

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 105 032

②1 N° d'enregistrement national : **19 15469**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 09 C 1/08 (2019.12), C 04 B 28/06**

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23.12.19.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 25.06.21 Bulletin 21/25.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *HOLCIM TECHNOLOGY Ltd Entreprise de droit Suisse — CH.*

⑦2 Inventeur(s) : ALBERT Blandine, BROYER Véronique, SERCLERAT Ivan, MEYER Vincent et RUIZ Mickaël.

⑦3 Titulaire(s) : HOLCIM TECHNOLOGY Ltd Entreprise de droit Suisse.

⑦4 Mandataire(s) : REGIMBEAU.

⑤4 **PROCEDE DE TRAITEMENT DE SOLS POLLUES PAR DES SULFATES.**

⑤7 La présente invention concerne un procédé de traitement d'un sol pollué comprenant au moins le traitement du sol avec, en poids par rapport au poids dudit sol sec :

de 1,5% à 5,0% d'un premier liant minéral de type clinker sulfoalumineux bélitique de 2,0% à 5,0% de chaux, et

caractérisé en ce que le sol est également traité avec un composant additionnel choisi parmi :

un deuxième liant minéral différent du premier liant minéral en une teneur allant de 1,5% à 5,0% en poids par rapport au poids dudit sol sec,

une alcanolamine en une teneur allant de 0,001 à 0,050% en poids par rapport au poids dudit sol sec,

un agent réducteur d'un sel de chrome hexavalent en une teneur allant de 0,01 à 3,00% en poids par rapport au poids dudit sol sec, et leur(s) combinaison(s),

et en ce que la chaux est ajoutée au sol pollué dans des proportions supérieures à 30% en poids par rapport au poids total en premier liant minéral, chaux et le cas échéant deuxième liant minéral.

FR 3 105 032 - A1



Description

Titre de l'invention : PROCEDE DE TRAITEMENT DE SOLS POLLUES PAR DES SULFATES

Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne un procédé de traitement de sol pollué, notamment par des anions tels que des ions sulfates et par des cations de métaux lourds, caractérisé en ce qu'il comprend au moins le traitement du sol avec un premier liant minéral de type clinker sulfoalumineux, de la chaux et un composant additionnel choisi parmi un second liant minéral différent du premier liant minéral, une alcanolamine, un agent réducteur d'un sel de chrome hexavalent et leur(s) combinaison(s). La présente invention a également pour objet le produit susceptible d'être obtenu par ledit procédé ainsi qu'une composition de traitement de sol pollué comprenant un premier liant minéral de type clinker sulfoalumineux, de la chaux, et un composant additionnel choisi parmi un second liant minéral différent du premier liant minéral, une alcanolamine, un agent réducteur d'un sel de chrome hexavalent et leur(s) combinaison(s), et l'utilisation de ladite composition pour le traitement d'un sol pollué.
- [0002] La dépollution des sols est une demande croissante et s'accompagne d'enjeux forts en termes de santé publique et de protection de l'environnement.
- [0003] En particulier, lors de travaux de construction, le constructeur est tenu de traiter les sols excavés avant de les mettre en décharge.
- [0004] Le relargage des polluants solubles suite à leur contact avec l'eau expose à un risque de pollution potentiel important pour l'environnement lors du stockage court terme ou définitif, ou la réutilisation des sols contaminés.
- [0005] Pour limiter ce risque, la mise en décharge de sols contaminés nécessite au préalable d'abaisser la classe de dangerosité de ces sols, ce qui revient à abaisser le taux d'agents polluants lixiviables dans l'eau.
- [0006] Abaisser la classe de dangerosité peut également permettre de réemployer les sols ainsi traités, par exemple dans des sous couches routières ou dans des remblais.
- [0007] Récemment, des solutions à base de ciment sulfoalumineux plus ou moins bélitiques (WO2013/71418 et WO2019/162605) et de ciment alumineux (WO2018/065447) ont été proposées. Les polluants anioniques, tel que les sulfates, ou les métaux lourds, présents dans le sol contaminé, peuvent être piégés durant le processus d'hydratation d'un liant hydraulique mélangé au sol à traiter et à de l'eau. Ces éléments peuvent être piégés dans des hydrates de type C-S-H (silicate de calcium hydraté) ou sulfoalumineux de type ettringite ou monosulfoaluminates de calcium. Certains éléments peuvent aussi être stabilisés sous forme d'hydroxydes.

