



SPF Economie, PME, Classes
Moyennes & Energie
Office de la Propriété intellectuelle

(11) 1024612 B1

(47) Date de délivrance : 24/04/2018

(12) BREVET D'INVENTION BELGE

(47) Date de publication : 24/04/2018

(21) Numéro de demande : BE2015/5322

(22) Date de dépôt : 22/05/2015

(62) Divisé de la demande de base :

(62) Date de dépôt demande de base :

(51) Classification internationale : C04B 28/08, C04B 28/26, C04B 111/10, C04B 111/60

(30) Données de priorité :

05/12/2014 EP PCT/EP2014/076771

(73) Titulaire(s) :

ORBIX SOLUTIONS
6240, FARCIENNES
Belgique

(72) Inventeur(s) :

DESCAMPS Philippe
6533 BIERCEE
Belgique

BOUILLOT Frédérique
6110 MONTIGNY-LE-TILLEUL
Belgique

(54) Procédé de production d'une masse conservant une forme

(57) Procédé de production d'une masse conservant une forme et ayant une résistance à la compression, mesurée selon la méthode d'essai standard ASTM D 698-12, d'au moins 2 MPa, comprenant les étapes suivantes: Etape 1. mélanger une composition de liant (ci-après, composition (B)) comprenant au moins un agent de carbonatation qui est sélectionné dans le groupe consistant en carbonate de potassium, bicarbonate de potassium et composés d'hydroxyde de carbonate de magnésium hydraté de formule générale (I): $x\text{MgCO}_3.y\text{Mg}(\text{OH})_2.z\text{H}_2\text{O}$ dans laquelle x est un nombre dans la plage de 3,5 - 4,5, y est un nombre dans la plage de 0,5 - 1,5 et z est un nombre dans la plage de 3,5 - 5,5, avec au moins un matériau particulaire de scories d'acier formant ainsi un mélange (ci-après mélange M) et dans laquelle ledit matériau particulaire de scories d'acier contient des phases de silicate de calcium et au moins du chrome et est présent dans ledit mélange M dans une quantité d'au moins 50% en poids sec, par rapport au poids sec total du mélange M, et l'Etape 2. durcissement du mélange M, tel qu'obtenu à l'Etape 1., en présence d'eau, produisant ainsi la masse conservant une forme.

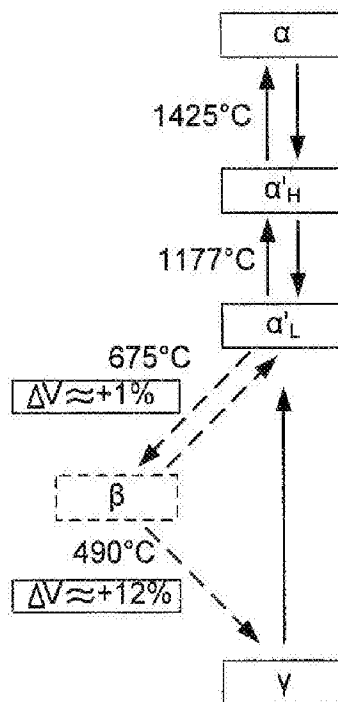


Fig. 1

BREVET D'INVENTION BELGE

SPF Economie, PME, Classes
Moyennes & Energie

Numéro de publication : 1024612
Numéro de dépôt : BE2015/5322

Office de la Propriété intellectuelle

Classification Internationale : C04B 28/08 C04B 28/26 C04B 111/10
C04B 111/60
Date de délivrance : 24/04/2018

Le Ministre de l'Economie,

Vu la Convention de Paris du 20 mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle ;

Vu la loi du 28 mars 1984 sur les brevets d'invention, l'article 22, pour les demandes de brevet introduites avant le 22 septembre 2014 ;

Vu le Titre Ier "Brevets d'invention" du Livre XI du Code de droit économique, l'article XI.24, pour les demandes de brevet introduites à partir du 22 septembre 2014 ;

Vu l'arrêté royal du 2 décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, l'article 28 ;

Vu la demande de brevet d'invention reçue par l'Office de la Propriété intellectuelle en date du 22/05/2015.

Considérant que pour les demandes de brevet tombant dans le champ d'application du Titre Ier, du Livre XI du Code de Droit économique (ci-après CDE), conformément à l'article XI. 19, §4, alinéa 2, du CDE, si la demande de brevet a fait l'objet d'un rapport de recherche mentionnant un défaut d'unité d'invention au sens du §1er de l'article XI.19 précité et dans le cas où le demandeur n'effectue ni une limitation de sa demande ni un dépôt d'une demande divisionnaire conformément aux résultats du rapport de recherche, le brevet délivré sera limité aux revendications pour lesquelles le rapport de recherche a été établi.

Arrête :

Article premier. - Il est délivré à

ORBIX SOLUTIONS, Rue du Dria 46, 6240 FARCIENNES Belgique;

représenté par

VAN REET Joseph , Holidaystraat 5, 1831, DIEGEM;

CAERS Raf , Holidaystraat 5, 1831, DIEGEM;

GEVERS PATENTS, Holidaystraat 5, 1831, DIEGEM;

un brevet d'invention belge d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles visées à l'article XI.48, §1 du Code de droit économique, pour : Procédé de production d'une masse conservant une forme.

INVENTEUR(S) :

DESCAMPS Philippe, Rue de la Ferme de la Folie 14, 6533, BIERCEE;

BOUILLOT Frédérique, Rue de la Montagne 297, 6110 , MONTIGNY-LE-TILLEUL;

PRIORITE(S) :

05/12/2014 EP PCT/EP2014/076771;

DIVISION :

divisé de la demande de base :

date de dépôt de la demande de base :

Article 2. – Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du (des) demandeur(s).

Bruxelles, le 24/04/2018,

Par délégation spéciale :

“PROCÉDÉ DE PRODUCTION D'UNE MASSE CONSERVANT UNE FORME”

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention concerne procédé respectueux de l'environnement pour produire une masse conservant une forme et ayant une résistance à la compression d'au moins 2 MPa, en particulier un matériau de fondation, comprenant l'utilisation d'un matériau particulière de scories d'acier. Ladite masse conservant une forme a un comportement de relargage
10 considérablement réduit des métaux lourds qui sont contenus dans le matériau particulière de scories d'acier.

ART ANTERIEUR DE L'INVENTION

15 Les matériaux de scories d'acier sont des sous-produits qui sont générés pendant la production d'acier.

 Les scories d'acier inoxydables provenant de la production d'acier inoxydable sont un groupe particulier de scories. Les scories d'acier inoxydables comprennent principalement de l'oxyde de calcium (CaO) et du dioxyde de silicium (SiO₂). Pour la production d'acier inoxydable, il est en outre fait usage de chrome
20 et souvent aussi de nickel et/ou de molybdène.

 Donc, les scories d'acier inoxydable contiennent des quantités considérables de métaux lourds, tels que notamment du chrome et souvent aussi du nickel et/ou du molybdène, qui sont problématiques en raison de leur comportement à la lixiviation. Selon certaines législations, le déversement de ces
25 scories d'acier inoxydables comme déchets doit être effectué dans des conditions contrôlées.

 Afin d'éviter les problèmes environnementaux et hygiéniques liés au déversement de ces scories d'acier inoxydable comme déchets, on a déjà tenté de mettre au point des procédés de traitement de ces scories d'acier inoxydable,
30 c'est-à-dire des procédés pour les convertir en matériaux qui ont une valeur économique et peuvent être utilisés dans plusieurs domaines technologiques tels que le génie routier, le génie des bâtiments, la construction et les travaux publics et la stabilisation des sols.

- 2 -

Par exemple, dans EP-B-0837043, EP-B-1055647 et dans EP-B-1146022, les problèmes de lixiviation de scories d'acier inoxydable peuvent être résolus en concassant les scories d'acier, en enlevant de celles-ci les précieuses particules d'acier inoxydable et en appliquant les différentes fractions des scories concassées restantes dans des applications limitées. De manière spécifique, les fractions plus grossières des scories d'acier inoxydable concassées peuvent être utilisées dans le béton ou l'asphalte.

L'article "The use of stainless steel slag in concrete", A. Kortbaoui, A. Tagnit-Hamou, and P. C. Aïtcin, Cement-Based Materials, p. 77-90, 1993, proposait un processus de production de mortier ou de béton comprenant l'étape de mélange d'au moins une fraction fine de particules de scories d'acier, contenant une quantité significative de silicate dicalcique- γ , avec au moins un agent liant hydraulique et avec de l'eau pour produire ledit mortier ou ledit béton. Cependant, la quantité utilisée était limitée par l'effet négatif de cette fraction fine sur l'ouvrabilité du mélange de ciment. Étant donné que la fraction fine de scories d'acier peut absorber de grandes quantités d'eau, l'utilisation des quantités normales d'eau dans le mélange aura pour résultat une pâte épaisse, presque solide. Cet impact négatif sur l'ouvrabilité du mélange de ciment le rendrait en particulier inadéquat pour une utilisation dans du béton auto-compactant, comme défini par les European Guidelines for Self-Compacting Concrete, publiées par la European Precast Concrete Organisation, la European Cement Association, la European Ready-mix Concrete Organisation, la European Federation of Concrete Admixture Associations and la European Federation of Specialist Construction Chemicals and Concrete Systems. L'ajout de davantage d'eau aura cependant un impact négatif sur la résistance du béton, étant donné qu'il se forme autour de chaque particule de scories d'acier un film d'eau qui laissera un vide dès que le béton durcit. Les tentatives pour compenser cela en ajoutant du plastifiant ou du ciment augmentera le coût.

Cela étant dit, en raison de sa teneur plus élevée en silicate dicalcique gamma (C2S- γ), la fraction très fine de ces scories d'acier concassées ayant une taille de particule de 0 - 0,5 mm a des propriétés d'absorption élevée d'eau et ne convient donc pas pour être utilisée comme charge / fin granulat dans la fabrication d'une masse conservant une forme telle que notamment le béton ou l'asphalte.

- 3 -

En pratique, ces fines sont en général séparées de la fraction de sable plus grossière (ayant une taille de particule supérieure à 0,5 mm) des scories d'acier inoxydable par une technique de séparation par voie humide.

Dans WO 2009/090219, ces fines sont agrégées en grains plus
5 grands de manière à former un matériau granulaire plus grossier. Ensuite, lesdits matériaux granulaires plus grossiers sont carbonatés à une pression relativement basse au moyen de dioxyde de carbone de manière à produire un matériau granulaire carbonaté. On peut obtenir par la combinaison de l'étape d'agrégation et l'étape de carbonatation un matériau ayant une absorption d'eau nettement
10 moindre et par conséquent une meilleure ouvrabilité quand il est mélangé avec du ciment et de l'eau. La carbonatation convertit les hydroxydes de calcium et/ou de magnésium en phases carbonate de calcium et de magnésium ayant des propriétés de liaison qui combrent les microfissures dans les particules fines de scories d'acier, ce qui réduit nettement leur demande d'eau et les lie ensemble
15 dans chaque grain, fournissant ainsi un matériau plus grossier et plus dur. Les matériaux granulaires carbonatés de WO 2009/090219 présentent l'avantage de pouvoir être fabriqués à l'avance et stockés afin de pouvoir être mélangés avec du ciment et de l'eau de manière conventionnelle. Cependant, il faut un équipement de granulation et de carbonatation et le processus de granulation et de
20 carbonatation prend également du temps et est par conséquent relativement onéreux. De plus, le processus de carbonatation ne peut pas être effectué sur chantier, afin de produire les couches de fondation, si bien que des compositions de liant sont toujours requises pour produire le produit final (béton).

