



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 32718 B1**
- (51) Cl. internationale : **C04B 18/02; C04B 28/04;  
C04B 28/06; C04B 28/14;  
C04B 28/16**
- (43) Date de publication : **02.10.2011**
- 
- (21) N° Dépôt : **33779**
- (22) Date de Dépôt : **15.04.2011**
- (30) Données de Priorité : **17.10.2008 FR 0857052**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2009/062593 29.09.2009**
- (71) Demandeur(s) : **CIMENTS FRANCAIS, TOUR ARIANE QUARTIER VILLON 5 PLACE DE LA PYRAMIDE F-92800 PUTEAUX (FR)**
- (72) Inventeur(s) : **CASSAT, Pierre ; MOUDILOU, Emmanuel ; LE ROLLAND, Bruno**
- (74) Mandataire : **SABA & CO**
- 
- (54) Titre : **PROCEDE DE TRAITEMENT DE SEDIMENTS MARINS ET UTILISATION DU PRODUIT SOLIDE AINSI OBTENU DANS DES MORTIERS OU DES BETONS**
- (57) Abrégé : La présente invention porte sur un procédé de traitement de sédiments de dragage marins ou de rivière, en particulier de sédiments de zone portuaire, dont la teneur en eau libre est comprise entre 40 % et 80 % en poids, dans le but d'obtenir une matière solide qui est facile à manipuler, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes : le mélange desdits sédiments avec une composition de traitement comprenant un liant sulfoaluminat et au moins un autre composant choisi parmi une source de sulfate et un catalyseur pour les réactions d'hydratation du liant sulfoaluminat, une étape de prise dudit mélange, conduisant à un mélange compact ayant une teneur en eau libre inférieure à 20 % en poids, puis le fractionnement dudit mélange compact. Le sédiment ainsi traité peut être incorporé dans des formules de béton ou de mortier, qui ont alors des fractions lessivables inférieures à 1 % en poids.

ABRÉGÉ

PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DE SÉDIMENTS MARINS ET UTILISATION DU  
PRODUIT SOLIDE OBTENU DANS DES MORTIERS OU BÉTONS

La présente invention concerne un procédé de traitement de sédiments de  
5 dragage, fluviaux ou marins, notamment de sédiments de zone portuaire, dont  
la teneur en eau libre est comprise entre 40 et 80 % en poids, en vue d'obtenir  
un matériau solide facilement manipulable, caractérisé en ce qu'il comprend les  
étapes successives suivantes :

- 10 - le mélange desdits sédiments avec une composition de traitement  
renfermant un liant sulfo-alumineux et au moins un autre composant choisi  
parmi une source de sulfate et un catalyseur des réactions d'hydratation du  
liant sulfo-alumineux,
- une étape de prise dudit mélange, conduisant à un mélange compact  
présentant une teneur en eau libre inférieure à 20 % en poids,
- 15 - puis un émottage dudit mélange compact.

Le sédiment ainsi traité peut être incorporé dans des formules de béton ou de  
mortier, présentant alors des fractions lixiviables inférieures à 1 % en poids.

20

(TRENTE PAGES)

CIMENTS FRANÇAIS

25

P. P. SABA & CO., Casablanca



03 OCT 2011

32718

La présente invention concerne un procédé de traitement de sédiments de dragage, fluviaux ou marins, notamment de sédiments de zones portuaires, en vue de leur solidification, ainsi que l'utilisation, dans des mortiers ou bétons, du matériau solide ainsi obtenu.

- 5 Les estuaires portuaires sont de plus en plus encombrés de sédiments marins qui les bouchent et qui induisent une accumulation de substances potentiellement toxiques. La réglementation environnementale (GEODE, convention de Londres) prohibe le rejet en mer de ces sédiments pollués et oblige les autorités portuaires à déposer et à traiter ces matériaux à terre.
- 10 Or leur très grande fluidité à l'état brut (ils contiennent alors de 40 à 80 % d'eau de mer) rend leur manipulation et leur traitement à terre très difficile. De plus ces sédiments peuvent renfermer des teneurs importantes en métaux lourds, notamment en arsenic, chrome, plomb, ainsi que du zinc, du cuivre, du cadmium et du mercure, à des teneurs de l'ordre de plusieurs dizaines de
- 15 milligrammes/kg de matière sèche solide dudit sédiment. Ces sédiments peuvent également renfermer des PCB. Leur granulométrie est très fine, inférieure au millimètre, leur granulométrie moyenne étant très souvent voisine de quelques dizaines de micromètres.

Les sédiments marins étant non immergeables en mer, notamment lorsqu'ils

20 sont pollués, divers procédés de traitement de ces sédiments ont été envisagés, notamment destinés à transformer le sédiment pollué brut à l'état liquide en un matériau plus solide et donc facilement manipulable.

Un des traitements les plus utilisés à l'heure actuelle est le traitement par l'action de la chaux vive. En effet, la chaux réagit instantanément, et de façon

25 très exothermique, avec l'eau contenue dans le sédiment (l'élévation de température peut atteindre 140°C) pour former de la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La suppression de l'eau libre du sédiment accompagnant la création de ce précipité et l'évaporation de l'eau libre provoquée par l'exothermie conduit à un dessèchement partiel du sédiment et donc à une manoeuvrabilité supérieure

30 de ce dernier.

Par exemple, un traitement à la chaux vive à une concentration d'environ 20 % d'un sédiment marin permet de le rendre manipulable très rapidement, c'est-à-dire en moins de deux heures. Toutefois sa texture évolue peu ou pas du tout, après ces deux heures.

5 En outre, la chaux vive est un produit extrêmement dangereux car elle est transformée en chaux éteinte par un processus violent et dangereux. Son transport et son utilisation doivent donc être effectués avec précaution. La chaleur dégagée est telle que, lors de son extinction, l'eau peut se mettre à bouillir et projeter de la chaux qui est corrosive. Dans le cadre de la nouvelle  
10 réglementation chimique européenne REACH, la chaux vive (ou aérienne) pourrait entrer dans la classification des substances dangereuses ou tout au moins pour lesquelles le fabricant doit démontrer qu'elle peut être utilisable de manière sûre.

Après traitement à la chaux, le sédiment traité est généralement évacué en  
15 décharge sans valorisation.

Comme il a été vu précédemment, les sédiments de dragage, particulièrement ceux issus de zones portuaires, renferment de fortes teneurs en métaux lourds. Ainsi les sédiments traités à la chaux, soumis à la lixiviation, ont des fractions solubles importantes et peuvent relarguer les métaux lourds au cours du temps.  
20 Ils doivent donc être admis dans des décharges particulières (centres de stockage de déchets ultimes).

Il existe donc un réel besoin de proposer des procédés de traitement d'une part, mettant en œuvre des compositions de traitement moins dangereuses à utiliser que la chaux vive, et, d'autre part, permettant d'obtenir des sédiments  
25 traités résistants à la lixiviation, principalement des métaux lourds.