- [0008] En particulier, dans la demande de brevet WO 2013/171418, la société Ciments français décrit l'utilisation d'une composition comprenant un clinker sulfoalumineux spécifique et de la chaux pour le traitement de sols pollués aux sulfates.
- [0009] Dans la demande de brevet WO 2019/162605, la société Vicat décrit l'utilisation d'une composition comprenant un autre type de clinker sulfoalumineux bélitique éventuellement dopé en fer et de la chaux pour le traitement de sols pollués aux sulfates et/ou aux métaux lourds.
- [0010] Ces solutions présentent l'avantage d'être efficaces rapidement, après seulement quelques jours de traitement. Or, il est indispensable que le sol, une fois traité et classé inerte, le demeure. Les conditions de stockage et d'utilisation de sol inerte étant différentes de celui d'un sol non inerte, des risques importants pour l'environnement sont à craindre en cas d'évolution du sol. Il s'agit donc de stabiliser le relargage des sulfates également à long terme, notamment à 2 mois, avantageusement à 6 mois.
- [0011] Outre la pérennité questionnable des solutions à base de ciment sulfoalumineux, un inconvénient majeur est le risque de libération de chrome hexavalent, forme mobile et toxique du chrome, qui provient du liant minéral utilisé pour le traitement des sulfates. La présence de chaux dans le liant selon la solution proposée dans WO2019/162605 semble résoudre ce problème. En effet, les valeurs de chromate libérées sont suffisamment faibles pour que le sol soit jugé inerte. Mais la pérennité de cette solution limitant la libération des chromates n'est pas assurée. Le sol peut évoluer en sol non-inerte et polluant.
- [0012] Or, on a constaté que la quantité de sulfate ou de chrome hexavalent libérée augmente dans le temps. Ainsi, la pérennité des solutions proposées dans l'art antérieur n'est pas assurée. D'une manière surprenante, il a été découvert que l'ajout à ces compositions notamment d'un composant additionnel choisi parmi un second liant minéral différent du premier liant minéral, une alcanolamine, un agent réducteur d'un sel de chrome hexavalent et leur(s) combinaison(s) permet de prolonger sur le long terme le piégeage des sulfates et du chrome hexavalent.
- [0013] La présente invention concerne une composition pour le traitement des sols pollués et un procédé de traitement des sols pollués à l'aide d'une telle composition permettant d'obtenir à la fois une efficacité à court terme, avec un piégeage des sulfates dès 1 jour, et une pérennité dans le temps de ce piège, y compris à plus de 2 mois après traitement. La libération d'ions chromates à court terme et à long terme (2 mois ou 6 mois) est également contrôlée et améliorée dans le cadre de l'invention.

Définitions

- [0014] Dans le langage cimentier, les composés primaires sont représentés par C pour CaO, S pour SiO₂, A pour Al₂O₃, \$ pour SO₃, F pour Fe₂O₃, T pour TiO₂, qui seront utilisés dans l'ensemble du présent texte, sauf indication contraire.