Un autre procédé de carbonatation pour produire des matériaux de
25 construction de plus grande valeur en commençant avec des fines de scories d'acier inoxydable concassées qui ont une taille comprise entre 0 et 0,5 mm est divulgué dans WO-A-2009/133120. Dans ce procédé, les fines sont tout d'abord moulées à la presse à une pression de compactage relativement élevée entre 5 et 65 MPa et le comprimé obtenu est ensuite carbonaté à une température et une
30 pression relativement élevées. Il est possible, de cette façon, de produire des comprimés carbonatés plus grands ayant une résistance à la compression relativement élevée à la place de granulats. Par contrôle de la porosité et de la perméabilité intrinsèque des comprimés et par carbonatation pendant plusieurs heures (en particulier pendant 18 heures à une pression et une température

accrues), on a obtenu des résistances à la compression entre 26 et 66 MPa avec une fraction fine de scories d'acier inoxydable de 0 - 500 µm qui a été moulée à la presse à une pression de compactage de 182 kg/cm² (= 17,8 MPa). Un inconvénient de ce procédé de l'art antérieur consiste en ce qu'en dépit du fait que
5 des blocs relativement petits étaient carbonatés (62x62x32 mm et 120x55x46 mm), il fallait des pressions de gaz élevées, ce qui rend le processus très onéreux et ne pouvait pas se faire sur chantier afin de produire des couches de fondation rigides.

En d'autres termes, dans tous ces processus, on utilise pour le
10 processus de carbonatation du CO₂ gazeux qui ne peut pas être introduit dans des grands volumes tels que des couches de fondation ou qui est du moins difficile à introduire si bien, qu'en dépit du fait qu'une étape de formation et de carbonatation ait déjà été effectuée, un liant est toujours nécessaire pour produire le produit final.

EP 2 160 367 décrit l'utilisation de scories d'acier inoxydable,
15 spécifiquement comme charges dans des matériaux de construction, en particulier des compositions d'asphalte ou de mortier ou de béton hydraulique qui contiennent des agents liants hydrauliques ou bitumineux. La charge est produite en broyant finement une fraction plus grossière de scories d'acier concassées qui a de préférence une teneur en acier relativement élevée (par exemple obtenue par
20 un processus de séparation magnétique). Les fractions finement broyées obtenues, ayant par exemple une taille de particule inférieure à 63 µm, ont une teneur en silicate dicalcique gamma moindre que les fines décrites ci-dessus, étant donné qu'elles sont produites en débutant avec une fraction plus grossière des scories d'acier concassées si bien qu'elles absorbent nettement moins d'eau.
25 Cependant, ces charges ne sont utilisées qu'en petites quantités dans le béton et l'asphalte.

Par conséquent, il est encore nécessaire de fournir des procédés respectueux de l'environnement et économiquement pratiques dans lesquels de
30 grandes quantités de déchets, en particulier les fines fractions de scories d'acier contenant du chrome concassé et/ou des scories d'acier contenant du chrome broyé, peuvent être utilisées pour produire des matériaux ayant une valeur économique, en particulier des couches de fondation, et ce dans plusieurs domaines technologiques tels que le génie routier, le génie des bâtiments ainsi que la construction et les travaux publics et selon lesquels lesdits matériaux ont

considérablement réduit le relargage de métaux lourds et ont des résistances à la compression d'au moins 2 MPa. .

RESUME DE L'INVENTION

5 Le demandeur a constaté avec surprise qu'il est possible de fournir un procédé répondant aux besoins mentionnés ci-dessus.

Un but de la présente invention est donc un procédé de production d'une masse conservant une forme et ayant une résistance à la compression, mesurée selon la méthode d'essai standard ASTM D 698-12, d'au moins 2 MPa,
10 comprenant les étapes suivantes:

Étape 1. mélanger une composition de liant [ci-après, composition (B)] comprenant au moins un agent de carbonatation qui est sélectionné dans un groupe consistant en carbonate de potassium, bicarbonate de potassium et composé d'hydroxyde de carbonate
15 de magnésium hydraté de formule générale (I): $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ dans laquelle x est un nombre dans la plage de 3,5 - 4,5, y est un nombre dans la plage de 0,5 - 1,5 et z est un nombre dans la plage de 3,5 - 5,5, avec au moins un matériau particulaire de scories d'acier formant ainsi un mélange
20 [ci-après mélange M] et dans laquelle ledit matériau particulaire de scories d'acier contient des phases de silicate de calcium et au moins du chrome et est présent dans ledit mélange M dans une quantité d'au moins 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total du mélange M, et

25 Étape 2. durcissement du mélange M, tel qu'obtenu à l'étape 1., en présence d'eau; produisant ainsi la masse conservant une forme.

Un autre aspect de la présente invention concerne une masse conservant une forme préparée selon le procédé de l'invention.

Un autre aspect de la présente invention concerne l'utilisation
30 d'au moins un agent de carbonatation qui est sélectionné dans le groupe consistant en carbonate de potassium, bicarbonate de potassium et un composé d'hydroxyde de carbonate de magnésium hydraté de formule générale (I): $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ dans laquelle x est un nombre dans la plage de 3,5 - 4,5, y est un nombre dans la plage de 0,5 - 1,5 et z est un nombre dans la

plage de 3,5 - 5,5 pour la carbonatation d'un matériau particulaire de scories d'acier.

DESCRIPTION DETAILLÉE DE MODES DE RÉALISATION

5 ***Le matériau particulaire de scories d'acier***

Dans un mode de réalisation préféré du procédé selon la présente invention, le pourcentage en poids sec du matériau particulaire de scories d'acier présent dans le mélange M de l'Étape 1. est généralement égal à ou d'au moins 20 % en poids, de préférence égal à ou d'au moins 40 % en poids, mieux encore
10 égal à ou d'au moins 60 % en poids, même mieux encore égal à ou d'au moins 75 % en poids, et idéalement égal à ou d'au moins 80 % en poids, par rapport au poids sec total du mélange M de l'Étape 1.

Il est en outre entendu que le pourcentage en poids sec du matériau particulaire de scories d'acier présent dans le mélange M de l'Étape 1.
15 sera généralement égal à ou d'au plus 99 % en poids, mieux encore égal à ou d'au plus 95 % en poids, même mieux encore égal à ou d'au plus 90 % en poids, idéalement égal à ou d'au plus 88 % en poids, par rapport au poids total sec du mélange M de l'Étape 1.

On a obtenu de bons résultats quand le mélange M de l'Étape 1
20 comprenait le matériau particulaire de scories d'acier dans une quantité de 70 % en poids sec - 95 % en poids sec par rapport au poids sec total de l'Étape 1.

Dans le reste du texte, quand des pourcentages en poids sont donnés dans le présent fascicule, il s'agit de pourcentages en poids sec.

Comme précisé ci-dessus, à l'Étape 1. du procédé de la présente
25 invention, il est fait usage de matériaux particuliers de scories d'acier contenant des phases de silicate de calcium et au moins du chrome.

Le matériau particulaire de scories d'acier contenant des phases de silicate de calcium et au moins du chrome convenant pour être utilisé dans le procédé de l'invention peut comprendre notamment les fractions fines de scories
30 d'acier et de scories d'acier inoxydable refroidies relativement lentement, en particulier des scories d'acier inoxydable spécial produites pendant la production d'acier au chrome ou d'acier au chrome-nickel comme décrit notamment dans EP 2 160 367, EP 2 238 087 et WO 2009/090219, dont tout le contenu est incorporé dans le présent document par référence.

- 7 -

Aux fins de la présente invention, le terme "matériau particulaire de scories d'acier" est défini dans le présent document comme tout matériau de scories d'acier qui consiste en particules en vrac. Ces particules peuvent être de tailles différentes de sorte qu'au moins 50 % en volume du matériau particulaire de scories d'acier a une taille de particule inférieure à 1,0 mm, de préférence inférieure à 0,8 mm, mieux encore inférieure à 0,5 mm. D'autre part, au moins 50 % en volume du matériau particulaire de scories d'acier a de préférence une taille de particule supérieure à 1 μm , mieux encore supérieure à 5 μm et idéalement supérieure à 10 μm .

10 Un mode de réalisation particulier de l'invention sera à présent décrit à titre illustratif, mais non restrictif, en référence aux figures qui suivent:

La fig. 1 est un diagramme représentant les transitions de phases pendant le refroidissement du silicate dicalcique;

15 La fig. 2 est un organigramme représentant un processus pour séparer une fraction fine de scories d'acier inoxydable des fractions plus grossières à utiliser dans le procédé la présente invention.

On sait que lors du refroidissement lent de particules de scories d'acier inoxydable qui comprennent des cristaux de silicate dicalcique $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$ dans leurs deux états polymorphes β et γ , quand le silicate dicalcique cristallin refroidit, il passe par plusieurs formes polymorphes comme illustré sur la fig. 1:

20 α à structure cristalline hexagonale,
 α_H' à structure cristalline orthorhombique,
 α_L' à structure cristalline orthorhombique,
 β à structure cristalline monoclinique, et
25 γ à structure cristalline orthorhombique.

Avec du silicate dicalcique pur dans des conditions de laboratoire, la transition de silicate dicalcique- α_L' à silicate dicalcique- β surviendra à 675 °C, puis sera suivie par la transition de silicate dicalcique- β à silicate dicalcique- γ à 490 °C. Comme la transition de silicate dicalcique- β à silicate dicalcique- γ implique une augmentation de 12 % du volume due à leur structure cristalline différente, elle suscite des contraintes élevées et des microfissures dans les cristaux de silicate dicalcique de l'état polymorphe γ orthorhombique. Ces microfissures expliquent les propriétés défavorables d'absorption d'eau que l'on a constaté jusqu'à présent dans les scories contenant du silicate dicalcique- γ , étant

- 8 -

donné que l'eau est absorbée par capillarité dans celles-ci. L'augmentation de volume dans la transition de l'état polymorphe β à l'état polymorphe γ ne provoque pas seulement des microfissures mais même une fracture et une séparation des grains. Par conséquent, la fraction fine des scories sera riche en silicate dicalcique- γ comparativement mou de manière disproportionnée. En raison des microfissures mentionnées ci-dessus et de la capillarité γ associée, cette fraction fine des scories aura une capacité d'absorption d'eau de plus de 20 %. De plus, elle peut retenir cette eau pendant des périodes de temps plus longues.

