale Lille Institut), Prof. V. Baroghel-Bouny (Université Gustave Eiffel), Dr. D. Lambertin (CEA Marcoule)

### Contexte scientifique

---

Cette thèse est financée par le **programme européen de recherche Horizon 2020**, dans le cadre du projet PREDIS : <https://predis-h2020.eu/>.

Ce contexte très porteur favorise les échanges internationaux, la formation inter-laboratoires et la recherche collaborative dans le domaine du stockage et la gestion des déchets de l'industrie nucléaire. Ce projet concerne particulièrement l'encapsulation par cimentation des déchets organiques liquides issus de cette industrie, qui est l'une des principales pourvoyeuses d'électricité actuelles en France et en Europe.

Le travail de la thèse concerne des déchets liquides organiques de référence (LOR), analogues non radioactifs aux déchets industriels à encapsuler. Ceux-ci peuvent provenir de diverses activités au sein des centrales nucléaires, telles que les huiles de pompes ou pour la lubrification de boîtes de vitesse. Ils sont actuellement stockés dans des conteneurs temporaires, qui pourraient présenter des fuites à long terme. Cette problématique explique le besoin d'une solution de conditionnement sûre, fiable et **durable**.

Contrairement aux ciments Portland classiques, les ciments alcali-activés, et en particulier les **géopolymères**, ont prouvé leur efficacité pour l'encapsulation de grandes quantités de liquides organiques (LO) [Cantarel et al 2018 ; Davy et al. 2019].

En l'absence de LO, la **durabilité** de ces ciments a été largement étudiée [Shi et al. 2019], afin de déterminer leurs performances sous l'effet de sollicitations hydriques, chimiques, mécaniques et thermiques dues à leur environnement (air ambiant chargé en CO<sub>2</sub>, fluides chargés de minéraux dissous, humidité, température, etc.). La durabilité des ciments alcali-activés dépend largement de leur composition physico-chimique (réseau poreux, phases solides et arrangement spatial des deux). Par contre, la **durabilité des LO encapsulés dans des ciments alcali-activés** est encore peu abordée dans la littérature. Ces limitations justifient ce sujet de thèse, et permettent d'anticiper des contributions significatives et innovantes au domaine.

## **Pourquoi cette thèse est-elle faite pour vous ?**

---

Ce projet contribue au domaine de la Science pour une Planète en Mutation (*Science for a Changing Planet*), en apportant des solutions concrètes et appliquées à la gestion de déchets critiques pour nos générations et pour les générations futures. Il va apporter des connaissances et des compétences nouvelles au (à la) doctorant(e) dans le domaine des **ciments à bas carbone**, de la formulation de matériaux cimentaires, de la caractérisation de ces matériaux (majoritairement amorphes) et de la durabilité des matériaux. En particulier, les ciments à bas carbone sont des matériaux de construction clés pour **diminuer l'impact des activités humaines sur la Terre**. Ils sont aussi utiles pour contribuer à une économie locale et circulaire.

Cette thèse est aussi une opportunité unique pour être guidé par trois superviseurs aux compétences complémentaires, avec une **approche bienveillante** et apportant un **encadrement de proximité**, issus de trois établissements distincts : Prof. Catherine A. Davy (Centrale Lille Institut, précédemment Ecole Centrale de Lille), Prof. V. Baroghel-Bouny (Université Gustave Eiffel, Paris Est, précédemment IFSSTAR) et Dr. HDR David Lambertin (CEA Marcoule).

Cette thèse est enfin une opportunité de développer des compétences spécifiques, via les **activités de formation doctorale disponibles à l'échelle européenne** (Finlande, Royaume Uni, Italie, Espagne, Bulgarie, Ukraine, etc.) dans le cadre du financement alloué par le projet Predis.

### **Bénéfices :**

- Opportunité de développer des recherches dans le contexte d'une équipe de supervision conjointe, en au contact de 47 partenaires européens.
- Centrale Lille Institut est localisé à un carrefour de l'Europe, dans la métropole européenne de Lille, ville dynamique pour la vie étudiante, à 30 min de train de Bruxelles, et 1h de TGV de Paris.

### **Objectifs et approche proposée :**

---

Le but de cette thèse est de **progresser dans la caractérisation et la compréhension de matrices cimentaires de conditionnement de déchets LO**. Dans ce but, deux approches complémentaires seront développées. La comparaison systématique avec des matrices au ciment Portland classique sera effectuée tout au long du projet (matériau de référence).

La première approche consiste à recourir à des essais techniques normalisés, bien définis, permettant de vérifier la durabilité des composites ciment/LO sous l'effet de conditions expérimentales standard ou plus spécifiques, pour différentes formulations de ciment (différentes matières premières locales) et différents LO de référence. Cette approche nécessite une analyse approfondie des paramètres de mélange des composites ciment/LO, à la fois à l'état frais (étalement, rhéologie, seuil d'écoulement), au jeune âge (temps de prise), ou à l'état durci (ségrégation et ressuage, stabilité dimensionnelle i.e. retrait/gonflement, performances mécaniques à court et moyen terme, propriétés de transfert). Les matières premières seront sélectionnées en accord avec le consortium international du projet, afin de permettre une analyse comparative. L'approche performantielle développée par V. Baroghel-Bouny [Baroghel-Bouny, 2004] et les travaux de la RILEM (<https://www.rilem.net>) permettront de se focaliser sur les indicateurs de durabilité pertinents pour les ciments alcali-activés.