- [0015] Par le terme « clinker », on entend selon l'invention le produit obtenu après cuisson (la clinkerisation) d'un mélange (le cru) composé, entre autres par exemple de calcaire et par exemple d'argile pour le clinker Portland.
- [0016] La phase sulfoaluminate, éventuellement dopée en fer, a pour formule $C_4A_xF_yS_z$ avec x variant de 2 à 3, y variant de 0 à 0,5 et z variant de 0,8 à 1,2. En particulier, la yeelimite ou ye'elimité est une phase sulfoaluminate. Il s'agit d'un sulfoaluminate de calcium de formule $Ca_4(AlO_2)_6SO_3$ (ci-après dénommé « C4A3\$ »).
- [0017] La bélite est un silicate de dicalcium de formule Ca_2SiO_4 (ci-après dénommé « C2S »). La bélite présente différentes variétés polymorphismes : C2S(α'), cristal orthorhombique, C2S(α), cristal hexagonal, C2S(β), cristal monoclinique, C2S(γ), cristal orthorhombique. Au sens de l'invention, sauf indication contraire, le terme « bélite » désigne toute forme cristalline de la bélite.
- [0018] Les ferrites sont des phases comprenant de l'oxyde de fer. En particulier les ferrites sont une phase aluminoferrite calcique correspondant à la formule générale $C_2Ax'F(1-x')$, avec x' compris de 0,2 à 0,8. Les ferrites comprennent de préférence une phase brownmillerite. La brownmillerite est un ferro-aluminate tétracalcique de formule $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ (ci-après dénommé « C4AF »). Les ferrites peuvent également comprendre une phase dite ferroperovskite. La ferroperovskite est une phase perovskite intégrant du fer, ce qui donne un composé de composition variable, notamment de formule C3FT.
- [0019] La mayenite est un aluminat de calcium anhydre de formule $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (ci-après dénommé "C12A7") et présente une structure cristalline composée de vides liés de manière tridimensionnelle (cages) comprenant des « ions oxygène libre ». Ces ions oxygène libre peuvent être substitués par des anions, à température ambiante. Ainsi, au sens de la présente invention, la phase C12A7 englobe toute structure isotype de C12A7, comme par exemple C11A7.CaF2 (F désigne ici le fluor) dont la structure résulte d'une substitution d'ions O²⁻ par des ions F⁻. Dans la suite de la description, par C12A7, il faut comprendre C12A7 ou toute structure isotype notamment C11A7.CaF2 (F désigne ici le fluor) et C11A7.CaCl2.
- [0020] La chaux vive est le produit direct de la thermolyse ou calcination du calcaire. Elle comprend principalement de l'oxyde de calcium (CaO).
- [0021] La chaux éteinte est obtenue après hydratation de la chaux vive. Elle comprend de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂.
- [0022] Un liant minéral est un matériau minéral ayant la propriété de se solidifier puis de durcir en acquérant des caractéristiques mécaniques. En particulier, selon l'invention, un liant minéral peut être un liant hydraulique et/ou un liant hydraulique latent et/ou un liant ayant des propriétés pouzzolaniques.
- [0023] Un liant hydraulique est un matériau ayant la propriété de s'hydrater en présence

d'eau et dont l'hydratation permet d'obtenir un solide ayant des caractéristiques mécaniques. Un liant hydraulique latent et un liant pouzzolanique présentent la propriété de s'hydrater en présence conjointe d'eau et de chaux.

[0024] Selon l'invention, « long terme » correspond à « au moins 2 mois », avantageusement « au moins 6 mois ».

[0025] Selon l'invention, « court terme » correspond à « de 1 à 7 jours ».

[0026] L'invention a pour objet un procédé de traitement d'un sol pollué comprenant au moins le traitement du sol avec, en poids par rapport au poids dudit sol sec :

- de 1,5% à 5,0% d'un premier liant minéral de type clinker sulfoalumineux bélitique,
- de 2,0% à 5,0% de chaux, et

caractérisé en ce que le sol est également traité avec un composant additionnel choisi parmi :

- un deuxième liant minéral différent du premier liant minéral en une teneur allant de 1,5% à 5,0% en poids par rapport au poids dudit sol sec,
- une alcanolamine en une teneur allant de 0,001 à 0,050% en poids par rapport au poids dudit sol sec,
- un agent réducteur d'un sel de chrome hexavalent en une teneur allant de 0,01 à 3,00% en poids par rapport au poids dudit sol sec, et
- leur(s) combinaison(s),

et en ce que la chaux est ajoutée au sol pollué dans des proportions supérieures à 30% en poids par rapport au poids total en premier liant minéral, chaux et le cas échéant deuxième liant minéral.