5 Dans le processus de séparation, tel qu'illustré sur la fig. 2, des scories fondues sont extraites du four d'acier inoxydable 1 et amenées vers des fosses de refroidissement 3. Après refroidissement, les scories solidifiées seront extraites de ces fosses de refroidissement 3 et chargées dans une trémie 4. La trémie 4 comprend une grille pour stopper toutes les morceaux 6 de scories surdimensionnés, en particulier ceux supérieurs à 300 mm. Comme des morceaux 15 surdimensionnés pourraient endommager les broyeurs dans le processus ultérieur, ces morceaux surdimensionnés 6 sont enlevés pour un traitement particulier ultérieur, tel que concassage avec des marteaux et extraction des grands fragments de métal avant d'être chargés de nouveau dans la trémie 4.

20 Les particules de scories inférieures à 300 mm traversent la trémie 4 et tombent sur une première bande transporteuse. La première bande transporteuse les transporte alors à travers une première cabine 8 de séparation à la main du métal jusqu'à un premier concasseur 9 et un premier crible 10. Dans la cabine 8 de séparation à la main du métal, les opérateurs éliminent les grands morceaux de métal 11 des particules de scories sur la bande transporteuse. Après 25 que les particules de scories ont été concassées dans le premier concasseur 9, elles traversent le premier crible 10 qui les sépare en trois fractions: des particules supérieures à 35 mm, des particules entre 14 et 35 mm et des particules inférieures à 14 mm. La fraction de particules supérieures à 35 mm est emmenée par une deuxième bande transporteuse à travers une deuxième cabine 13 de 30 séparation à la main du métal et une première bande magnétique 14 de séparation de métal où d'autres morceaux de métal 15 et 16 sont enlevés. Les particules supérieures à 35 mm sont alors remises dans le premier concasseur 9. La fraction de particules entre 14 et 35 mm entre dans un deuxième concasseur 17 et un deuxième crible 18 où, après avoir être concassée à nouveau, elle est

- 9 -

séparée en deux fractions: une fraction de particules inférieures à 14 mm et une fraction de particules supérieures à 14 mm. La fraction de particules supérieures à 14 mm est emmenée par une troisième bande transporteuse à travers une deuxième bande magnétique 20 de séparation de métal où plus de métal 21 est enlevé, et est ramenée dans le deuxième concasseur 17.

La fraction de particules inférieures à 14 mm provenant du premier crible 10 et la fraction de particules inférieures à 14 mm provenant du deuxième crible 18 se regroupent et sont amenées ensemble dans le troisième crible 22 qui les sépare en une fraction 23 de particules inférieures à 4 mm et une fraction de particules entre 4 et 14 mm, cette fraction plus grossière convenant pour être utilisée, par exemple, dans des matériaux de construction.

Dans la fraction 23 de particules inférieures à 4 mm, une fraction fine 24 de particules inférieures à 0,5 mm est particulièrement riche en silicate dicalcique- γ , comme discuté ci-dessus.

Dans un mode de réalisation préféré du procédé de la présente invention, ladite fraction fine 24 de particules inférieures à 0,5 mm est notamment utilisée dans le procédé selon l'invention.

Si on le souhaite, les particules plus grandes peuvent aussi être finement broyées plus avant pour obtenir un matériau broyé ayant une distribution granulométrique qui présente une valeur D_{10} qui est inférieure à 100 μm , de préférence inférieure à 70 μm et mieux encore inférieure à 40 μm . Le broyage desdites fractions plus grossières du matériau de scories à une taille de particule plus petite permet de récupérer plus de précieux acier provenant du matériau de scories, en particulier d'acier inoxydable. De préférence, le matériau de scories d'acier qui est broyé est une fraction de scories d'acier qui contient une quantité relativement grande d'acier inoxydable.

Donc, le matériau particulaire de scories d'acier tel qu'utilisé à l'Étape 1. du procédé selon la présente invention peut avoir une teneur en silicate dicalcique- γ relativement élevée, en particulier au moins 3 % en poids, de préférence au moins 5 % en poids et mieux encore au moins 7 % en poids de silicate dicalcique- γ et peut donc être formé par les fines séparées du matériau particulaire de scories d'acier.

- 10 -

Le matériau particulaire de scories d'acier tel qu'utilisé à l'Étape 1. du procédé selon la présente invention a généralement une basicité relativement élevée.

5 Aux fins de la présente invention, le terme "basicité" est censé signifier le rapport entre la teneur en calcium, exprimée comme % en poids de CaO, telle que présente dans le matériau particulaire de scories d'acier et la teneur en silicium, exprimée comme % en poids de SiO₂, telle que présente dans le matériau particulaire de scories d'acier. La basicité est plus particulièrement généralement supérieure à 1,2, en particulier supérieure à 1,4 et souvent
10 supérieure à 1,6.

C'est en raison de cette basicité élevée que les silicates dicalciques, comme précisé ci-dessus, sont formés lors d'un refroidissement lent des scories d'acier, lequel est également responsable de la désintégration (partielle) des scories d'acier, c'est-à-dire de ce que l'on appelle l'effusement ou la
15 pulvérisation des scories d'acier.

Le matériau particulaire de scories d'acier tel qu'utilisé à l'Étape 1. du procédé selon la présente invention a généralement une teneur en calcium d'au moins 30 %, en particulier d'au moins 40 % en poids sec de CaO et une teneur en silicium d'au moins 15 %, en particulier d'au moins 20 % en poids sec de
20 SiO₂ (les teneurs en calcium et silicium sont basées sur les poids moléculaires respectifs de CaO et SiO₂ mais il est généralement entendu que le calcium et le silicium ne doivent pas être présents dans leur forme oxyde mais sont en particulier dans d'autres phases amorphes ou cristallines, en particulier en silicates.

25 Le matériau particulaire de scories d'acier tel qu'utilisé à l'Étape 1. du procédé selon la présente invention comprend de préférence plus de 50 % en poids sec, mieux encore plus de 60 % en poids sec et idéalement plus de 70 % en poids sec de phases cristallines, les phases restantes étant amorphes.

30 Le matériau particulaire de scories d'acier tel qu'utilisé à l'Étape 1. du procédé selon la présente invention a généralement un pH d'au moins 8,5, en particulier d'au moins 10, et même plus particulièrement d'au moins 11.

Le pH a été mesuré après immersion de la masse conservant une forme dans de l'eau déminéralisée pendant 24 heures dans un rapport liquide/volume de 10.

Le matériau particulaire de scories d'acier du procédé selon la présente invention contient en général des quantités substantielles de métaux lourds tels que le chrome, en particulier le chrome IV sous la forme CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et souvent aussi du molybdène sous forme anionique telle que MnO_4^{2-} , ce qui

5 constitue un gros problème environnemental et de santé publique.

Le molybdène (Mo) et le chrome (Cr) présents dans le matériau particulaire de scories d'acier peuvent être très mobiles et peuvent par conséquent être sujets à une prompte lixiviation à partir des scories. Par conséquent, les scories ne peuvent pas être évacuées dans des décharges ordinaires; elles

10 devraient être traitées comme déchets spéciaux, ce qui rend leur évacuation plus coûteuse.

Les inventeurs ont constaté avec surprise que le procédé selon l'invention est particulièrement efficace pour immobiliser Cr et Mo, s'ils sont présents dans le matériau particulaire de scories d'acier, dans la masse finale

15 conservant une forme, en particulier dans les matériaux de construction routière.

De manière avantageuse, le matériau particulaire de scories d'acier peut comprendre en particulier au moins 1000 ppm, plus particulièrement au moins 3000 ppm et même plus particulièrement au moins 5000 ppm de chrome.

De manière avantageuse, le matériau particulaire de scories d'acier

20 peut comprendre en particulier au moins 100 ppm, en particulier au moins 1000 ppm et plus particulièrement au moins 2500 ppm de molybdène.

Le matériau particulaire de scories d'acier de la présente invention peut comprendre du nickel (Ni). De manière typique, le matériau particulaire de scories d'acier peut comprendre au moins 300 ppm de nickel, en particulier au

25 moins 400 ppm de nickel et plus particulièrement au moins 500 ppm de nickel.

La composition (B)

Dans un mode de réalisation préféré du procédé selon la présente invention, le pourcentage en poids sec de la composition (B) présente dans le

30 mélange M de l'Étape 1. est généralement d'au moins 1 % en poids, de préférence d'au moins 5 % en poids, de préférence d'au moins 8 % en poids, mieux encore d'au moins 10 % en poids et même mieux encore d'au moins 12 % en poids, par rapport au poids sec total du mélange M de l'Étape 1.

- 12 -

Il est en outre entendu que le pourcentage en poids sec de la composition (B) présente dans le mélange M de l'Étape 1. est généralement d'au plus 45 % en poids, mieux encore d'au plus 35 % en poids, mieux encore d'au plus 30 % en poids, même mieux encore d'au plus 25 % en poids, par rapport au poids sec total du mélange M de l'Étape 1.

On a obtenu de bons résultats quand le mélange M de l'Étape 1 comprenait la composition (B) dans une quantité de 5 % en poids sec - 30 % en poids sec par rapport au poids sec total du mélange M de l'Étape 1.

Dans le reste du texte, l'expression "agent de carbonatation" est entendu, aux fins de l'invention, au pluriel et au singulier, c'est-à-dire que la composition (B) peut comprendre un ou plus d'un agent de carbonatation.

Dans un mode de réalisation du procédé selon la présente invention, la composition (B) mélangée avec le matériau particulaire de scories d'acier à l'Étape 1. consiste essentiellement en l'agent de carbonatation, comme précisé ci-dessus.

Aux fins de la présente invention, l'expression "consiste essentiellement en" est censée indiquer que tout ingrédient additionnel différent de l'agent de carbonatation, comme précisé ci-dessus, est présent dans une quantité d'au plus 1 % en poids, sur la base du poids total de l'agent de carbonatation dans la composition (B).

Dans un autre mode de réalisation de la présente invention, la composition (B) mélangée avec le matériau particulaire de scories d'acier à l'Étape 1. du procédé de la présente invention comprend un agent de carbonatation dans une quantité avantageusement supérieure à 1 % en poids, mieux encore supérieure à 5 % en poids, mieux encore supérieure à 10 % en poids, mieux encore supérieure à 15 % en poids, %; mieux encore supérieure à 20 % en poids, mieux encore supérieure à 25 % en poids, sur la base du poids total de la composition (B). Il est en outre entendu que le pourcentage en poids de l'agent de carbonatation dans la composition (B) sera généralement d'au plus 99 % en poids, de préférence d'au plus 95 % en poids, de préférence d'au plus 90 % en poids, mieux encore d'au plus 80 % en poids, mieux encore d'au plus 75 % en poids, sur la base du poids total de la composition (B).

On a obtenu de bons résultats quand le mélange M de l'Étape 1. comprenait l'agent de carbonatation dans une quantité d'au moins 1 % en poids

sec, de préférence d'au moins 2 % en poids sec, mieux encore d'au moins 3 % en poids sec, par rapport au poids sec total du mélange M de l'Étape 1.