A cet effet, la présente invention propose un procédé de traitement de sédiments de dragage, fluviaux ou marins, notamment de sédiments de zone portuaire, dont la teneur en eau libre est comprise entre 40 et 80 % en poids, en vue d'obtenir un matériau solide facilement manipulable, qui est caractérisé

en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- le mélange desdits sédiments avec une composition de traitement renfermant un liant sulfo-alumineux et au moins un autre composant choisi parmi une source de sulfate et un catalyseur des réactions d'hydratation du liant sulfo-alumineux,
- une étape de prise dudit mélange, conduisant à un mélange compact présentant une teneur en eau libre inférieure à 20 % en poids,
- puis un émottage dudit mélange compact.

La composition de traitement peut comprendre :

- un liant sulfo-alumineux et une source de sulfate, ou
- un liant sulfo-alumineux et un catalyseur des réactions d'hydratation dudit liant sulfo-alumineux, ou
- un liant sulfo-alumineux, une source de sulfate et un catalyseur des réactions d'hydratation dudit liant sulfo-alumineux.

Dans ce procédé selon l'invention, la composition de traitement renfermant un liant sulfo-alumineux et une source de sulfate ainsi qu'un éventuel catalyseur est une composition à utilisation moins dangereuse que la chaux vive. Cette composition peut être mise en œuvre avec le sédiment selon un mode opératoire simple consistant au simple mélange des sédiments avec ladite composition à température ambiante. L'étape de prise est une étape de mise au repos du mélange pendant lequel le liant sulfo-alumineux s'hydrate en présence de la forte teneur en eau libre du sédiment de dragage.

On obtient ainsi, après une étape de prise d'une durée comprise approximativement entre 1 et 7 jours, un mélange compact solide desséché présentant une teneur en eau libre réduite par rapport au sédiment initial. Cette teneur en eau libre est généralement inférieure à 20 % en poids et peut même atteindre seulement 10 % en poids du mélange total.

Enfin, ce mélange compact est emotté pour une utilisation (pelletage ou autre)

ultérieure.

De préférence, le liant sulfo-alumineux est un clinker sulfo-alumineux comprenant de la yeelimite C4 A3 \$ en tant que phase majoritaire (en pourcentage pondéral). Par clinker sulfo-alumineux, il faut comprendre tout  
5 matériau résultant de la cuisson à une température comprise entre 900 °C et 1450 °C (température de clinkérisation) de mélanges contenant au moins une source de chaux (par exemple les calcaires qui ont une teneur en CaO variant entre 50 et 60 %), au moins une source d'alumine (par exemple les bauxites, les alumines calcinées ou autres sous produits de fabrication contenant de  
10 l'alumine) et au moins une source de sulfate (gypses, gypse chimique, anhydrite naturelle ou synthétique, plâtre, cendres sulfocalciques). Le clinker sulfo-alumineux utilisé dans la présente invention présente de préférence une teneur en  $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$  (aussi noté C4 A3 \$) supérieure à 30 %.

Dans le langage cimentier, les composés primaires sont représentés par C  
15 pour CaO, S pour  $\text{SiO}_2$ , A pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , \$ pour  $\text{SO}_3$ , H pour  $\text{H}_2\text{O}$ , qui seront utilisés dans l'ensemble du présent texte.

De manière avantageuse, ce clinker sulfo-alumineux comprend de 40 à 80 % en poids de yeelimite C4 A3 \$, de 5 à 15 % en poids de C\$ et de 15 à 25 % en poids de bélite C2S.

20 En ce qui concerne la source de sulfate, on utilise de préférence un sulfate de calcium, choisi parmi l'anhydrite, le gypse ou la bassanite (hémihydrate de sulfate de calcium), qui sont des régulateurs de prise réagissant avec la phase C4 A3 \$ du clinker sulfo-alumineux pour former de l'ettringite.

Le catalyseur permet d'accélérer les réactions d'hydratation du liant sulfo-  
25 alumineux. En son absence, l'hydratation a lieu mais elle est très lente et peu poussée. Ce catalyseur est, de préférence, un sel de lithium, avantageusement un sel soluble, choisi parmi le carbonate, le sulfate ou le nitrate de lithium.

Les compositions de traitement avantageuses comprennent, en pourcentages pondéraux :

- de 49 à 90 %, de préférence de 80 à 90 %, de clinker sulfo-alumineux
- de 9 à 51 %, de préférence de 12 à 20 %, de sulfate de calcium
- jusqu'à 1 %, de préférence de 0,20 à 0,90 %, d'un sel de lithium.

Il est apparu de manière surprenante qu'une telle composition de traitement  
5 ajoutée audit sédiment dans des proportions comprises entre 1 et 20 % en  
poids dudit sédiment permet d'obtenir un dessèchement important du sédiment  
de dragage ainsi qu'une solidification permettant une manipulation aisée.

Des proportions préférées de cette composition ajoutées aux sédiments sont  
comprises entre 2 et 15 % en poids dudit sédiment et des résultats intéressants  
10 pour des valeurs inférieures à 8 % en poids ont même été observés.

La composition de traitement peut aussi renfermer, outre le liant sulfo-  
alumineux, la source de sulfate et le catalyseur précités, constituant son  
"principe actif", un liant hydraulique choisi parmi le ciment Portland (Ciment  
normalisé selon la norme NF EN 197-1 (de type I, II, III, IV et V), une chaux  
15 aérienne, une chaux hydraulique naturelle ou une chaux hydraulique artificielle,  
ou un mélange de ces liants. La proportion de ce liant complémentaire dans la  
composition de traitement, ne doit cependant pas dépasser de préférence  
35 % en poids pour obtenir une texture acceptable.

Un tel mélange constituant une "dilution" du "principe actif" peut présenter une  
20 bonne efficacité, pour obtenir un matériau solide facilement manipulable, mais  
généralement moindre que sans dilution.

Dans le procédé selon l'invention et après une étape de prise et de séchage  
d'une durée comprise entre 1 et 7 jours environ, le sédiment traité peut se  
présenter après émottage sous la forme de granulés solides qui renferment  
25 une teneur en eau libre inférieure à 20 % en poids, de préférence inférieure à  
10 % en poids. La texture du sédiment traité est mesurée au moyen d'un  
texturomètre (notamment de type TA. XT+texture analyser, par exemple, un  
appareil développé par la Société STABLE MICRO SYSTEMS), équipé d'une  
sonde cylindrique de 3 mm<sup>2</sup>. Elle correspond à la valeur de la force nécessaire

pour faire pénétrer la sonde à une profondeur donnée avec une vitesse donnée (profondeur et vitesse étant identiques pour chaque échantillon testé, ici de 10 mm à 1 mm/min). Le sédiment traité par le procédé selon l'invention présente une valeur de force d'au moins 10 Newtons, de préférence d'au moins  
5 15 Newtons.

Ainsi la résistance à l'enfoncement de la sonde cylindrique du texturomètre est plus importante avec le sédiment traité qu'avec le sédiment brut pour lequel la valeur est voisine de 0 Newton. Cette mesure, au moyen d'un texturomètre, permet donc d'avoir une estimation chiffrée du caractère "solide" du sédiment  
10 traité et de quantifier cette solidification par la mesure de l'intensité de la force correspondante.

Il a été, en outre, observé de façon surprenante que le sédiment traité peut ensuite être introduit dans une composition de béton ou de mortier, même si le sédiment initial brut renfermait un taux de chlorures important (en particulier  
15 lorsqu'il s'agit d'un sédiment d'origine marine comme le sont les sédiments de dragage de port).