Clinker « sulfoalumineux bélitique »

[0027] Un clinker sulfoalumineux bélitique est un clinker comprenant au moins une phase sulfoaluminate, en particulier yeelite C₄A₃S, et une phase bélite C₂S dans des proportions en ces deux phases de plus de 60% en poids par rapport au poids total dudit clinker sulfoalumineux bélitique.

[0028] Dans le cadre de l'invention, le clinker sulfoalumineux bélitique comprend de préférence au moins 30% en poids par rapport au poids total dudit clinker de phase sulfoaluminate, en particulier yeelite, plus préférentiellement au moins 35%. Il comprend en particulier au moins 15% en poids par rapport au poids total dudit clinker de phase bélite, plus particulièrement au moins 20% en poids.

[0029] En particulier, le clinker sulfoalumineux bélitique comprend moins de 65%, de préférence moins de 60%, plus préférentiellement moins de 50%, en poids par rapport au poids total dudit clinker de phase sulfoaluminate, avantageusement yeelite. Plus particulièrement, le clinker sulfoalumineux bélitique comprend entre 30 et 65%, de préférence entre 30% et 60%, plus préférentiellement entre 35% et 50%, en poids par

rapport au poids total dudit clinker de phase sulfoaluminate, telle que la yeelite.

- [0030] En particulier, le clinker sulfoalumineux béliitique comprend également plus de 15% en poids par rapport au poids total dudit clinker de phase bélite. De préférence, le clinker sulfoalumineux béliitique comprend au moins 2% en poids par rapport au poids total dudit clinker de phase bélite sous forme alpha'. Ainsi, on comprend que le clinker sulfoalumineux béliitique comprend au moins 2% en poids par rapport au poids total dudit clinker de phase bélite sous forme alpha' et le complément de phase bélite sous une autre forme. Plus particulièrement, le clinker sulfoalumineux béliitique comprend entre 15 et 35%, de préférence entre 20% et 35%, en poids par rapport au poids total dudit clinker de phase bélite, incluant en particulier au moins 2% en poids par rapport au poids total dudit clinker de phase bélite sous forme alpha'.
- [0031] Avantagement, le clinker sulfoalumineux béliitique comprend en outre plus de 20% en poids par rapport au poids total du clinker de ferrites, plus avantagement entre 20% et 40%.
- [0032] De préférence, le clinker sulfoalumineux béliitique comprend, en poids par rapport au poids total dudit clinker :
- de 30% à moins de 60%, de préférence de 30% à moins de 50%, de phase sulfoaluminate, de préférence yeelite (C4A3\$),
 - Plus de 15% de phase bélite (C2S), incluant de préférence au moins 2% de phase bélite sous forme alpha',
 - Plus de 20% de ferrites.
- [0033] D'autres phases minoritaires peuvent être présentes dans le clinker sulfoalumineux béliitique, notamment choisies parmi les sulfates de calcium, la géhlénite ou la mayénite, et leurs combinaisons.
- [0034] En particulier, le clinker sulfoalumineux béliitique comprend au moins 80% en poids par rapport au poids total dudit clinker de phases sulfoaluminate, de préférence yeelite C4A3\$, bélite C2S et ferrites, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement au moins 95%.
- [0035] Par rapport aux clinkers sulfoalumineux à fortes teneurs en phase sulfoaluminate et teneurs limitées en bélite et ferrite, ce type de clinker présente d'une part l'avantage de présenter des teneurs en chrome moins importantes (car leur fabrication nécessite moins de bauxite, qui est la matière première qui apporte le plus de chrome dans le clinker) et d'autre part de disposer de suffisamment de constituants réactifs à court terme (yeelite) et long termes (bélite et ferrite).
- [0036] A titre d'exemples de clinkers particulièrement adaptés au procédé selon l'invention, on peut notamment décrire les clinkers B1, B2 et B3 ayant la minéralogie suivante :
- [0037]