Selon certains modes de réalisation préférés du procédé selon la présente invention, l'agent de carbonatation comprend un composé d'hydroxyde
5 de carbonate de magnésium hydraté de formule générale (I):
 $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ dans laquelle x est un nombre dans la plage de 3,5 - 4,5,
x est de préférence 4, y est un nombre dans la plage de 0,5 - 1,5, y est de
préférence 1 et z est un nombre dans la plage de 3,5 - 5,5, z est de préférence 4
ou 5.

10 Les composés d'hydroxyde de carbonate de magnésium hydraté
préférés sont choisis parmi l'hydromagnésite (c'est-à-dire $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
et la dypingite (c'est-à-dire $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Les composés d'hydroxyde de carbonate de magnésium hydraté
de formule générale (I) sont connus dans l'art. Ils peuvent être produits selon des
15 procédés connus dans l'art. En général, ils peuvent être produits par exposition de
composés de magnésium, par exemple MgO ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (ou leurs mélanges) à
 CO_2 dans diverses conditions.

Par exemple, EP 2 508 496 décrit l'utilisation de ces composés (I)
de carbonate de magnésium hydraté de formule (I) dans des liants qui sont basés
20 sur la formation d'hydrates de silicate de magnésium (MSH) et utilisés pour former
un béton, mortier ou plâtre et d'autres produits chimiques de construction. Ces
liants peuvent être utilisés pour remplacer les liants connus ciment Portland,
ciment fondu et similaire. Selon les enseignements de EP 2 508 496, la quantité
de calcium supplémentaire, par exemple $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et/ou CaO , doit être limitée,
25 parce que ces ions calcium forment de la calcite en présence d'hydromagnésite
(c'est-à-dire $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ce qui a pour résultat une diminution de
son efficacité.

Les inventeurs ont à présent constaté avec surprise que, en dépit
de la teneur élevée en CaO du matériau particulaire de scories d'acier, comme
30 précisé ci-dessus, les composés de carbonate de magnésium hydraté de formule
(I) peuvent agir comme agents de carbonatation très efficaces et réduire la
lixiviation de métaux lourds, en particulier du chrome et du molybdène dans la
masse finale conservant une forme.

- 14 -

WO 2009/156740 décrit également l'utilisation de ces composés de carbonate de magnésium hydraté de formule I avec ajout de magnésie comme composition de liant utilisée pour fabriquer des produits de construction.

5 Les inventeurs ont à présent constaté que, par comparaison avec le ciment Portland, ces compositions de liant améliorent le comportement de lixiviation de métaux lourds, en particulier du chrome et du molybdène, en dépit de fait qu'elles ont un pH nettement plus faible que le ciment Portland.

10 Des essais comparatifs dans lesquels diverses quantités de ciments différents (CEM I, CEM II et CEM IIIb) ont été mélangées avec des fines de scories d'acier inoxydable (0 - 0,5 mm) ont d'ailleurs été effectués. Au pH naturel de ces mélanges, c'est-à-dire à un pH d'environ 12,8, il a fallu de grandes quantités de ciment (rapports ciment-granulat de 0,5 ou même plus) pour garder la lixiviation du chrome en dessous de la limite de 0,10 mg/l et la lixiviation du molybdène en dessous de la limite de 0,15 mg/l. Les essais ont également révélé
15 que, quand on acidifie l'eau utilisée pour faire ces essais de lixiviation afin que le pH final approche pH 12, la lixiviation du chrome et du molybdène augmentait considérablement. Avec le procédé de la présente invention, au contraire, on a obtenu de faibles valeurs de lixiviation pour des valeurs de pH final plus basses.

20 Selon un autre mode de réalisation préféré du procédé selon la présente invention, l'agent de carbonatation comprend du carbonate de potassium et/ou du bicarbonate de potassium.

25 Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon la présente invention, l'agent de carbonatation à l'Étape 1. peut en outre comprendre un composé améliorant la carbonatation sélectionné dans le groupe consistant en oxyde de magnésium (MgO), oxyde de calcium (CaO), oxyde de calcium et de magnésium (c'est-à-dire de la dolomite calcinée) et des mélanges de ceux-ci, de préférence MgO.

30 Le rapport molaire dudit composé améliorant la carbonatation est avantageusement d'au moins 1,0, de préférence d'au moins 1,5, mieux encore d'au moins 3,0. Il est en outre entendu que le rapport molaire dudit composé améliorant la carbonatation à l'agent de carbonatation sera généralement d'au plus 10, de préférence d'au plus 8 et mieux encore d'au plus 6.

Dans un mode de réalisation avantageux de la présente invention, la composition (B) mélangée avec le matériau particulaire de scories

d'acier à l'Étape 1. du procédé de la présente invention comprend en outre une composition de liant formant un gel dans une quantité avantageusement supérieure à 1 % en poids, de préférence supérieure à 10 % en poids, mieux encore supérieure à 20 % en poids, mieux encore supérieure à 30 % en poids, sur la base du poids total de la composition (B). Il est en outre entendu que le pourcentage en poids de la composition de liant formant un gel dans la composition (B) sera généralement d'au plus 99 % en poids, de préférence d'au plus 95 % en poids, mieux encore d'au plus 80 % en poids, mieux encore d'au plus 70 % en poids, sur la base du poids total de la composition (B).

10 La composition de liant formant un gel comprend un composé de verre et ledit composé de verre contient plus de 50 % en poids sec de SiO_2 .

En variante, la composition de liant formant un gel consiste en le composé de verre.

Des exemples non limitatifs de composés de verre peuvent comprendre, sans y être limités, du verre silicaté industriel, tels que des verres creux (de bouteilles, de tasses, etc) ou du verre plat, différent des verres de silicate naturel (tels que pouzzolane, tuf, ponce) ou tout autre verre de silicate industriel (en particulier comme le laitier de haut fourneau, la fumée de silice, les cendres volantes de centrales thermiques) comme décrit notamment dans EP 1250397 B1, la totalité de son contenu étant incorporée dans le présent document par référence.

25 Dans un mode de réalisation avantageux du procédé selon la présente invention, le composé de verre comprend toutefois de la poudre de verre, en particulier de la poudre de verre sodocalcique. La poudre de verre comprend de préférence des particules de calcin broyé.

Le calcin est un produit de déchet comprenant du verre de silicate industriel et du verre plat et creux (récipient) qui ne peut pas être introduit dans un four pour être valorisé. La poudre de verre utilisée dans le procédé selon la présente invention comprend de préférence plus de 60 %, mieux encore plus de 30 65 % en poids sec de SiO_2 .

Dans un autre mode de réalisation avantageux du procédé selon la présente invention, le composé de verre est de la fumée de silice. La fumée de silice est un polymorphe amorphe de dioxyde de silicium. C'est une poudre

ultrafine contenant plus de 85 % en poids sec de SiO_2 . Comme elle ne contient pas ou presque pas de CaO , seul du gel de silice est formé en l'absence de CaO .

Dans un autre mode de réalisation avantageux du procédé selon la présente invention, le composé de verre est des cendres volantes, telle que les
5 cendres volantes de classe C et de classe F.

On sait que dans des conditions alcalines, ces composés de verre sont activés produisant ainsi un matériau de gel de silice qui fournit une résistance mécanique élevée à un produit fini. En raison de la nature alcaline du matériau
particulaire de scories d'acier de la présente invention, comme précisé ci-dessus,
10 la production dudit matériau de gel de silice peut aussi avoir lieu lors du mélange avec ledit matériau particulaire de scories d'acier formant ainsi un produit fini ayant une résistance mécanique élevée. Cependant, un tel produit fini souffre dramatiquement de la lixiviation de métaux lourds, en particulier du chrome et du molybdène.

Les inventeurs ont à présent constaté que l'utilisation combinée de
15 la capacité de liaison d'une composition de liant bon marché formant un gel avec l'agent de carbonatation, en particulier un composé d'hydroxyde de carbonate de magnésium hydraté de formule générale (I) fournit un procédé moins coûteux pour produire une masse finale conservant une forme et ayant toujours une résistance
20 mécanique appropriée et présentant une lixiviation fortement réduite des métaux lourds, en particulier du chrome et du molybdène.

Si on le souhaite, la composition de liant formant un gel, comme
précisé ci-dessus, est achevée en ajoutant au composé de verre au moins un réactif basique approprié pour activer le composé de verre avant qu'il soit mélangé
25 avec le matériau particulaire de scories d'acier à l'Étape 1. du procédé de la présente invention et/ou après qu'il a été mélangé avec le matériau particulaire de scories d'acier à l'Étape 1. du procédé de la présente invention. Ceci est particulièrement avantageux quand le matériau particulaire de scories d'acier a un pH réduit, par exemple exposé à l'action de l'air pendant un certain temps, c'est-à-
30 dire par carbonatation naturelle.

De manière avantageuse, le rapport pondéral à sec du composé de verre au réactif basique est supérieur à 3, de préférence supérieur à 4, mieux encore supérieur à 5.

Des exemples non limitatifs de réactif basique approprié peuvent comprendre, sans y être limités, de l'hydroxyde de sodium et/ou de potassium, de la chaux, du ciment, en particulier du ciment de haut fourneau.

5 Dans un autre mode de réalisation préféré du procédé selon la présente invention, la composition (B) mélangée avec le matériau particulaire de scories d'acier à l'Étape 1. consiste essentiellement en l'agent de carbonatation, comme précisé ci-dessus, et la composition de liant formant un gel, comme précisé ci-dessus.

10 Aux fins de la présente invention, l'expression "consiste essentiellement en" est censée indiquer que tout ingrédient additionnel différent de l'agent de carbonatation, comme précisé ci-dessus, et le composé de verre, comme précisé ci-dessus, est présent dans une quantité d'au plus 1 % en poids, sur la base du poids total de l'agent de carbonatation dans la composition (B).

15 Les inventeurs ont donc constaté que la présence de la composition de liant formant un gel permet d'obtenir une résistance mécanique appropriée et que l'agent de carbonatation permet de contrôler la lixiviation, au cours du temps, des métaux lourds contenus dans la masse conservant une forme. De plus, la combinaison de la composition de liant formant un gel avec l'agent de carbonatation permet de réduire la quantité de l'agent de carbonatation
20 dans le mélange sans affecter les propriétés finales de la masse conservant une forme en termes de résistance à la compression et de lixiviation.

Agent réducteur

25 Selon certains modes de réalisation, on peut ajouter, à l'Étape 1. du procédé selon la présente invention, un agent réducteur, en particulier un agent réducteur de chrome capable de transformer du chrome hexavalent en une forme chromique trivalente en donnant un ou plusieurs électrons.

30 Le déposant a constaté que l'addition d'agents réducteurs à l'Étape 1. du procédé de l'invention améliore encore la rétention de chrome dans la masse finale conservant une forme, c'est-à-dire le produit fini.