La présente invention concerne également un béton ou mortier incorporant un sédiment traité suivant le procédé selon l'invention décrit ci-dessus. En particulier, le béton ou mortier peut renfermer jusqu'à 50 % en poids de  
20 sédiments traités. Par exemple, il peut être préparé à partir de 10 à 30 % en poids de sédiment traité et d'un ciment CEM III et présente alors une fraction lixiviable, déterminée suivant la norme NF EN ISO 12457-2, inférieure à 1 % en poids.

Il a été testé que les trois types de ciments de hauts fourneaux CEM III (à  
25 savoir A, B et C, de la norme Européenne des ciments NF EN 197-1) sont adaptés pour préparer de tels bétons ou mortiers. En effet, ces ciments renferment des pourcentages différents de laitier de haut fourneau. Le ciment CEM III/A renferme de 36 à 65 % en laitier et de 35 à 64 % en clinker, le CEM III/B de 66 à 80 % en laitier et de 20 à 34 % en clinker et le CEM III/C de 81 à  
30 95 % en laitier et de 5 à 19 % en clinker.

Des bétons ont pu être fabriqués avec des proportions comprises entre 200 et 500 kg/m<sup>3</sup> d'un tel ciment CEM III, en présence de 10 à 50 % de sédiments traités par le procédé selon la présente invention.

Il a été noté que de tels bétons ou mortiers piègent de façon importante la fraction soluble, c'est-à-dire la fraction lixiviable selon la norme indiquée ci-dessus.

Le procédé selon l'invention permet donc d'inertier (c'est-à-dire d'immobiliser) les métaux lourds contenus dans le sédiment de dragage brut.

Les sédiments de dragage marins ou fluviaux ainsi traités peuvent alors être aisément recyclés (par exemple dans des bétons, plateformes routières ou remblais).

La présente invention va être illustrée par des exemples non limitatifs en se référant aux figures dans lesquelles :

La figure 1 présente l'analyse granulométrique du sédiment de dragage testé ;

La figure 2 est un schéma synoptique du procédé selon l'invention ;

La figure 3 montre l'évolution de la teneur en humidité d'un sédiment traité selon le procédé de la présente invention en fonction du temps de prise ;

La figure 4 regroupe des courbes montrant l'évolution comparée de la texture (force en Newton) d'un sédiment traité avec diverses compositions de traitement, en fonction du temps de contact ;

La figure 5 regroupe des courbes montrant l'évolution comparée de la texture (force en Newton) d'un sédiment traité avec diverses compositions de traitement, en fonction du temps de contact.

Dans les exemples ci-après, a été mis en œuvre le procédé selon la présente invention ou selon l'art antérieur à partir du sédiment.

### 1- Caractérisation du sédiment marin pollué

Le sédiment marin testé est un sédiment retiré par pompage du port de Dunkerque. Ses caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes :

- Teneur en eau : 71,2% en poids
- Masse volumique : 1,36 kg/m<sup>3</sup>
- 5    ▪ Viscosité dynamique : 90 mPa.s (à titre de comparaison : proche de celle de l'huile d'olive = 100 mPa.s)
- Composition chimique élémentaire de la matière sèche (MS), mesurée par fluorescence X – voir tableau 1 analyse élémentaire (% en poids) ci-dessous :

Elément	Teneurs (en % de MS)
Perte au feu (950°C)	32,28%
SiO <sub>2</sub>	32,08%
CaO	16,95%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,85%
Na <sub>2</sub> O	4,31%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,85%
MgO	1,88%
K <sub>2</sub> O	1,33%
SO <sub>3</sub>	0,73%
TiO <sub>2</sub>	0,38%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,23%
MnO	0,05%
SrO	0,03%
Total + P.F	99,95%

TABLEAU 1

10

- Autres éléments dosés – voir Tableau 2

Elément	Teneurs (en % de MS)
S <sub>total</sub>	0,54%
Cl	4,17%
C <sub>total</sub>	5,59%
C <sub>minéral</sub>	3,60 %
C <sub>organique</sub>	1,99%

Matières Organiques	3,5%
---------------------	------

TABLEAU 2

- 5      ■ Teneurs en métaux lourds et PCB – voir Tableau 3

Elément	Teneurs (en mg/kg de MS)
As	25
Cd	2
Cr	72
Cu	232
Hg	<3
Ni	18
Pb	650
Zn	430
PCB totaux	0,082

TABLEAU 3

10

- Composition minéralogique – voir Tableau 4

15

Minéral	Formule	Teneurs
calcite	$\text{CaCO}_3$	30 %
quartz	$\text{SiO}_2$	30 %
muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	10 %
halite	$\text{NaCl}$	10 %
syngenite	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<5 %
orthoclase	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	<5 %
mullite	$\text{Al}_2(\text{Al}_{2,8}\text{Si}_{1,2})\text{O}_{9,6}$	<5 %

albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	<5 %
microcline	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	<5 %
smectite kaolinite	Al-Si-O-OH-H <sub>2</sub> O	<5 %

TABLEAU 4

▪ Granulométrie :

L'analyse granulométrique laser dans l'éthanol du sédiment est présentée sur  
5 la figure 1, on note donc les caractéristiques principales suivantes :

$$d_{0,1} = 3,2\mu\text{m} \quad d_{0,5} = 40\mu\text{m} \quad d_{0,9} = 294\mu\text{m}$$

Le sédiment étudié est donc un sédiment ultra fin caractérisé par les fractions solides suivantes :

– fraction argileuse < 2 $\mu\text{m}$ :	5 %
– limons (entre 2 et 63 $\mu\text{m}$ ) :	55 %
– fraction sableuse > 63 $\mu\text{m}$ :	40 %

## 2- Schéma synoptique du procédé selon l'invention

10 Le procédé selon l'invention a été appliqué au sédiment présenté ci-dessus selon les étapes successives schématisés à la figure 2.

L'objectif final du procédé (phase 1 + phase 2) était d'obtenir un matériau qui satisfasse aux conditions de résistance mécanique et de lixiviation du béton, avec une fraction soluble (partie du matériau soluble dans l'eau après le test de  
15 lixiviation selon la norme NF EN ISO 12457-2) inférieure à 1 % en poids.

## 3- Mesures effectuées

Sur le sédiment traité, la mesure de la "texture" a été effectuée selon le mode opératoire ci-après.

La texture est l'un des quatre critères associés aux caractéristiques des produits alimentaires. Cette analyse de la texture permet une mesure objective par un test mécanique.

Cette mesure a été appliquée aux sédiments traités par la composition de traitement pour vérifier son état solide tout en quantifiant cet état. Le texturomètre utilisé est un appareil de type TA.XT plus texture analyser développé par la Société STABLE MICRO SYSTEMS.

Le principe utilisé, dans le cadre de la présente invention, est la mesure par la force opposée (en Newton) à l'enfoncement d'un mobile dans le matériau. Ce mobile est ici constitué d'une sonde cylindrique dont la surface de contact est de 3 mm<sup>2</sup>. Ce mobile est enfoncé dans le matériau (application d'une force) et l'appareil mesure la force opposée à cette pression et la courbe relevée indique la force résultante en Newton.

Dans les exemples présentés, la variation de cette force a principalement été mesurée en fonction du temps afin d'effectuer des comparaisons entre les échantillons testés.