[Tableaux1]

| | B1 | B2 | B3 |
|---|------|------|------|
| C2S alpha ' % | 5 | 2,4 | 2,3 |
| C2S Larnite % | 20 | 20 | 18 |
| C2S Gamma % | ND | ND | ND |
| Yeelimite ortho % | 42 | 43 | 41,3 |
| Yeelimite cubique % | 8 | 7 | 7,8 |
| Gehlenite % | 1 | ND | ND |
| Ternesite % | ND | ND | ND |
| Mayenite % | 0,7 | ND | ND |
| Brownmillerite % | 0 | 14,5 | 19,8 |
| MgAl _{10,6} Fe _{1,4} O ₄ % | ND | ND | 0,3 |
| Ferropervskite % | 23,1 | 13,1 | 10,6 |
| Anhydrite % | 0,2 | 0 | 0 |
| Périclase % | ND | ND | ND |
| Arcanite (K ₂ SO ₄) % | ND | ND | ND |

[0038] ND : non-déecté.

[0039] En particulier, la surface spécifique Blaine du clinker sulfoalumineux béltique selon l'invention est comprise entre 2500 cm²/g et 6000 cm²/g.

[0040] Le clinker sulfoalumineux béltique est malaxé au sol pollué dans des proportions variant de 1,5 à 5% en poids par rapport au poids du sol sec, préférentiellement de 1,5 à 4%, plus préférentiellement de 1,5 à 3%.

[0041] Ces faibles proportions conduisent à une formulation économique et permettent de limiter l'apport de chromates en limitant la quantité de clinker sulfoalumineux béltique ajoutée au sol.

La chaux

[0042] Dans le cadre de l'invention, la chaux est de la chaux vive ou de la chaux éteinte, ou un mélange des deux, de préférence de la chaux éteinte.

[0043] Dans le cadre de l'invention, la chaux peut être de la chaux libre (CaO), de la chaux éteinte (Ca(OH)₂), ou un mélange de chaux libre et de chaux éteinte en toute proportions. Dans un mode de réalisation, la chaux est de la chaux éteinte.

[0044] L'utilisation de la chaux éteinte permet de limiter la consommation d'eau libre, et de ne pas pénaliser les réactions de clinker avec les sulfates du sol. La présence de chaux

est clé.

[0045] Elle permet :

- de limiter la quantité de chromates lessivables lorsque le traitement est fait avec un clinker sulfoalumineux bélitique,
- d'optimiser la quantité de sulfates libres qui réagit avec le clinker sulfoalumineux bélitique et donc d'avoir un liant plus efficace à court-terme,
- de garantir la pérennité du traitement.

[0046] Dans le cadre de l'invention, la chaux est malaxée au sol pollué dans des proportions variant de 2,0 à 5,0% en poids par rapport au poids du sol sec, préférentiellement de 3 à 5%.

[0047] La chaux est ajoutée dans des proportions supérieures à 30% en poids par rapport au poids total du premier liant minéral, de la chaux, et le cas échéant du deuxième liant minéral, de préférence supérieures à 50%.

[0048] En effet, en deçà de 30% en poids, la pérennité du traitement est moindre car il faut tenir compte qu'une partie de la chaux va interagir avec sol (échanges cationiques entre Ca^{2+} qui provient de la chaux et les ions présents dans l'espace interfoliaire des minéraux argileux présents dans le sol). Une partie de la chaux ne sera donc pas disponible pour réagir avec les clinkers et les sulfates.

Composant additionnel

[0049] Le composant additionnel est choisi parmi un deuxième liant minéral différent du premier liant minéral, une alcanolamine, un agent réducteur d'un sel de chrome hexavalent, et leur(s) combinaison(s).

[0050] Il permet de stabiliser les sulfates lessivables à long terme, voire en particulier de diminuer le relargage des sulfates à long terme. Il peut également permettre de contrôler la libération d'ions chromates à court terme, voire à long terme.