Ledit agent réducteur peut être ajouté à la composition (B), comme précisée ci-dessus, avant le mélange avec les matériaux particuliers de scories d'acier ou peut être ajouté aux matériaux particuliers de scories d'acier, comme

précisés ci-dessus, avant le mélange avec la composition (B) ou peut être ajouté au mélange M formé à l'Étape 1 avant durcissement dudit mélange M. Des exemples non limitatifs d'agents réducteurs appropriés peuvent notamment comprendre le sulfate ferreux (FeSO_4), en particulier le sulfate ferreux heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), le chlorure stanneux (SnCl_2), le sulfate stanneux (SnSO_4), l'oxyde stanneux (SnO), l'hydroxyde stanneux ($\text{Sn}(\text{OH})_2$), le sulfure de fer (FeS) et/ou le chlorure ferreux (FeCl_2), en particulier du chlorure ferreux tétrahydraté ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et des combinaisons de ceux-ci. Les agents réducteurs préférés sont $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, SnSO_4 , SnCl_2 , SnO , $\text{Sn}(\text{OH})_2$ et des combinaisons de ceux-ci.

Le pourcentage en poids sec de l'agent réducteur dans le mélange M est généralement d'au moins 0,01 % en poids, de préférence d'au moins 0,03 % en poids, mieux encore d'au moins 0,25 % en poids, même mieux encore d'au moins 0,50 % en poids, mieux encore d'au moins 1,00 % en poids, sur la base du poids sec total du matériau particulaire de scories d'acier.

Il est en outre entendu que le pourcentage en poids sec de l'agent réducteur dans le mélange M sera généralement d'au plus 8,0 % en poids, mieux encore d'au plus 6,0 % en poids, mieux encore d'au plus 5,0 % en poids, sur la base du poids sec total du matériau particulaire de scories d'acier.

On a obtenu de bons résultats quand le mélange M comprenait l'agent réducteur dans une quantité de 0,03 % en poids - 5,00 % en poids, sur la base du poids sec total du matériau particulaire de scories d'acier.

25

Autres ingrédients

Selon certains modes de réalisation, d'autres ingrédients peuvent être ajoutés à l'Étape 1. du procédé selon la présente invention pour améliorer davantage les propriétés finales de la masse conservant une forme en fonction de l'utilisation finale souhaitée.

Lesdits autres ingrédients peuvent être ajoutés à la composition (B), comme précisée ci-dessus, avant le mélange avec le matériau particulaire de scories d'acier ou peuvent être ajoutés au matériau particulaire de scories d'acier, comme précisé ci-dessus, avant le mélange avec la composition (B) ou peuvent

être ajoutés au mélange M formé à l'Étape 1. avant durcissement dudit mélange M à l'Étape 2.. Les autres ingrédients appropriés peuvent notamment comprendre, sans y être limités, (i) des granulats fin et/ou grossier ayant une taille de particule supérieure à la taille de particule du matériau particulaire de scories d'acier tels que notamment du sable, du gravier naturel, des cailloux et similaire; (ii) une charge inerte.

Le pourcentage en poids sec des autres ingrédients dans le mélange M est généralement égal à ou d'au moins 0,01 % en poids, de préférence égal à ou d'au moins 0,03 % en poids, mieux encore égal à ou d'au moins 0,25 % en poids, même mieux encore égal à ou d'au moins 0,50 % en poids, idéalement égal à ou d'au moins 1,00 % en poids, sur la base du poids sec total du mélange M.

Il est en outre entendu que le pourcentage en poids sec des autres ingrédients dans le mélange M sera généralement égal à ou d'au plus 79 % en poids, de préférence égal à ou d'au plus 50 % en poids, mieux encore égal à ou d'au plus 30,0 % en poids, idéalement égal à ou d'au plus 10 % en poids, sur la base du poids sec total du mélange M.

À l'étape 1. du procédé selon la présente invention, le matériau particulaire de scories d'acier, comme précisé ci-dessus, l'agent de carbonatation, comme précisé ci-dessus, éventuellement la composition de liant formant un gel, comme précisée ci-dessus, éventuellement l'agent réducteur, comme précisé ci-dessus, et éventuellement d'autres ingrédients sont mélangés de manière à obtenir un mélange M homogène selon la pratique connue dans l'art.

Avant l'Étape 2., on préfère compacter le mélange (M) au moyen d'un compacteur, en particulier au moyen d'un rouleau compacteur (c'est-à-dire de ce que l'on appelle un rouleau compresseur). Le mélange (M) est tout d'abord répandu en une couche et cette couche est alors compactée avant qu'elle ait durci.

À l'étape 2. du procédé de la présente invention, le durcissement du mélange (M), tel qu'obtenu à l'Étape 1., a lieu en présence d'eau et la quantité d'eau par rapport au poids sec total du mélange M est avantageusement égale à ou d'au moins 5 % en poids, de préférence égale à ou d'au moins 10 % en poids, mieux encore égale à ou d'au moins 15 % en poids. %.

- 20 -

Quand le matériau particulaire de scories d'acier tel qu'utilisé dans le procédé selon l'invention est trop sec, alors de l'eau supplémentaire peut être ajoutée aux matériaux particuliers de scories d'acier, comme précisés ci-dessus, ou peut être ajoutée à la composition (B), comme précisée ci-dessus, avant qu'elle soit mélangée avec les matériaux particuliers de scories d'acier ou peut être ajoutée au mélange M.

En variante, quand le matériau particulaire de scories d'acier tel qu'utilisé dans le procédé selon l'invention a une teneur trop élevée en eau, alors le matériau particulaire de scories d'acier peut être séché selon des procédés connus dans l'art.

La masse conservant une forme

Comme mentionné, un autre aspect de la présente invention concerne une masse conservant une forme préparée selon le procédé de l'invention, comme décrit en détail ci-dessus.

La masse conservant une forme selon l'invention a avantageusement une résistance à la compression supérieure à 2 MPa, une résistance à la compression supérieure à 3 MPa étant préférée et une résistance à la compression supérieure à 4 MPa étant particulièrement préférée, une résistance à la compression étant mesurée selon la méthode d'essai standard ASTM D 698-12. Elle a, de manière avantageuse, une résistance à la compression se situant dans la plage entre 2 MPa et 50 MPa.

La masse conservant une forme selon l'invention présente avantageusement une lixiviation de Cr et/ou Ni de moins de 0,5 mg/L, de préférence de moins de 0,30 mg/L, mieux encore de moins de 0,20 mg/L, même mieux encore de moins de 0,10 mg/L, l'essai de lixiviation de la masse conservant une forme étant mesuré selon DIN 38414-S4/EN 12457-4.

La masse conservant une forme selon l'invention présente avantageusement une lixiviation de Mo de moins de 1,0 mg/L, de préférence de moins de 0,50 mg/L, mieux encore de moins de 0,20 mg/L, même mieux encore de moins de 0,10 mg/L, l'essai de lixiviation de la masse conservant une forme étant mesuré selon DIN 38414-S4/EN 12457-4.

Une utilisation préférée d'une masse conservant une forme selon l'invention est en tant que matériau de construction, en particulier matériau de

- 21 -

construction routière tel que fondation et sous-fondation en fonction de la résistance à la compression obtenue.

Les inventeurs ont constaté avec surprise que la masse conservant une forme de l'invention comprend de la calcite (CaCO_3).

5 Sans être lié à cette théorie, la formation de calcite pourrait être le résultat de la réaction des phases amorphes du matériau particulaire de scories d'acier avec l'agent de carbonatation de la présente invention. De plus, outre cette production de calcite, ils ont observé avec surprise que de multiples phases cristallines sont également produites, y compris en particulier les phases néo-
10 formées magnésiochromite et hydrates de carbonate de magnésium et de chrome. La présence de ces phases cristallines pourrait permettre de fixer certains métaux lourds, en particulier le chrome, mieux encore le chrome et/ou le nickel, dans la structure de celles-ci. De cette façon, la lixiviation de la masse conservant une forme peut être suffisamment contrôlée au cours du temps, étant donné que
15 les métaux lourds sont fixés dans les structures cristallines.

RESULTATS D'ESSAIS EXPERIMENTAUX

L'invention sera à présente décrite de manière plus détaillée en référence aux exemples suivants dont le but est purement illustratif et n'est pas
20 destiné à limiter la portée de l'invention.

Procédure générale pour produire une masse conservant une forme

Une masse conservant une forme a été produite en mélangeant le matériau particulaire de scories d'acier (c'est-à-dire des fines de scories d'acier
25 inoxydable (0 - 0,5 mm)) avec un agent de carbonatation, éventuellement un agent réducteur, éventuellement une composition de liant formant un gel, éventuellement d'autres ingrédients et de l'eau. Les quantités des différents ingrédients sont résumées dans les tableaux 1 à 3. Des spécimens ont été réalisés à partir de ce mélange en le compactant dans un moule ayant un
30 diamètre intérieur de 54,8 mm et une hauteur de 50 mm, à une pression de 10 MPa.

L'addition d'eau permet d'atteindre le rapport eau/solide requis et d'obtenir un mélange homogène.

- 22 -

Les valeurs Proctor des différents mélanges ont été déterminées, c'est-à-dire la teneur en eau à laquelle la masse volumique sèche maximale est obtenue dans un essai Proctor. Les teneurs en humidité qui étaient proches de cette valeur Proctor ont été utilisées dans tous les essais expérimentaux, comme résumé dans les tableaux 1 - 3.

La résistance à la compression de toutes les pastilles de tous les exemples comparatifs C1, C2, C23 et C24 et des exemples 2 -22, 25 et 26 a été mesurée après 21 jours avec une presse hydraulique Controlab de type E0160S et selon la méthode d'essai standard ASTM D 698-12.

Tous les essais d'analyse de lixiviat de la masse conservant une forme de tous les exemples comparatifs C1, C2, C23 et C24 et des exemples 2 - 22, 25 et 26 ont été mesurés selon la norme DIN 38418-S4

Tous les résultats expérimentaux sont résumés dans les tableaux 1, 2 et 3.