**Exemple 1** (Comparatif) : Traitement du sédiment à la chaux vive

Après pompage de la boue dans la zone portuaire, l'alternative au largage de ce sédiment en haute mer est le traitement à la chaux vive.

Cette dernière réagit instantanément et de façon très exothermique avec l'eau contenue dans le sédiment avec une forte élévation de température selon la réaction  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$  (portlandite). La suppression de l'eau libre du sédiment relative à la création de ce précipité et l'évaporation de l'eau libre due à l'exothermie implique un "dessèchement partiel" de la boue et donc une manoeuvrabilité supérieure.

Une chaux dite "synthétique de référence" a donc été créée afin d'avoir un repère de formulation, une stabilité chimique et une reproductibilité d'essais. Elle est préparée par décarbonatation de carbonate de calcium pendant 24 h.

Le protocole de préparation consiste à placer ce carbonate de calcium dans des creusets en alumine. Après calcination à 950 °C, dès que les creusets ont refroidi, vers une température de 100 à 200 °C, la chaux vive est placée dans un dessiccateur jusqu'à ce que la température de la chaux soit proche de la  
5 température ambiante. La chaux vive est ensuite sortie du dessiccateur puis tamisée à 40 µm, et enfin placée dans un sac hermétique refermé, lui même introduit dans un sac de même nature pour assurer une meilleure conservation et pour éviter son hydratation.

Nous avons réalisé un traitement du sédiment renfermant 60 % d'eau de mer  
10 par 20 % de chaux vive ainsi préparée selon la phase 1 du protocole décrit au point 2 ci-dessus. La consistance du sédiment traité a été mesurée à l'aide du texturomètre tel que décrit au point 3 ci-dessus.

Il apparaît que le matériau solide obtenu contient des inclusions de chaux n'ayant pas réagi. La réaction lors du mélange chaux+sédiment est très  
15 exothermique. Entre 1 h et 2 h, elle commence à modifier le sédiment qui devient plus consistant et assez malléable avec un aspect proche d'une pâte à modeler. Cette consistance n'est ensuite pas modifiée.

Les résultats présentés à la figure 4 (courbe en trait le plus épais) montrent en  
20 fonction du temps l'évolution de la texture de cet échantillon de sédiment traité par la chaux vive (CaO).

Le traitement à la chaux vive (à une concentration de 20%) de cet échantillon de sédiment marin permet de le rendre manipulable rapidement (proche de 4 Newton en moins de 3 heures). Toutefois sa texture évolue ensuite  
25 faiblement dans le temps en atteignant une valeur maximale proche de 6 Newton.

### **Exemple 2** : traitement du sédiment selon l'invention – Composition F11

La composition de traitement mise au point ici permet dans un premier temps de s'affranchir des dangers d'utilisation inhérente à la chaux vive. Le traitement

du même échantillon de sédiment que celui de l'exemple 1, est réalisé à l'aide de 7 % d'une composition F11 comprenant :

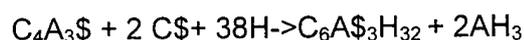
- 84,9 % de clinker sulfo-alumineux (à environ 65 % de sulfo-aluminate de calcium  $C_4A_3S$ , 15 % de  $C_3S$  et 20 % de bélite  $C_2S$ )
- 5 -15 % d'anhydrite
- 0,1 % de carbonate de lithium

La composition de traitement F11 est ajoutée aux sédiments placés dans le fond d'un récipient d'un malaxeur. Le malaxage est démarré immédiatement suivi d'un repos de 30 s et d'un nouveau malaxage de 30 s.

- 10 Les mesures, au texturomètre sont effectuées immédiatement après la fin de malaxage en prenant comme temps zéro le temps correspondant à la mise en contact de la composition avec le sédiment (voir figure 4). La texture est ensuite mesurée à différentes échéances.

- 15 On constate que le sédiment ainsi traité a la capacité de sécher très rapidement.

L'hydratation très rapide du sulfo-aluminate de calcium ( $C_4A_3S$ ) constitutif du clinker conduit à la formation de trisulfoaluminate hydraté appelé ettringite, contribuant à l'adsorption d'une quantité d'eau conséquente, selon l'équation :



- 20 L'introduction de seulement 7 % de cette composition de traitement permet d'obtenir un sédiment traité présentant une courbe de variation (cf. figure 3 carrés noirs) de texture bien supérieure à la courbe obtenue avec 20 % de chaux vive. Ce résultat montre que la composition de traitement selon l'invention est capable de remplacer la chaux dans des proportions trois fois  
25 plus faibles.

Il a été observé que le seuil de "manipulabilité" d'un sédiment traité est proche d'une valeur de texture mesurée correspondant à au moins 6 Newton environ.

**Exemple 3 :**

Selon le même mode opératoire que l'exemple 2, le même échantillon de sédiment a été traité avec différentes proportions de composition de traitement selon l'invention en comparaison avec la chaux à 20 %.

- 5 On remarque (voir figure 3) que le sédiment traité avec les compositions selon l'invention sèche moins vite qu'avec la chaux vive, mais qu'après 6 heures pour les proportions de compositions de traitement à 7 et 15 %, sa teneur en humidité est inférieure à 15 %.

- 10 Après 8 heures, tous les échantillons traités présentent un taux d'humidité (mesuré après séchage à l'étuve à 105°C) proche de 10 %, voire inférieur.

En considérant que la siccité visée (pour atteindre une bonne manipulabilité) est atteinte pour un pourcentage d'humidité inférieure à 10 %, en comparaison avec la chaux à 20 %, les formulations réalisées selon l'invention offrent toutes la possibilité d'atteindre cette siccité très rapidement.

- 15 Le traitement par le procédé selon l'invention permet d'obtenir les mêmes performances que la chaux dans des proportions trois fois plus faibles et conduit en outre à des mélanges plus homogènes ne présentant aucune inclusion de liant qui n'aurait pas réagi, contrairement à la chaux vive.

20 **Exemple 4 :**

Nous avons testé différentes formules de composition de traitement sur un sédiment à 59 % d'eau libre.

Les portions pondérales entre le sédiment 93 % et la composition de traitement de 7 % sont maintenues constantes.

- 25 Les compositions testées sont regroupées dans le tableau 5 ci-dessous. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4 qui montre la force de

pénétration de la sonde du texturomètre (N) en fonction du temps de contact du sédiment avec la composition de traitement.

composition	composant	% en poids
F6	Clinker sulfoalumineux	99 %
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1 %
F8	Clinker sulfoalumineux	30,7
	Anhydrite	32,9
	CEM I	36,3
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,1
F9	Clinker sulfoalumineux	30,5
	Anhydrite	32,6
	CEM I	35,9
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1
F10	Clinker sulfoalumineux	84
	Anhydrite	15
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1
F11	Clinker sulfoalumineux	84,9
	Anhydrite	15
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,1
F12	Clinker sulfoalumineux	30,7
	Anhydrite	32,9
	CEM III	36,3
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,1
F13	Clinker sulfoalumineux	30,5
	Anhydrite	32,6
	CEM III	35,9
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1

TABLEAU 5

- 5 Les résultats sont assez concluants sur la justification d'un traitement à 7 % avec une composition hydraulique adaptée (type F10) et attestent que l'effet catalytique du carbonate de lithium est meilleur à 1 % en poids.