[0051] Liant minéral

[0052] Le composant additionnel peut être un liant minéral différent du premier liant minéral.

[0053] Dans le cadre de l'invention, le second liant minéral, différent du premier liant minéral est de préférence un liant hydraulique et/ou un liant hydraulique latent et/ou un liant ayant une activité pouzzolanique. Il peut être un ciment d'aluminates de calcium ou une addition minérale choisie parmi un laitier de haut fourneau, des cendres volantes, des argiles calcinées et leurs combinaisons, ou la combinaison d'un ciment d'aluminates de calcium et de ladite addition minérale, en particulier, un ciment d'aluminates de calcium ou un laitier de haut fourneau ou leur combinaison.

[0054] Le second liant minéral est malaxé au sol pollué dans des proportions variant de 1,5 à 5% en poids par rapport au poids du sol sec, préférentiellement de 1,5 à 4%, plus préférentiellement de 1,5 à 3%.

- [0055] En particulier, selon l'invention, la proportion massique entre premier et second liant minéral malaxé au sol pollué est comprise entre 30/70 et 70/30, plus particulièrement de 40/60 et 60/40, de préférence 50/50.
- [0056] En particulier, le second liant minéral est un ciment d'aluminates de calcium.
- [0057] Un ciment d'aluminate de calcium est un ciment comprenant au moins une phase choisie parmi C3A, CA, C12A7, C11A7CaF2, C4A3\$ (yeelemite), C2A(1-x)Fx (avec x appartient à]0,1]), des phases amorphes hydrauliques présentant un ratio molaire C/A compris entre 0,3 et 15 et tel que les teneurs cumulées en Al₂O₃ de ces phases soient comprises entre 3 et 70% en poids total du ciment d'aluminate de calcium, préférentiellement entre 7 et 50% en poids et mieux entre 20 et 30% en poids. Dans le cadre de l'invention, le ciment d'aluminate de calcium comprend plus de 60%, de préférence plus de 80 %, massique de phase Mayenite C12A7 ou d'un isotype de Mayenite.
- [0058] Avantagement, le ciment d'aluminate de calcium de l'invention comprend comme seule phase aluminate la phase Mayenite C12A7.
- [0059] Le ciment d'aluminate de calcium comprend avantagement plus de 85 % massique de phase Mayenite, plus avantagement plus de 90 % massique de phase Mayenite, encore plus avantagement plus de 95 % massique de phase Mayenite.
- [0060] Le ciment d'aluminate de calcium peut comprendre jusqu'à 99% massique de phase Mayenite, voire 100% massique. Des clinkers plus riches en C12A7, permettent de former une plus grande quantité d'ettringite.
- [0061] Le ciment d'aluminate de calcium de l'invention est avantagement obtenu par fusion ou frittage entre 1250 et 1300°C environ d'un mélange de bauxite blanche et de calcaire. Des taux faibles de silice et de fer des matières premières permettent de garantir un taux optimal de C12A7. Avantagement, la teneur cumulée en fer et silice est inférieure à 30%, encore plus avantagement inférieure à 20%, en poids par rapport au poids total des matières premières.
- [0062] Alternativement, le second liant minéral est une addition minérale choisie parmi un laitier de haut fourneau, des cendres volantes, de l'argile calcinée, et leurs combinaisons en particulier un laitier de haut fourneau.
- [0063] Un laitier de haut fourneau est un sous-produit de l'élaboration de la fonte résultant de la réduction des minerais de fer par le coke. Il s'agit d'un mélange composé essentiellement de silicates, d'aluminates et de chaux, avec divers oxydes métalliques, à l'exception des oxydes de fer. Il est tel que défini dans la norme « Ciment » NF EN 197-1 paragraphe 5.2.2 d'avril 2012. De préférence, dans le cadre de l'invention, le laitier de haut fourneau est broyé avec une taille de particule comprise entre 3 et 50 µm.
- [0064] Les cendres volantes sont de nature siliceuse ou calcique. Elles sont obtenues par précipitation de particules pulvérulentes dans les fumées des chaudières alimentées au

charbon pulvérisé. Elles sont telles que définies dans la norme “Ciment” NF EN 197-1 paragraphe 5.2.4 d’avril 2012.