15

Tableau 1:

| EXEMPLE NUMERO | C1 | C2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|---|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Mélange M | % en poids sec total du mélange M total | | | | | | | | | | | | | | | |
| Scories (0 - 0,5 mm) | 100 | 85 | 88,3 | 88,3 | 88,3 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| Composition (B) | 0 | 15 | 11,7 | 11,7 | 11,7 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Agent réducteur | % de scories (0/0,5 mm) | | | | | | | | | | | | | | | |
| FeSO ₄ .7H ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 1 | 5 | 0 | 1 | 0,25 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,5 |
| Composition (B) | Rapport molaire | | | | | | | | | | | | | | | |
| (MgO) ou (CaO) / 4MgCO ₃ .Mg(OH) ₂ .5H ₂ O | 0 | 0 | 0 | 3,43 | 3,43 | 3,43 | 3,43 | 3,43 | 3,43 | 3,43 | 3,43 | 3,43 | 3,43 | 3,43 | 3,43 | 3,43 |
| % en poids total de la composition (B) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MgO+4MgCO ₃ .Mg(OH) ₂ .5H ₂ O | 0 | 0 | 14,5 | 14,5 | 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 33,3 | 33,3 | 33,3 | 33,3 | 33,3 | 33,3 | 33,3 |
| CaO+4MgCO ₃ .Mg(OH) ₂ .5H ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 14,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Composition de liant formant un gel | 0 | 100 | 85,5 | 85,5 | 85,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 66,7 | 66,7 | 66,7 | 66,7 | 66,7 | 66,7 | 66,7 |
| Composition de liant formant un gel | % en poids total du liant de verre | | | | | | | | | | | | | | | |
| Calcin | 0 | 85 | 95 | 95 | 95 | 0 | 0 | 0 | 0 | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 |
| NaOH | 0 | 15 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ca(OH) ₂ | 0 | 0 | 5 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Ciment CEM I | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ciment CEM III A | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| Humidité | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Rapport réel eau/solide | 12,1 | 16,2 | 20,6 | 20,8 | 21,9 | 18,1 | 17,8 | 18,7 | 19,9 | 18,0 | ? | 18,0 | 18,0 | 18,0 | 18,0 | 18,0 |
| Résistance à la compression de la masse | MPa | | | | | | | | | | | | | | | |
| σ _c (21 jours) | 2,0 | 9,8 | 4,7 | 4,5 | 4,1 | 7,6 | 7,4 | 7,3 | 8,3 | 7,2 | 2,3 | 3,2 | 5,2 | 4,9 | 4,9 | 5,7 |
| Teneur en lixiviat (mg/L) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cr | 0,67 | 2,80 | 0,17 | 0,18 | 0,16 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | <0,1 | 0,34 | <0,1 | 0,23 | 0,26 | 0,30 | <0,1 | <0,1 |
| Mo | 0,51 | 1,40 | 0,25 | 0,27 | 0,25 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Ni | 0,3 | - | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,3 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| pH mélange M | - | - | 11,5 | 11,7 | 11,6 | 11,3 | 11,6 | 11,2 | 11,1 | 11,1 | 11,4 | 10,9 | 10,9 | 11,0 | 10,9 | 10,7 |
| pH masse finale | - | 12,8 | 12,5 | 12,5 | 12,7 | 11,8 | 11,6 | 11,9 | 11,7 | 12,1 | 12,1 | 12,0 | 12,5 | 12,6 | 12,1 | 11,9 |

Tableau 2:

| Exemple numéro | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 |
|---|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mélange M | % en poids sec total du mélange M total | | | | | |
| Scories (0 - 0,5 mm) | 85 | 85 | 85 | 86 | 86 | 87,5 |
| Composition (B) | 15 | 15 | 15 | 14 | 14 | 12,5 |
| Agent réducteur | % scories (0 - 0,5 mm) | | | | | |
| FeSO ₄ .7H ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0,25 | 0 | 0 |
| SnSO ₄ | 0,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,05 |
| SnCl ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,05 | 0 |
| Sn(OH) ₂ | 0 | 0,25 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| SnO | 0 | 0 | 0,25 | 0 | 0 | 0 |
| Composition (B) | Rapport molaire | | | | | |
| (MgO) / 4MgCO ₃ .Mg(OH) ₂ .5H ₂ O | 3,43 | 3,43 | 3,43 | 3,43 | 3,43 | 3,43 |
| | % en poids total de la composition (B) | | | | | |
| MgO+4MgCO ₃ .Mg(OH) ₂ .5H ₂ O | 33,3 | 33,3 | 33,3 | 28,6 | 28,6 | 20,0 |
| Composition de liant formant un gel | 66,7 | 66,7 | 66,7 | 71,4 | 71,4 | 80,0 |
| Composition de liant formant un gel | % en poids total du liant de verre | | | | | |
| Calcin | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 |
| NaOH | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ca(OH) ₂ | 5 | 5 | 5 | 0 | 5 | 0 |
| Ciment CEM I | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ciment CEM III A | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 5 |
| Humidité | % | | | | | |
| Rapport réel eau/solide | 18,0 | 18,0 | 18,0 | 17,0 | 17,0 | 17,0 |
| Résistance à la compression de la masse | MPa | | | | | |
| σc (21 jours) | 5,9 | 3,6 | 3,0 | 4,0 | 3,7 | 3,3 |
| Teneur en lixiviat (mg/L) | | | | | | |
| Cr | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | 0,17 | 0,17 | < 0,1 |
| Mo | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | 0,13 | 0,21 | 0,24 |
| Ni | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| pH mélange M | 10,7 | 10,8 | 10,8 | 11,2 | 11,3 | 11,7 |
| pH masse finale | 12,0 | 12,0 | 12,1 | 12,3 | 12,0 | 12,3 |

Tableau 3:

| Exemple numéro | C23 | C24 | 25 | 26 |
|--|--|-------|-------|-------|
| Mélange M | % en poids sec total du mélange M total | | | |
| Scories (0 - 0,5 mm) | 85 | 85 | 85 | 85 |
| Composition (B) | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Agent réducteur | % scories (0 - 0,5 mm) | | | |
| FeSO ₄ .7H ₂ O | 0 | 5 | 5 | 1 |
| Composition (B) | % en poids total de la composition (B) | | | |
| MgO + K ₂ CO ₃ ^a | 0 | 0 | 100 | 0 |
| MgO + NaHCO ₃ ^a | 33,3 | 100 | 0 | 0 |
| MgO + 4MgCO ₃ .Mg(OH) ₂ .5H ₂ O ^a | | 0 | 0 | 100 |
| Charge pierre à chaux | 0 | 0 | 0 | 4,5 |
| Composition de liant formant un gel | 66,7 | 0 | 0 | 0 |
| Composition de liant formant un gel | % en poids total du liant de verre | | | |
| Calcin | 85 | 0 | 0 | 0 |
| NaOH | 15 | 0 | 0 | 0 |
| Ca(OH) ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ciment CEM I | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ciment CEM III A | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Humidité | % | | | |
| Rapport réel Eau/solide | 16,2 | 18,0 | 16,1 | 18,0 |
| Résistance à la compression de la masse | MPa | | | |
| σ _c (21 jours) | 8,3 | 1,1 | 5,3 | 6,0 |
| Teneur en lixiviat (mg/L) | | | | |
| Cr | 2,7 | 0,1 | 0,1 | < 0,1 |
| Mo | 1,4 | 0,7 | 1,0 | < 0,1 |
| Ni | - | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| pH mélange M | - | 12,1 | 11,7 | 10,8 |
| pH masse finale | 12,9 | 12,3 | 12,4 | 12,2 |

^aLe rapport molaire de MgO à K₂CO₃, NaHCO₃ ou 4MgCO₃.Mg(OH)₂.5H₂O est de 3,43

Expérience 27

- Une analyse minéralogique a été effectuée par XRD (diffraction des rayons X) pour la masse conservant une forme de l'exemple 9 et pour les scories d'acier inoxydable particulières (c'est-à-dire scories (0/0,5 mm)) utilisées pour la production de ladite masse conservant une forme. Les résultats sont résumés dans le tableau 4.
- 10 **Tableau 4:** analyse minéralogique semi-quantitative de scories (0/0,5) avant mélange et de la masse conservant une forme de l'exemple 9.

| Composés | Formule chimique | Scories (0/0,5 mm) (%) | Ex. 9 (%) |
|--|---|---------------------------------|--------------|
| Amorphe | / | 25 | 10 |
| Akermanite-Gehlénite | $\text{Ca}_2(\text{Al}_{.25}\text{Mg}_{.75})(\text{Al}_{.25}\text{Si}_{.75}\text{O}_7)$ | 5 | / |
| Brédigite | $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ | 14 | 14 |
| Brownmillérite | $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})_2\text{O}_5$ | <5 | / |
| Brucite | $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | / | <5 |
| Calcio-olivine | CaSiO_4 | 10 | 11 |
| Calcite | CaCO_3 | <5 | 17 |
| Sulfate de calcium et aluminium hydraté | $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{SO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ | / | <5 |
| Cuspidine | $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ | 11 | / |
| Enstatite | MgSiO_3 | / | 6 |
| Enstatite ferrifère | $\text{Fe}_{.155}\text{Mg}_{.845}\text{SiO}_3$ | / | / |
| Ferrinatrite | $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ | / | / |
| Gypse | $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | <5 | <5 |
| Magnésiochromite | $\text{Fe}_{.13}\text{Mg}_{.87}\text{Cr}_2\text{O}_4$ | / | <5 |
| Magnésiochromite ferrifère | $(\text{Mg}_{.8}\text{Fe}_{.2})\text{Cr}_2\text{O}_4$ | <5 | / |
| Carbonate de magnésium et chrome hydraté | $\text{MgCr}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ | / | <5 |
| Manganilvaite | $(\text{Ca}_{.98}\text{Mn}_{.02})\text{Fe}_2(\text{Mn}_{.72}\text{Fe}_{.28}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH}))$ | / | <5 |
| Mayenite | $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ | <5 | / |
| Melilite | $\text{Ca}_2\text{Mg}_{.75}\text{Al}_{.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ | / | 5 |
| Merwinite | $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ | 17 | 13 |
| Periclase | MgO | <5 | <5 |
| Quartz | SiO_2 | <5 | <5 |
| Rutile | TiO_2 | <5 | / |
| Silicate d'aluminate de | $\text{Na}_{1.04}\text{Al}_2\text{Si}_{48}\text{O}_{99.52}$ | / | / |

- 27 -

| | | | |
|--------------|--------------------|----|---|
| sodium | | | |
| Wollastonite | CaSiO ₃ | <5 | / |

Comme on peut le voir dans le Tableau 4, l'invention a constaté que le chrome est situé dans des structures stable telles que magnésiochromite, carbonate de magnésium et chrome hydraté lors de la carbonatation avec l'agent

5 de carbonatation de la présente invention empêchant ainsi effectivement la lixiviation du chrome. De plus, la teneur en calcite augmente passant d'une quantité de moins de 5 % à une quantité de 17 %, tandis que la quantité de phases amorphes diminue de 25 à 10 % fournissant ainsi de bonnes propriétés

10 mécaniques.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'une masse conservant une forme et ayant une résistance à la compression, mesurée selon la méthode d'essai standard ASTM D 698-12, d'au moins 2 MPa, comprenant les étapes suivantes:

5
10
15
Étape 1. mélanger une composition de liant [ci-après, composition (B)] comprenant au moins un agent de carbonatation qui est sélectionné dans le groupe consistant en carbonate de potassium, bicarbonate de potassium et composé d'hydroxyde de carbonate de magnésium hydraté de formule générale (I):
 $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ dans laquelle x est un nombre dans la plage de 3,5 - 4,5, y est un nombre dans la plage de 0,5 - 1,5 et z est un nombre dans la plage de 3,5 - 5,5, avec au moins un matériau particulaire de scories d'acier formant ainsi un mélange [ci-après mélange M] et dans laquelle ledit matériau particulaire de scories d'acier contient des phases de silicate de calcium et au moins du chrome et est présent dans ledit mélange M dans une quantité d'au moins 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total du mélange M, et

20
Étape 2. durcissement du mélange M, tel qu'obtenu à l'étape 1., en présence d'eau, produisant ainsi la masse conservant une forme.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau particulaire de scories d'acier est présent dans une quantité de 70 - 95 % en poids sec sur la base du poids sec total du mélange M.

25
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce qu'au moins 50 % en volume du matériau particulaire de scories d'acier a une taille de particule inférieure à 1,0 mm.