La 2<sup>e</sup> approche est complémentaire et plus fondamentale, puisqu'elle vise la compréhension des phénomènes, et en particulier les interactions entre le ciment et le LO dans un environnement particulier (carbonatation, lixiviation, etc.), reproduisant les conditions pratiques auxquelles les colis de déchets encapsulés seront soumis à l'échelle industrielle, lors du stockage. Un ensemble de méthodes expérimentales, disponibles auprès des partenaires du projet, seront employées pour caractériser l'émulsion de LO piégée dans le ciment durci (micro-tomographie de rayons X,

spectroscopie Raman, etc.), la structure des pores du ciment (sorption-désorption d'azote) et les phases solides (principalement amorphes : DRX, RMN du solide, spectroscopie Raman ou infra-rouge, etc.) à l'état de référence (à maturation), puis après une sollicitation externe (CO<sub>2</sub>, lixiviation sous eau).

### **Conditions pratiques :**

---

Salaires mensuels : 1700€ net pendant 3 ans (36 mois), ne comprenant pas le matériel informatique (PC portable), les frais de mission, de formation ou d'échanges collaboratifs.

Le (la) doctorant(e) bénéficiera d'un bureau dédié, d'un ordinateur personnel, et d'un accès complet aux moyens expérimentaux et numériques de Centrale Lille Institut. Des séjours au CEA et à l'Université Gustave Eiffel seront effectués à plusieurs reprises pendant les trois ans de thèse. Des réunions régulières seront mises en place avec l'équipe d'encadrement (au moins une fois par semaine), des opportunités de présenter le travail lors de réunions d'avancement du projet ou auprès d'industriels du domaine, lors de conférences nationales et internationales seront organisées. Le (la) doctorant(e) sera formé(e) à la rédaction d'articles scientifiques à destination de revues internationales à comité de lecture (ex : Journal of the American Ceramic Society, Cement and Concrete Research, Materials Letters).

**Date de démarrage : 1<sup>er</sup> septembre 2021**

### **Qui peut déposer sa candidature ?**

---

Tout(e) candidat(e) intéressé(e) diplômé ou prochainement diplômé (en 2021) d'un Master Recherche (M2) ou équivalent (diplôme d'ingénieur) dans les Sciences pour l'Ingénieur, en particulier en Chimie du Solide, Génie Chimique, Génie Civil et/ou Science des Matériaux. Une bonne maîtrise de l'anglais sera appréciée.

Une bonne curiosité pour la recherche, une envie de sortir des sentiers battus, et beaucoup de persévérance sont des qualités requises pour ce projet.

### **Comment déposer sa candidature ?**

---

Tout(e) candidat(e) intéressé(e) est invité à envoyer son curriculum vitae, accompagné d'une lettre de motivation pour le sujet proposé à : [catherine.davy@centralelille.fr](mailto:catherine.davy@centralelille.fr)

Le processus de sélection se fera au moyen de visio-conférences avec les trois partenaires. Une visite de Centrale Lille Institut pourra être organisée, si les conditions sanitaires le permettent. Le (la) candidat(e) fournira des exemples de rapports écrits par lui (elle) en français, voire en anglais.

### **Références bibliographiques :**

Baroghel-Bouny, *Scientific and technical documents of AFGC (AFGC)*, Paris, France, 240 p., 2004

Bernal and Provis, *J Am Ceram Soc*, 97(4) 997-1008, 2014

Cantarel et al. *Ceram Int* (44) 10558-10568, 2018

Davy et al. *J Am Ceram Soc* (102) 949-954, 2019

Marchon et al. *Soft Matter* (9) 10719-10728, 2013

Medpelli et al. *J Am Ceram Soc* (97)1 70-73, 2014

Seo et al. *U.S. Patent* No. US20130055924 A1, 2013

Shi et al. *Cem Con Res.* (122) 227-250, 2019



## PhD in Civil Engineering, Materials Science (Ceramics) or Cement Chemistry

Title: **Durability of cement matrices for the conditioning of liquid organic waste under drying and carbonation**

Supervision: Prof. Catherine Davy, Prof. V. Baroghel-Bouny, Dr. D. Lambertin

### Scientific context

This PhD is funded by the H2020 European Union research program, and particularly through the PREDIS project: <https://predis-h2020.eu/>. This highly fertile context enables international exchanges, training and collaborative research, on a highly relevant subject for our society, namely the **safe management of liquid organic radioactive waste from the nuclear industry**, one of the main providers of electrical power.