La composition de traitement préférée est ici F10 renfermant 15 % de sulfate (anhydrite) et 1 % de catalyseur. La réaction avec le clinker et le sulfate produit  
10 de l'ettringite qui mobilise beaucoup plus d'eau que le clinker seul (F6).

Les résultats de la figure 4 montrent également que :

- pour les combinaisons d'un clinker sulfo-alumineux + CEM III, en mélange avec de l'anhydrite, même en présence de catalyseur à 1 % en poids (compositions F12 et F13), la texture est très inférieure à celle obtenue avec la chaux à 20 % ;
- 5 – la combinaison d'un clinker sulfo-alumineux avec du CEM I, en mélange avec de l'anhydrite, est efficace, avec une cinétique plus lente (compositions F8 et F9 par rapport aux compositions F10 et F11).

**Exemple 5** : Comparatif

Des essais réalisés avec le ciment CEM I à la place du clinker sulfo-alumineux  
10 se sont révélés infructueux, le texturomètre à 24 heures n'atteignant pas la moitié de la valeur obtenue avec le clinker sulfo-alumineux.

**Optimisation de la formule de la composition de traitement**

Les formules PC1 à PC 16 testées à une proportion de 7 % par rapport au sédiment, sont présentées dans le tableau 6 ci-après, les résultats à la figure 5.

	Composants	(% en poids)		Composants	(% en poids)
PC1	CK sulfoalumineux	84,76	PC9	CK sulfoalumineux	61,33
	Anhydrite	14,96		Anhydrite	38,67
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,29		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0
PC2	CK sulfoalumineux	49,33	PC10	CK sulfoalumineux	61,2
	Anhydrite	50,34		Anhydrite	38,59
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,33		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,21
PC3	CK sulfoalumineux	49,25	PC11	CK sulfoalumineux	84,52
	Anhydrite	50,25		Anhydrite	14,91
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,5		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,57
PC4	CK sulfoalumineux	72,99	PC12	CK sulfoalumineux	72,63
	Anhydrite	26,77		Anhydrite	26,64
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,25		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,73
PC5	CK sulfoalumineux	49,41	PC13	CK sulfoalumineux	60,95
	Anhydrite	50,42		Anhydrite	38,43
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,17		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,62
PC6	CK sulfoalumineux	73,16	PC14	CK sulfoalumineux	49,49
	Anhydrite	26,84		Anhydrite	50,51
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0
PC7	CK sulfoalumineux	72,81	PC15	CK sulfoalumineux	84,28
	Anhydrite	26,7		Anhydrite	14,87
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,49		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,85
PC8	CK sulfoalumineux	85	PC16	CK sulfoalumineux	61,08
	Anhydrite	15		Anhydrite	38,51
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,41

TABLEAU 6

- 5 On note notamment en comparant les compositions de traitement PC 14 et PC 3 par exemple, que la présence du "catalyseur" Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> permet de doubler la force de pénétration de la sonde du texturomètre et donc de conduire à un sédiment traité plus résistant.

Au-dessous d'une valeur de force d'environ 4 N, le sédiment traité est pâteux.

**Exemple 6**

Le sédiment traité selon les exemples 2 et 3 peut être ensuite "valorisé" par utilisation dans des formulations de béton ou de mortier.

Après émottage, le sédiment traité se présente sous la forme de granulés  
5 solides de taille comprise entre quelques millimètres et quelques centimètres.

Ce matériau granulé a ensuite été utilisé comme composant d'une formule de béton (phase 2 du schéma présenté au point 2).

Le type de ciment utilisé était un CEM III A/B ou C.

Pour rappel les différents ciments CEM III sont les suivants :

- 10 A : 35-65% de clinker ; 36-65% de laitier de haut fourneau  
B : 20-34% de clinker ; 66-80% de laitier de haut fourneau  
C : 5-19% de clinker ; 81-95% de laitier de haut fourneau

Dans les formules béton selon la présente invention, la plage d'utilisation est, de préférence, la suivante :

- 15 Ciment : entre 200 et 500kg/m<sup>3</sup> de béton  
Sédiment : entre 0 et 50 % de sédiment prétraité  
Granulats : environ 45 %  
E/C (eau /Ciment) = 0,3 à 0,7

Le béton réalisé dans cet exemple a pour formule type (pourcentages en poids  
20 total de béton) :

- 30 % de sédiment prétraité (soit 650 kg pour 1 m<sup>3</sup> de béton)
- 15,3 % de ciment CEM III A (soit 350 kg pour 1 m<sup>3</sup> de béton)
- e/c = 0,6
- 45,80 % de granulats (soit 1049 kg pour 1 m<sup>3</sup> de béton)

L'ensemble des constituants est mélangé selon la norme NF EN 196-1 (méthodes d'essai des ciments – partie 1 : détermination des résistances mécaniques).

Les éprouvettes utilisées pour déterminer la résistance des mortiers sont  
5 confectionnées dans des moules (4x4x16) cm<sup>3</sup>, celle des bétons dans des moules (16 cm de diamètre et 32 cm de hauteur) et conservées durant 24 à 48 h à 95 % d'humidité après malaxage. Après démoulage, les mortiers et les bétons sont conservés dans l'eau à 20 °C jusqu'à la mesure.

Chaque éprouvette subit un essai de flexion et de compression.

10 Les morceaux sont ensuite concassés et la granularité est amenée en dessous de 4 mm comme le stipule la norme de lixiviation NF EN ISO 12457-2 (Caractérisation des déchets – Lixiviation- Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues, Partie 2 : essai en bache unique avec un rapport L/S = 10 et une granularité inférieure à 4 mm). Après la lixiviation,  
15 les différents paramètres définis dans la directive 2003/33/CE du 19/12/2002 ont été mesurés.

Les premiers résultats sur éprouvettes de mortier sont présentés dans le tableau 7 suivant :

	Classes selon la directive Européenne 2003/33/CE			sédi-ment brut	mortier témoin	mortier (à base de CEM III+ 30% de sédiment prétraité à 3.5%)	béton (à base de CEM III +18% de sédiment prétraité à 7 %)
	III	II	I				
échéance					28j	28j	7j
résistance à la compression (MPa)					41.32	9.29	6.1
pH				5.5	12.2	12	10
				mg / l	mg / l	mg / l	mg/l
fraction soluble	0.4	6	10	6.94	0.72	0.76	0.84
en µg/kg de MS							
As	500	2000	25000	106.68	<200	<200	<200
Ba	20000	100000	300000	45.15	3399	1227.22	1812.55
Cd	40	1000	5000	<1	<1	<1	<100
Cr	500	10000	70000	<100	<100	<100	<100
Cu	2000	50000	100000	<200	<200	613	651.91
Hg	10	200	2000	<1	<1	<1	<100
Mo	500	10000	30000	91	<100	218	160.37
Ni	400	10000	40000	<100	<100	<100	188.86
Pb	500	10000	50000	<100	<100	<100	<100
Sb	60	700	5000	0.47	0.5	1.22	<200
Se	100	500	7000	7.01	10	26.84	<200
Zn	4000	50000	200000	<200	<200	<200	<200
en mg/kg de MS							
Cl-	800	15000	25000	11123	5	630	1301
F-	10	150	500	<0.4	5	6.41	9
SO4--	1000	20000	50000	1985	160	428	1621
Phénol	1	-	-		<0,025	<0.025	-

TABLEAU 7

Les mortiers et les bétons ainsi formulés présentent des caractéristiques mécaniques et chimiques satisfaisant au cahier des charges de l'application envisagée, et notamment à la classe III (excepté la fraction soluble qui est en classe II) de la directive 2003/33/CE du 19/12/2002 qui définit les critères et les procédures d'admission des déchets dans les décharges.