30
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le matériau particulaire de scories d'acier comprend du silicate dicalcique- γ dans une quantité d'au moins 3 % en poids par rapport au poids sec total du matériau particulaire de scories d'acier.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le matériau particulaire de scories d'acier a une teneur en

calcium, exprimée comme % de CaO, d'au moins 30 % en poids sec et une teneur en silicium, exprimée comme % de SiO₂, d'au moins 15 % en poids sec.

5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le matériau particulaire de scories d'acier a un pH d'au moins 8,5.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le matériau particulaire de scories d'acier a une teneur en chrome d'au moins 1000 ppm, plus particulièrement d'au moins 3000 ppm, même plus particulièrement d'au moins 5000 ppm.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le matériau particulaire de scories d'acier a une teneur en molybdène d'au moins 100 ppm, en particulier d'au moins 1000 ppm, et plus particulièrement d'au moins 2500 ppm.

15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le matériau particulaire de scories d'acier a une teneur en nickel d'au moins 300 ppm, en particulier d'au moins 400 ppm, et plus particulièrement d'au moins 500 ppm.

20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la composition (B) est présente dans le mélange M dans une quantité d'au moins 1 % en poids, de préférence d'au moins 5 % en poids, mieux encore d'au moins 10 % en poids et la composition (B) est de préférence présente dans le mélange M dans une quantité d'au plus 45 % en poids, mieux encore d'au plus 35 % en poids, sur la base du poids sec total du mélange M.

25 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la composition (B) consiste essentiellement en l'agent de carbonatation ou comprend l'agent de carbonatation dans une quantité supérieure à 1 % en poids, de préférence supérieure à 5 % en poids, mieux encore supérieure à 10 % en poids, sur la base du poids total de la composition (B).

30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'agent de carbonatation comprend au moins un composé d'hydroxyde de carbonate de magnésium hydraté de formule générale (I): $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ dans laquelle x est 4, y est 1 et z est 4 ou 5.

- 30 -

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'agent de carbonatation comprend du carbonate de potassium et/ou du bicarbonate de potassium.

5 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 13, caractérisé en ce que l'agent de carbonatation comprend en outre un composé améliorant la carbonatation sélectionné dans le groupe consistant en oxyde de magnésium (MgO), oxyde de calcium (CaO), oxyde de calcium et de magnésium (c'est-à-dire dolomite calcinée) et des mélanges de ceux-ci, de préférence MgO.

10 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le rapport molaire dudit composé améliorant la carbonatation à l'agent de carbonatation est avantageusement d'au moins 1,0, de préférence d'au moins 1,5, mieux encore d'au moins 3,0.

15 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la composition (B) comprend en outre une composition de liant formant un gel dans une quantité supérieure à 1 % en poids, de préférence supérieure à 10 % en poids, mieux encore supérieure à 20 % en poids et la composition (B) comprend de préférence ladite composition de liant formant un gel dans une quantité d'au plus 99 % en poids, de préférence d'au plus 95 % en poids, mieux encore d'au plus 80 % en poids, sur la base du poids total de la
20 composition (B).

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la composition de liant formant un gel comprend un composé de verre qui contient plus de 50 % en poids sec de SiO₂.

25 18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que composé de verre comprend de la poudre de verre, en particulier une poudre de verre sodocalcique.

30 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'un agent réducteur capable de transformer le chrome hexavalent en une forme chromique trivalente en donnant un ou plusieurs électrons est ajouté à l'Étape 1. et ledit agent réducteur est de préférence sélectionné dans le groupe consistant en sulfate ferreux (FeSO₄), en particulier sulfate ferreux heptahydraté (FeSO₄.7H₂O), chlorure stanneux (SnCl₂), sulfate stanneux (SnSO₄), oxyde stanneux, (SnO), hydroxyde stanneux (Sn(OH)₂), sulfate

- 31 -

de manganèse stanneux, sulfure de fer (FeS) et/ou chlorure ferreux (FeCl₂), en particulier chlorure ferreux tétrahydraté (FeCl₂.4H₂O) et des combinaisons de ceux-ci.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'avant l'Étape 2., le mélange (M) est compacté au moyen d'un compacteur, en particulier au moyen d'un compacteur à rouleau.

21. Masse conservant une forme préparée selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.

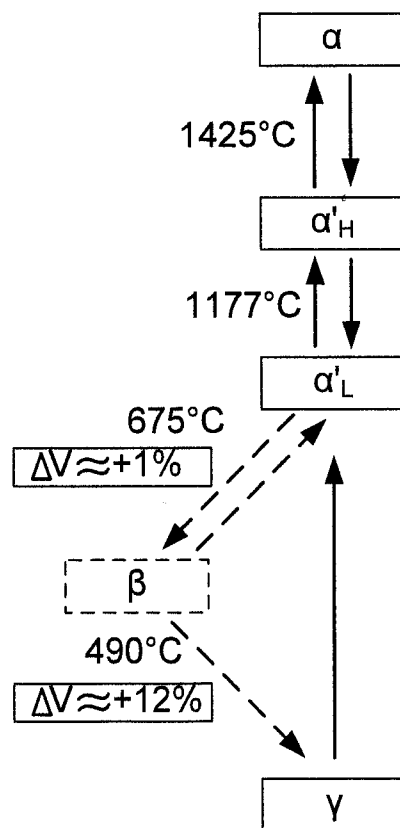
22. Masse conservant une forme selon la revendication 21, ladite masse conservant une forme ayant une résistance à la compression supérieure à 2 MPa, de préférence supérieure à 3 MPa, mieux encore supérieure à 4 MPa, la valeur de résistance à la compression étant mesurée selon la méthode d'essai standard ASTM D 698-12.

23. Masse conservant une forme selon la revendication 21 ou 22, dans laquelle la lixiviation de Cr et/ou de Ni à partir de la masse conservant une forme est de moins 0,5 mg/L, de préférence de moins de 0,30 mg/L, mieux encore de moins de 0,20 mg/L, même mieux encore de moins de 0,10 mg/L, l'essai de lixiviation de la masse conservant une forme étant mesuré selon DIN 38414-S4/EN 12457-4.

24. Masse conservant une forme selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, dans laquelle la lixiviation de Mo à partir de la masse conservant une forme est de moins de 1,0 mg/L, de préférence de moins de 0,50 mg/L, mieux encore de moins de 0,20 mg/L, même mieux encore de moins de 0,10 mg/L, l'essai de lixiviation de la masse conservant une forme étant mesuré selon DIN 38414-S4/EN 12457-4.

25. Couche de fondation ou de sous-fondation comprenant la masse conservant une forme selon l'une quelconque des revendications 21 à 24.

- 32 -

**Fig. 1**

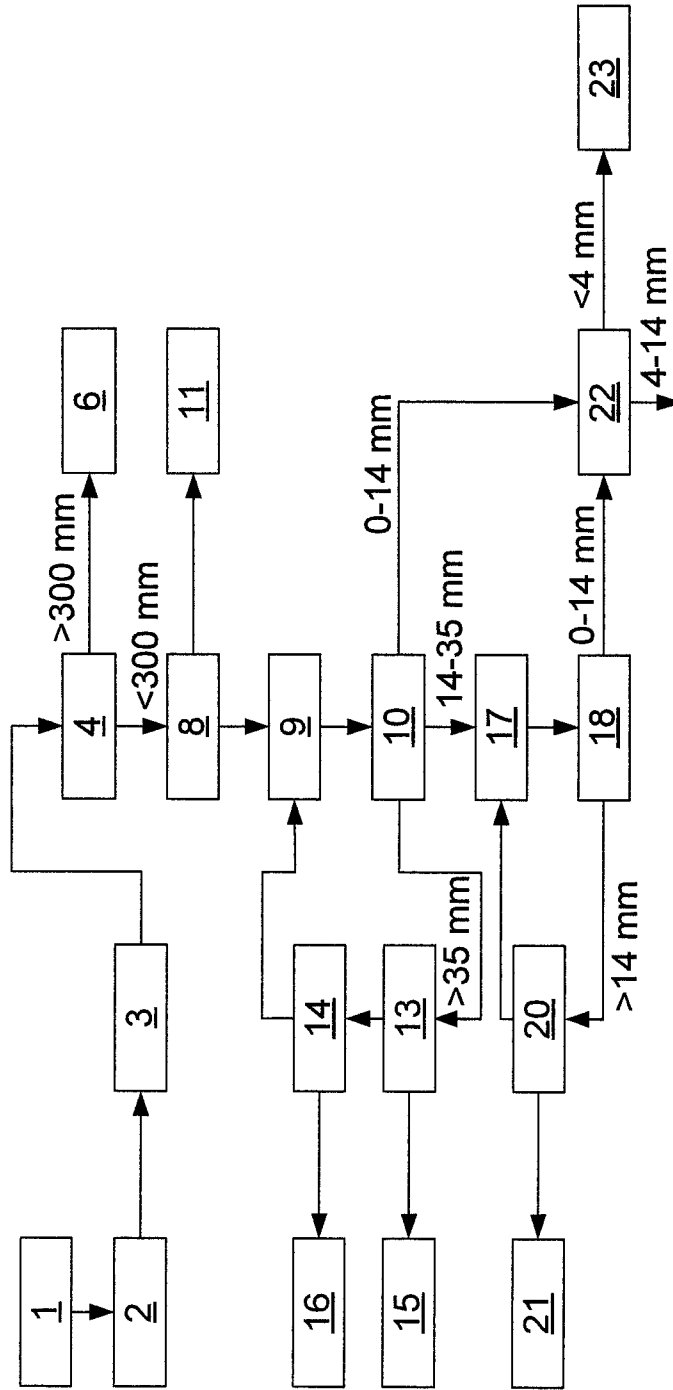


Fig. 2

- 34 -

ABRÉGÉ**PROCÉDÉ DE PRODUCTION D'UNE MASSE CONSERVANT UNE FORME**

5 Procédé de production d'une masse conservant une forme et ayant une résistance à la compression, mesurée selon la méthode d'essai standard ASTM D 698-12, d'au moins 2 MPa, comprenant les étapes suivantes:

Étape 1. mélanger une composition de liant [ci-après, composition (B)] comprenant au moins un agent de carbonatation qui est sélectionné dans le groupe consistant en carbonate de potassium, bicarbonate de potassium et
10 composés d'hydroxyde de carbonate de magnésium hydraté de formule générale (I): $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ dans laquelle x est un nombre dans la plage de 3,5 - 4,5, y est un nombre dans la plage de 0,5 - 1,5 et z est un nombre dans la plage de 3,5 - 5,5, avec au moins un matériau particulaire de scories d'acier formant ainsi un mélange [ci-après mélange M] et dans laquelle
15 ledit matériau particulaire de scories d'acier contient des phases de silicate de calcium et au moins du chrome et est présent dans ledit mélange M dans une quantité d'au moins 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total du mélange M, et l'Étape 2. durcissement du mélange M, tel qu'obtenu à l'Étape 1., en présence d'eau, produisant ainsi la masse conservant une forme.