The PhD project uses non radioactive Reference Liquid Organic Waste (RLOW) as simulants of actual nuclear waste. These may originate from varied activities related to nuclear power plant activities, e.g. oils used for pump or gearbox lubrication, etc. They are currently stored in temporary containers, which may leak on the long term, hence the need for safe, reliable and **durable** conditioning solutions.

Alkali-activated materials (AAM) and in particular **geopolymers**, have proven effective for the encapsulation of organic liquids, potentially with the addition of surfactants to ensure their adequate immobilization. As recalled by [Sun et al. 2019], the **durability** of geopolymers (GP) and more generally of alkali-activated cements (AAC) relates to the interactions between the material and its environment, which is strongly dependent on the physico-chemistry of the AAC. The current literature is relatively limited regarding mixes between AAC and organic liquids, allowing significant knowledge and innovative information to be gathered through the project.

### Why is this PhD for you?

This research contributes to Science for a Changing Planet, by providing solutions for **critical waste management** for us and for future generations, and by improving the knowledge and skills of the fellow on **low carbon cements**, cement formulation and material durability. Low carbon cements are key to **decrease the impact of human activities on Earth**. They are also useful to contribute to the **circular economy** perspective.

This PhD project is also a unique opportunity to be guided by three supervisors from three different French institutions: Prof. Catherine A. Davy (from Centrale Lille Institut, former Ecole Centrale de Lille), Prof. V. Baroghel-Bouny (from Université Gustave Eiffel, Paris Est) and Dr. HDR David Lambertin (CEA Marcoule). It is also an opportunity to develop peculiar skills through **training activities at the European level** (Finland, United Kingdom, Spain, Italy, Bulgaria, Ukrain, etc.), which are included in the European project funding.

## Benefits

- Opportunity to develop research in a joint-supervision team and in contact with 47 European partners.
- Centrale Lille Institut is ideally located in Europe (crossroads between Northern and Southern Europe, 30mins train from Brussels, 1h train from Paris).

## Objectives and proposed approach

The aim of this PhD is to **progress in the characterization and the understanding of conditioning matrices**. To this purpose, two complementary approaches are developed. Systematic comparison with traditional Portland-cement based materials is performed throughout the research.

The first approach is related to standard, well-defined, technical tests aimed at checking the durability of the composites under standard experimental conditions, for different local raw materials or LOW or more peculiar environments. This will imply a thorough analysis of the **mix** parameters providing satisfactory properties, both in the fresh state (spread, absence of bleeding, hardening duration) and in the hardened state (mainly homogeneity of the composites, short term mechanical performance in uniaxial tension and compression). The raw materials (AAM and LOW) will be selected in agreement with the project international partners, for benchmarking purposes.

Complementarily, the second approach will be more fundamental, aimed at the understanding of the phenomena of interest (e.g. interactions between the AAC/RLOW composite and a particular environment) while reproducing the practical environmental conditions encountered by the waste, during the different phases leading to its storage. For this, three different conditions are considered (see below). In all these cases, durability is characterized in the hardened state by performance indicators from [Baroghel-Bouny, 2004] (i.e. porosity, pore and RLOW structure by 3D X Ray micro-tomography, fluid transport, mechanical performance, dimensional stability) and by determining the solid phase stability of the composites (by XRD, MAS NMR and leaching experiments). Leaching is assessed after a given curing duration followed by water immersion for a given duration (up to 90 days).

## Practical conditions:

Monthly salary: 1700€ net amount without project travel, training or collaboration exchange fees. The PhD candidate will be provided with a dedicated office space, a personal laptop, and full access to experimental and numerical equipments at Centrale Lille Institut. Regular meetings will be set up with the supervising team (at least once a week), opportunities to present his/her research to the industrial and academic project partners in the framework of dedicated meetings or international conferences, and to publish in international peer-reviewed journals (e.g. Journal of the American Ceramic Society, Cement and Concrete Research, Materials Letters).

## Who can apply?

Anyone with a Master of Science (MSc) or equivalent (e.g. Engineering diploma) in Engineering, possibly with a specialization in Chemical engineering, Civil engineering or Materials engineering. Fluency in English is compulsory.

## How to apply?

The interested applicant should first send a curriculum vitae and a motivation letter, closely related to the proposed subject at : [catherine.davy@centralelille.fr](mailto:catherine.davy@centralelille.fr)  
Further, the selection process will include oral interviews via visio-conference by the different involved partners (in French or in English). The candidate will also have to provide examples of documents written by him(her)self in French or in English.

**References:**

- Baroghel-Bouny, *Scientific and technical documents of AFGC (AFGC)*, Paris, France, 240 p., 2004
- Bernal and Provis, *J Am Ceram Soc*, 97(4) 997-1008, 2014
- Cantarel et al. *Ceram Int* (44) 10558-10568, 2018
- Davy et al. *J Am Ceram Soc* (102) 949-954, 2019
- Marchon et al. *Soft Matter* (9) 10719-10728, 2013
- Medpelli et al. *J Am Ceram Soc* (97)1 70-73, 2014
- Seo et al. *U.S. Patent* No. US20130055924 A1, 2013
- Shi et al. *Cem Con Res.* (122) 227-250, 2019