- [0065] L’argile calcinée est produite dans un four à une température d’environ 800°C. Il est tel que défini dans la norme “Ciment” NF EN 197-1 d’avril 2012.
- [0066] Alcanolamine
- [0067] Le composant additionnel peut également être une alcanolamine.
- [0068] Une alcanolamine est un alcane comprenant au moins une fonction amine et au moins une fonction alcool. En particulier, l’alcane est un alcane en C2-C6, avantageusement en C3-C5.
- [0069] Avantagement, l’alcanolamine est sélectionnée dans le groupe comprenant la N,N bis-(2-hydroxyethyl)-2-propanolamine (DIEPA), la N, N bis-(2-hydroxypropyl)-N-(hydroxyethyl) amine (EDIPA), la diethanolamine (DEA), la triethanolamine (TEA), la triisopropanolamine (TIPA), la N-(hydroxyethyl)diethylenetriamine (HEDETA), l’aminoethylethanolamine (AEEA) et leur(s) combinaison(s).
- [0070] En particulier, l’alcanolamine est une tri(hydroxyalkyl)amine, plus particulièrement, une tri(hydroxyalkyl)amine ayant au moins un groupe hydroxyalkyle comprenant 3 à 5 atomes de carbone.
- [0071] De préférence, l’alcanolamine est choisie parmi la triethanolamine, la triisopropanolamine et leur combinaison.
- [0072] La présence éventuelle dans le liant d’un tel composant permet d’augmenter l’efficacité du traitement à moyen et long terme en optimisant la réactivité des phases aluminates.
- [0073] L’alcanolamine est de préférence malaxée avec le sol pollué à un dosage en poids par rapport au poids dudit sol sec compris entre 0.001 et 0.050%.
- [0074] Agent réducteur d’un sel de chrome hexavalent
- [0075] Le composant additionnel peut également être un agent réducteur d’un sel de chrome hexavalent, en particulier du nitrite de calcium ou un réducteur d’un sel de chrome hexavalent à base d’antimoine.
- [0076] Dans un mode de réalisation, l’agent réducteur d’un sel de chrome hexavalent est du nitrite de calcium.
- [0077] Dans un autre mode de réalisation, l’agent réducteur d’un sel de chrome hexavalent est un agent réducteur d’un sel de chrome hexavalent à base d’antimoine.
- [0078] L’agent réducteur d’un sel de chrome hexavalent est malaxé avec le sol pollué à un dosage compris entre 0.01% et 3.0% en poids par rapport au poids dudit sol sec.
- [0079] En effet, en présence de clinker sulfoalumineux bélitique, la maîtrise de la libération d’ions chromates n’est pas aisée. il est donc possible de recourir à des composants permettant de réduire la part de chrome VI en chrome III qui est stable et non-toxique.

Les agents réducteurs à base de sulfates comme FeSO_4 et SnSO_4 ne sont pas recommandés, pour ne pas apporter de sulfates supplémentaires. D'autres agents de réduction à base de chlore sont à éviter car ils perturbent l'action du clinker sulfoalumineux bélitique et diminuent fortement l'efficacité du traitement. Les agents réducteurs à base d'antimoine sont performants en ce sens.

[0080] Le composant additionnel peut être une combinaison de liant minéral différent du premier liant, d'alcanolamine et/ou d'agent réducteur d'un sel de chrome hexavalent.

[0081] Ainsi, notamment, le composant additionnel peut être une combinaison de liant minéral différent du premier liant et d'alcanolamine. Le composant additionnel peut également être une combinaison de liant minéral différent du premier liant et d'un agent réducteur d'un sel de chrome hexavalent.

Autres

[0082] L'efficacité du traitement peut être améliorée de façon significative à court et long terme en ajoutant de l'eau lors du traitement.