20

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL ÉTABLI EN VERTU DE L'ARTICLE XI.23., §10 DU CODE DE DROIT ÉCONOMIQUE BELGE

| | |
|---|--|
| IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE | REFERENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE 2500049BE00/JV |
| Demande nationale belge n° 201505322 | Date du dépôt 22-05-2015 |
| | Date de priorité revendiquée 05-12-2014 |
| Déposant (Nom) RECOVAL BELGIUM | |
| Date de la requête d'une recherche de type international 04-03-2017 | Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international SN68536 |
| I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE <small>(en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)</small> Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB. C04B28/08;C04B28/26;C04B111/10;C04B111/60 | |
| II. DOMAINES RECHERCHES | |
| Documentation minimale consultée | |
| Système de classification | Symboles de la classification |
| IPC | C04B |
| <small>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés</small> | |
| III. <input type="checkbox"/> IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE <small>(Observations sur la feuille supplémentaire)</small> | |
| IV. <input type="checkbox"/> ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE À L'ÉTENDUE DE LA RECHERCHE <small>(Observations sur la feuille supplémentaire)</small> | |

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No.

BE 201505322

| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C04B28/08 C04B28/26 C04B111/10 C04B111/60 ADD. | | |
|--|---|---|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | |
| B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE | | |
| Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C04B | | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche | | |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
| Catégorie * | Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| X | WO 2012/028419 A1 (NOVACEM LTD [GB]; DEVARAJ AMUTHA RANI [GB]; LEE HAI XIANG [GB]; MARTIN) 8 mars 2012 (2012-03-08) | 1-22 |
| Y | * page 7, alinéas 1,2; revendication 1 * * page 8, alinéa 2 * * page 7, dernier alinéa * | 23-25 |
| X | DE 30 49 003 A1 (JAPAN PROCESS ENG [JP]) 10 septembre 1981 (1981-09-10) | 1,2,4-9, 16-22 |
| Y | * revendication 1 * | 23-25 |
| X | IT 1 146 894 B (KI INZH STR INST [SU]) 19 novembre 1986 (1986-11-19) * le document en entier * | 1,2,21 |
| | -/-- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe | | |
| * Catégories spéciales de documents cités: | | |
| "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets | | |
| Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée 19 octobre 2017 | | Date d'expédition du rapport de recherche de type international |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016 | | Fonctionnaire autorisé Roesky, Rainer |

1

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No.

BE 201505322

| C. (suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie * | Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| Y | <p>ALTAN YILMAZ ET AL: "Mechanical properties of ferrochromium slag in granular layers of flexible pavements", MATERIALS AND STRUCTURES., vol. 43, no. 3, 1 avril 2010 (2010-04-01), pages 309-317, XP055202529, GB ISSN: 1359-5997, DOI: 10.1617/s11527-009-9490-2 * le document en entier *</p> <p style="text-align: center;">-----</p> | 23-25 |

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n°

BE 201505322

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 2012028419 | A1 | 08-03-2012 | |
| | | AU 2011297811 A1 | 28-03-2013 |
| | | BR 112013005071 A2 | 26-04-2016 |
| | | CA 2810083 A1 | 08-03-2012 |
| | | CN 103153908 A | 12-06-2013 |
| | | EP 2611754 A1 | 10-07-2013 |
| | | TW 201219340 A | 16-05-2012 |
| | | US 2014290535 A1 | 02-10-2014 |
| | | WO 2012028419 A1 | 08-03-2012 |
| ----- | | | |
| DE 3049003 | A1 | 10-09-1981 | AUCUN |
| ----- | | | |
| IT 1146894 | B | 19-11-1986 | AUCUN |
| ----- | | | |



OPINION ÉCRITE

| | | | |
|---|---|--|---------------------------|
| Dossier N° SN68536 | Date du dépôt (jour/mois/année) 22.05.2015 | Date de priorité (jour/mois/année) 05.12.2014 | Demande n° BE201505322 |
| Classification internationale des brevets (CIB) INV. C04B28/08 C04B28/26 C04B111/10 C04B111/60 | | | |
| Déposant RECOVAL BELGIUM | | | |

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- Cadre n° I Base de l'opinion
- Cadre n° II Priorité
- Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- Cadre n° V Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle: citations et explications à l'appui de cette déclaration
- Cadre n° VI Certains documents cités
- Cadre n° VII Irrégularités dans la demande
- Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

| | |
|--|-----------------------------|
| Formulaire BE237A (feuille de couverture) (Janvier 2007) | Examineur Roesky, Rainer |
|--|-----------------------------|

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE201505322

Cadre n° I Base de l'opinion

1. Cette opinion a été établie sur la base des revendications déposées avant le commencement de la recherche.
2. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande, le cas échéant, cette opinion a été effectuée sur la base des éléments suivants :
 - a. Nature de l'élément:
 - un listage de la ou des séquences
 - un ou des tableaux relatifs au listage de la ou des séquences
 - b. Type de support:
 - sur papier
 - sous forme électronique
 - c. Moment du dépôt ou de la remise:
 - contenu(s) dans la demande telle que déposée
 - déposé(s) avec la demande, sous forme électronique
 - remis ultérieurement
3. De plus, lorsque plus d'une version ou d'une copie d'un listage des séquences ou d'un ou plusieurs tableaux y relatifs a été déposée, les déclarations requises selon lesquelles les informations fournies ultérieurement ou au titre de copies supplémentaires sont identiques à celles initialement fournies et ne vont pas au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle que déposée initialement, selon le cas, ont été remises.
4. Commentaires complémentaires :

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE201505322

Cadre n° V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

| | | |
|--|----------------------|--------------------|
| Nouveauté | Oui : Revendications | 4-9, 16-20, 23-25 |
| | Non : Revendications | 1-3, 10-15, 21, 22 |
| Activité inventive | Oui : Revendications | |
| | Non : Revendications | 1-25 |
| Possibilité d'application industrielle | Oui : Revendications | 1-25 |
| | Non : Revendications | |

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

voir feuille séparée

Ad point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1 Il est fait référence aux documents suivants :

- D1 WO 2012/028419 A1 (NOVACEM LTD [GB]; DEVARAJ AMUTHA RANI [GB]; LEE HAI XIANG [GB]; MARTIN) 8 March 2012
- D2 DE 30 49 003 A1 (JAPAN PROCESS ENG [JP]) 10 September 1981
- D3 IT 1 146 894 B (KI INZH STR INST [SU]) 19 November 1986

2 La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet des revendications 1-3, 10-15 and 21-22 n'étant pas conforme au critère de nouveauté.

2.1 Les documents D1-D3 décrivent tous indépendamment l'un de l'autre (les références entre parenthèses s'appliquent à ce document) une méthode de production d'une masse conservant une forme comprenant les étapes suivantes:

- mélanger une composition de liant comprenant au moins un agent de carbonatation qui est $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (D1), carbonate de potassium (D2) ou K_2CO_3 (D3) et dans laquelle ledit matériau particulière de scories d'acier contient des phases silicate de calcium (D1: page 7, §1,2) et chromium (D1: "blast furnace slag", D2: "Hochofenschlacke", D3: "Granulated blast furnace slag) et est présent dans le mélange dans une quantité de 20-70 wt% (D1), 80 wt% (D2) ou 89-98,5 wt% (D3) et
- durcissement du mélange en présence d'eau

En conséquence, l'objet de la revendication 1 n'étant pas nouveau.

2.2 Les documents D1-D3 décrivent aussi indépendamment l'un de l'autre une masse conservant une forme.

En conséquence, l'objet de la revendication 21 n'étant pas nouveau.

2.3 Les revendications dépendantes 2-3, 10-15 et 22 ne semblent pas contenir de caractéristiques supplémentaires qui satisfassent aux exigences de nouveauté et/ou d'activité inventive en étant combinées aux caractéristiques

de l'une quelconque des revendications auxquelles lesdites revendications dépendantes sont liées parce-que D1, D2 ou D3 décrivent aussi une méthode dans laquelle

- le matériau particulaire de scories d'acier est présent dans une quantité de 20-70 en poids sec sur la base du poids sec total du mélange (D1: rev 1 et page 7; D2: rev 1, D3: abstract)
- au moins 50% en volume du matériau particulaire de scories d'acier a une taille de particule inférieure à 1.0 mm (D1: page 8, §5)
- la composition est présente dans le mélange dans une quantité d'au moins 1% en poids (D1: rev 1)
- la composition comprend l'agent de carbonatation dans une quantité supérieure à 1% en poids (D1: rev 1)
- l'agent de carbonatation comprend un magnesium carbonate hydroxide hydrate de formule $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (D1: page 7, dernier§) ou bicarbonate de potassium (D2)
- l'agent de carbonatation comprend un composé améliorant la carbonatation oxyde de magnésium (MgO) (D1: page 8, §2)
- le ratio molaire dudit composé améliorant la carbonatation à l'agent de carbonatation est au moins 1

et une masse conservant une forme qui a une résistance à la compression supérieure à 2 (D1: exemples; D2: Tableau 1).

2.4 **La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet des revendications 4-9, 16-20, 23-25 n'impliquant pas une activité inventive.**

2.5 Le document D4, qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 25, décrit (les références entre parenthèses s'appliquent à ce document) une couche de fondation avec du laitier.

Par conséquent, l'objet de la revendication 25 diffère de ce D4 connu en ce que il y a une agent de carbonatation.

L'effet de cet agent est l'amélioration des résistances.

L'homme du métier qui veut améliorer les résistances à partir de D4 prendrait aussi un agent de carbonatation comme décrit dans D1 ou dans D2.

En conséquence, l'objet de la revendication 25 n'étant pas inventif.

- 2.6 Les revendications dépendantes 4-9, 16-20 et 23-24 ne semblent pas contenir de caractéristiques supplémentaires qui satisfassent aux exigences d'activité inventive en étant combinées aux caractéristiques de l'une quelconque des revendications auxquelles lesdites revendications dépendantes sont liées. En effet,
- l'effet technique de γ -C2S, teneur calcium, pH, taille de particules, teneur de Mb et de Ni de l'acier n'est pas montré
 - l'effet technique du liant formant un gel ou du poudre de verre n'est pas montré non plus
 - l'augmentation des résistances mécaniques avec l'addition de chromate est déjà connu de D1 ou de D2

Ad point VIII

Certaines observations relatives à la demande

1 Les revendications 1, 2, 10 ne sont pas claires.

- 1.1 La revendication 1 ne satisfait pas à l'exigence de clarté, car l'objet de la protection demandée n'est pas clairement défini. La revendication tente de définir l'objet par le résultat recherché, "mesurée selon la méthode d'essai standard ASTM D 698-12, d'au moins 2 MPa", ce qui revient simplement à énoncer le problème sous-jacent, sans indiquer les caractéristiques techniques nécessaires pour parvenir à ce résultat.
- 1.2 Le composé B ne peut pas être présent avec 45% en poids comme définit dans la revendication 10 parce-que la revendication fait référence à la revendication 2 dans laquelle le matériau est présent avec au moins 70% en poids.
- 1.3 Les parenthèses utilisées dans la revendication 1 rendent la revendication imprécis parce-qu'il n'est pas clair si les termes avec les parenthèses sont exemples préférés ou des alternatives.