Notamment, la fraction lixiviable est inférieure à 1 % en poids. Ce béton retient donc efficacement les métaux lourds.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement de sédiments de dragage, fluviaux ou marins, notamment de sédiments de zone portuaire, dont la teneur en eau libre est  
5 comprise entre 40 et 80 % en poids, en vue d'obtenir un matériau solide facilement manipulable,

caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- le mélange desdits sédiments avec une composition de traitement renfermant un liant sulfo-alumineux et au moins un autre composant choisi  
10 parmi une source de sulfate et un catalyseur des réactions d'hydratation du liant sulfo-alumineux,
- une étape de prise dudit mélange, conduisant à un mélange compact présentant une teneur en eau libre inférieure à 20 % en poids,
- puis un émottage dudit mélange compact.

15

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition de traitement comprend un liant sulfo-alumineux, une source de sulfate et un catalyseur des réactions d'hydratation dudit liant sulfo-alumineux.

20 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition de traitement comprend un liant sulfo-alumineux et une source de sulfate.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition de traitement comprend un liant sulfo-alumineux et un catalyseur des réactions  
25 d'hydratation dudit liant sulfo-alumineux.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,

caractérisé en ce que le liant sulfo-alumineux est un clinker sulfo-alumineux comprenant de la yeelimite C4 A3 \$ en tant que phase majoritaire.

6. Procédé selon la revendication 5,

5 caractérisé en ce que le clinker sulfo-alumineux comprend de 40 à 80 % en poids de yeelimite C4 A3 \$, de 5 à 15 % en poids de C\$ et de 15 à 25 % en poids de bélite C2S.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,

10 caractérisé en ce que la source de sulfate est un sulfate de calcium, choisi parmi l'anhydrite, le gypse ou la bassanite (hémihydrate de sulfate de calcium).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,

15 caractérisé en ce que le catalyseur est un sel de lithium, de préférence un sel soluble, choisi parmi le carbonate, le sulfate ou le nitrate de lithium.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,

caractérisé en ce que la composition de traitement comprend, en pourcentages pondéraux :

- 20
- de 49 à 90 %, de préférence de 80 à 90 %, de clinker sulfo-alumineux
  - de 9 à 51 %, de préférence de 12 à 20 %, de sulfate de calcium
  - jusqu'à 1 %, de préférence de 0,20 à 0,90 %, d'un sel de lithium.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,

caractérisé en ce que la composition de traitement est ajoutée audit sédiment



dans des proportions comprises entre 1 et 20 %, de préférence entre 2 et 15 % en poids dudit sédiment.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
5 caractérisé en ce que la durée de l'étape de prise est comprise entre 1 et 7 jours environ, le sédiment traité se présentant après émottage sous la forme de granulés solides renfermant une teneur en eau libre inférieure à 10 % en poids et de texture, mesurée au moyen d'un texturomètre équipé d'une sonde cylindrique de 3 mm<sup>2</sup> présentant une valeur d'au moins 10 Newtons, de  
10 préférence d'au moins 15 Newtons.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,

caractérisé en ce que le sédiment traité est ensuite introduit dans une composition de béton ou de mortier.

15

13. Béton ou mortier caractérisé en ce qu'il incorpore un sédiment traité conformément au procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

- 20 14. Béton ou mortier selon la revendication 13,

caractérisé en ce qu'il renferme jusqu'à 50 % en poids de sédiment traité.

15. Béton ou mortier selon la revendication 14,

caractérisé en ce qu'il est préparé à partir de 10 à 30 % en poids de sédiment

1

traité et d'un ciment CEM III et en ce qu'il présente une fraction lixiviable, déterminée suivant la norme NF EN ISO 12457-2, inférieure à 1 % en poids.

1

1/4

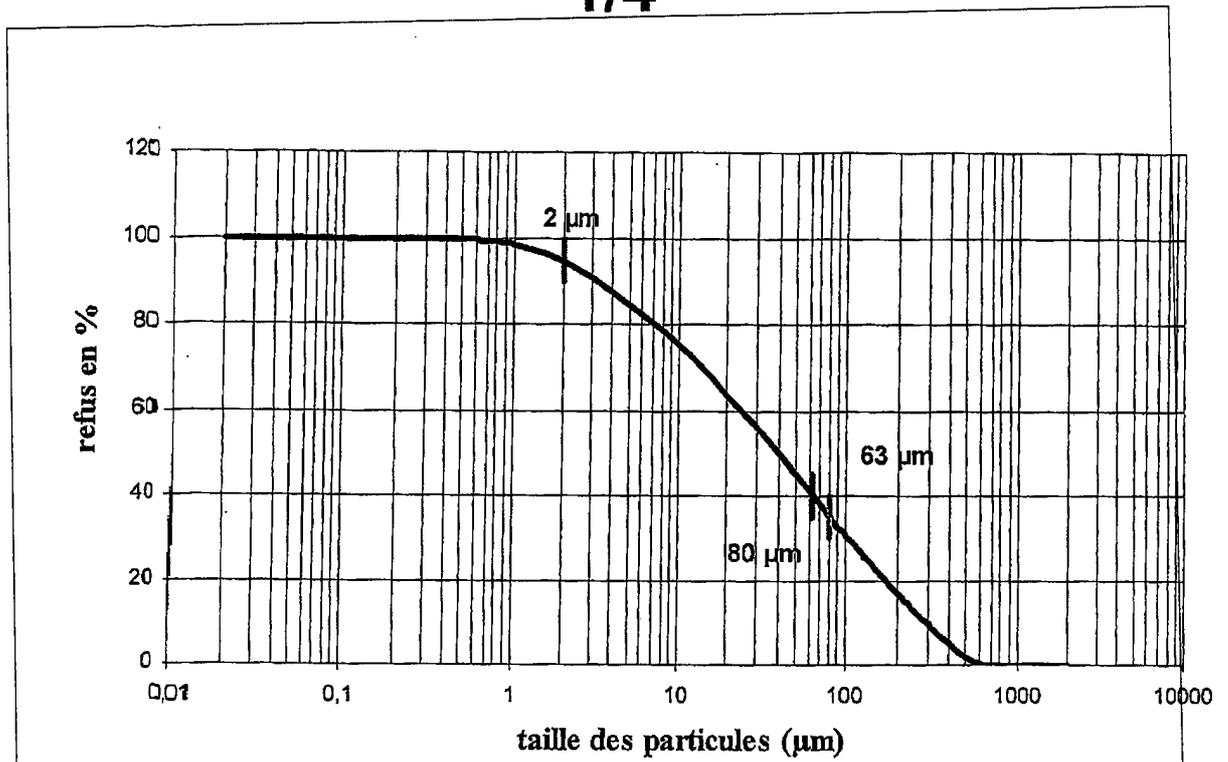


Fig. 1

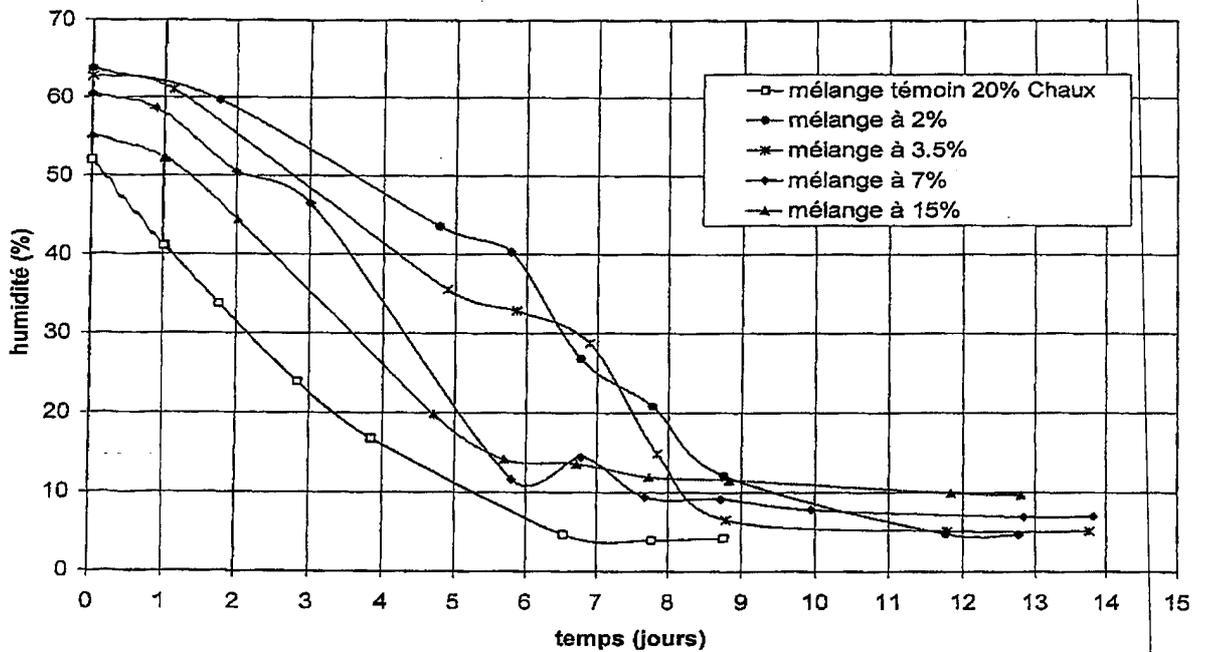


Fig. 3

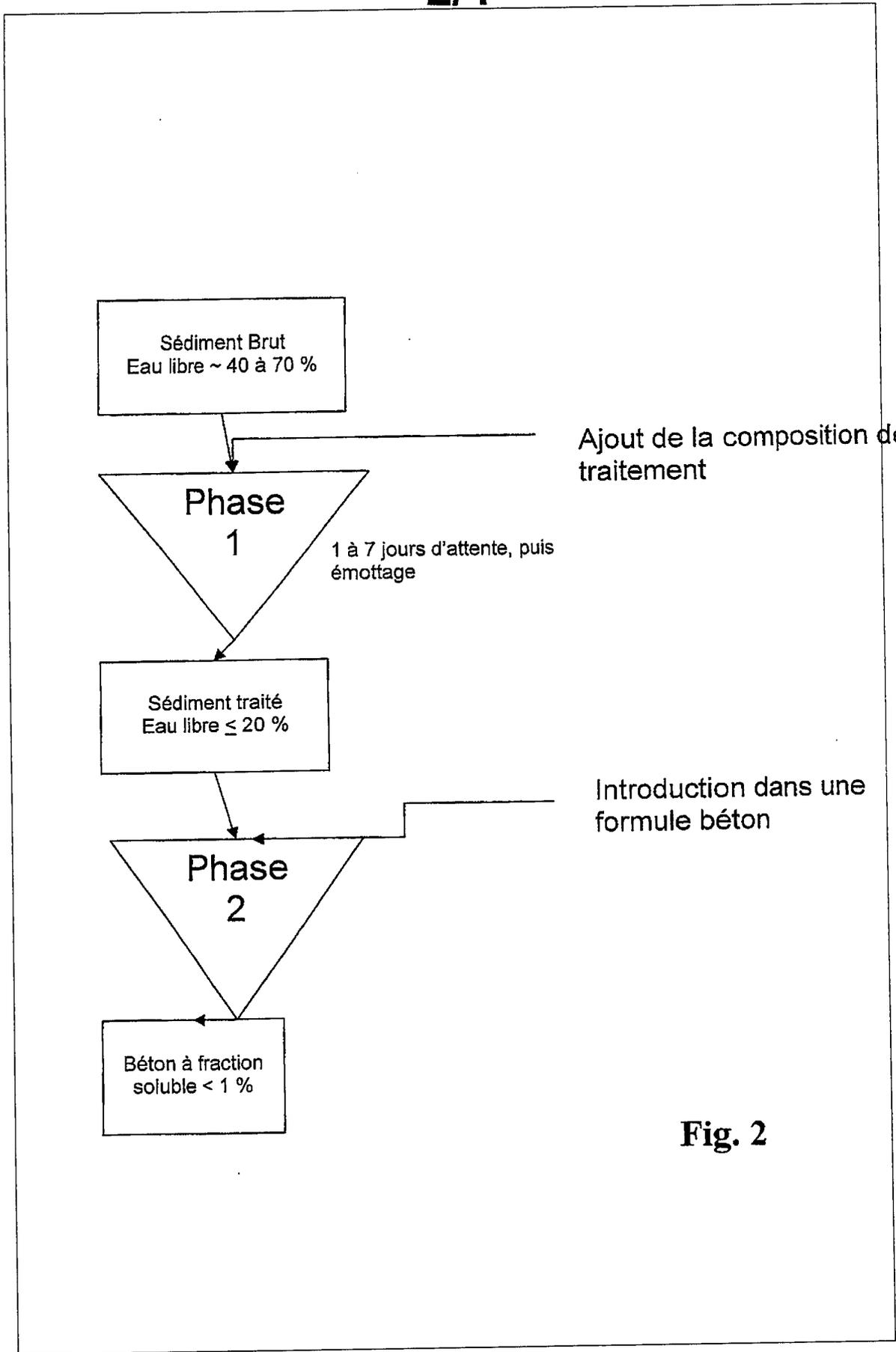


Fig. 2

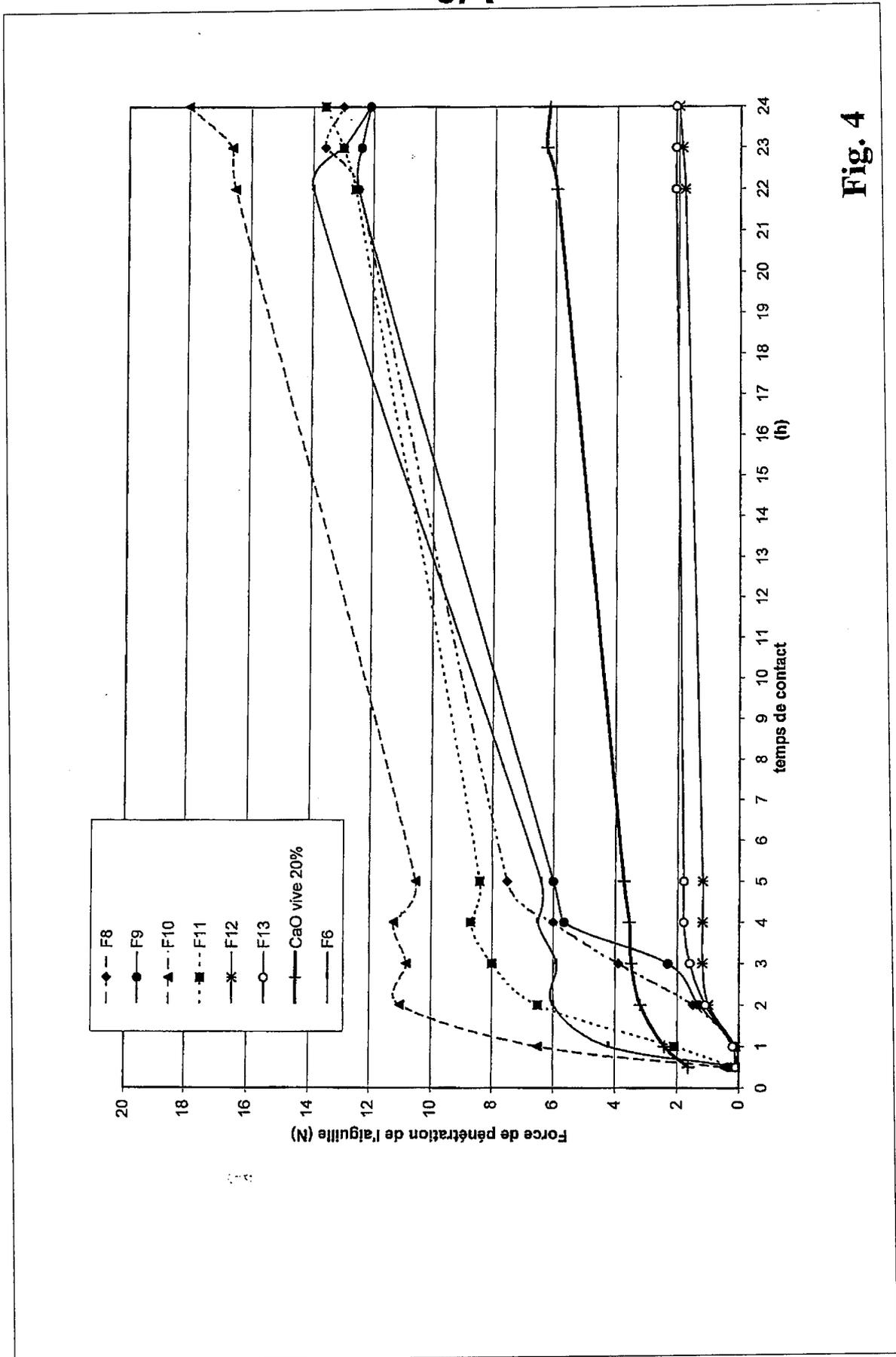


Fig. 4

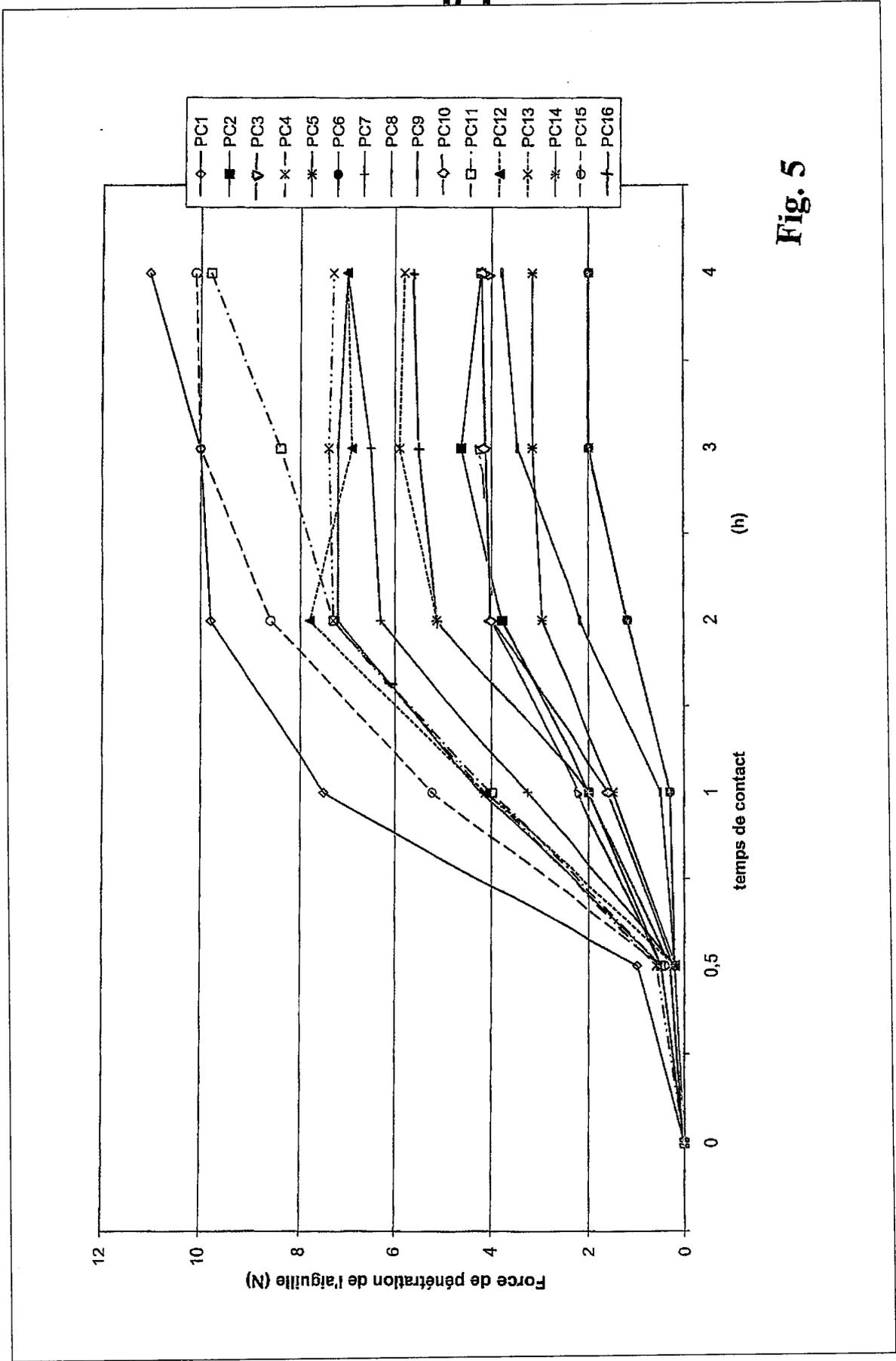


Fig. 5