[0083] Pour optimiser la formation d'ettringite dans le matériau à traiter, le liant est uniformément réparti et la quantité d'eau dans le sol à traiter est suffisante pour optimiser la formation d'ettringite. Ceci se traduit en pratique par une teneur en eau qui peut être comprise entre 5% et 40% en poids, plus avantageusement 15% et 40%, par rapport au poids du sol sec, en fonction de sa nature. En cas de besoin, de l'eau peut être ajoutée au sol. Les quantités en eau sont suffisantes pour permettre la réaction d'hydratation, et pourront facilement être déterminées par l'homme du métier.

Procédé

[0084] Le sol à traiter est non-inerte et contient naturellement ou artificiellement des sulfates lessivables (de 1000 à 15000 ppm). Il est pris tel quel, et présente généralement une humidité de 10 à 40%.

[0085] Les constituants du traitement, à savoir le premier liant minéral, la chaux et le composant additionnel choisi parmi un second liant minéral différent du premier liant minéral, une alcanolamine, un agent réducteur d'un sel de chrome hexavalent et leur(s) combinaison(s) peuvent être ajoutés de manière simultanée, consécutive ou séquencée et séparée au sol pollué à traiter.

[0086] Dans un mode de réalisation, une composition comprenant le premier liant minéral, le composant additionnel choisi parmi un second liant minéral différent du premier liant minéral, une alcanolamine, un agent réducteur d'un sel de chrome hexavalent et leur(s) combinaison(s) et optionnellement la chaux peut être préalablement préparée puis ajoutée au sol pollué à traiter. La composition peut être préparée par broyage séparé de chacun de ses constituants puis mélange de tous les constituants ou par mélange des constituants puis co-broyage de tous les constituants.

- [0087] Le liant hydraulique peut être broyé et/ou séparé de la chaux afin d'obtenir un liant ayant une surface spécifique Blaine de comprise entre 2500 cm²/g et 6000 cm²/g.
- [0088] De l'eau peut être ajoutée au sol ou être introduite en même temps ou après ajout des constituants du traitement. En particulier, le sol est également malaxé avec de l'eau à un dosage compris entre 1% et 15% en poids par rapport au poids du sol sec.
- [0089] Dans un mode de réalisation avantageux, le sol est malaxé avec chacun des constituants du traitement.
- [0090] Ainsi, le procédé de traitement d'un sol pollué comprenant au moins une étape de malaxage du sol avec, en poids par rapport au poids dudit sol sec :
- de 1,5% à 5,0% d'un premier liant minéral de type clinker sulfoalumineux bélitique,
 - de 2,0% à 5,0% de chaux,
- caractérisé en ce que le sol est également traité avec un composant additionnel choisi parmi :
- un deuxième liant minéral différent du premier liant minéral en une teneur allant de 1,5% à 5,0% en poids par rapport au poids dudit sol sec,
 - une alcanolamine en une teneur allant de 0,001 à 0,050% en poids par rapport au poids dudit sol sec,
 - un agent réducteur d'un sel de chrome hexavalent en une teneur allant de 0,01 à 3,00% en poids par rapport au poids dudit sol sec, et
 - leur(s) combinaison(s),
- et en ce que la chaux est ajoutée au sol pollué dans des proportions supérieures à 30% en poids par rapport au poids total en premier liant minéral, chaux et le cas échéant deuxième liant minéral.
- [0091] Le sol est mélangé avec les constituants du traitement pendant un temps suffisant dans tout contenant adapté. Le malaxage peut être réalisé de manière continue ou discontinue, en particulier le malaxage est réalisé en continu. Le malaxage peut être réalisé avec un malaxeur de type ouvert ou fermé.
- [0092] Au sens de l'invention, les termes « malaxé » et « mélangé » sont utilisés indifféremment.

Utilisation du procédé

- [0093] La présente invention concerne également l'utilisation du procédé selon l'invention pour la stabilisation in situ ou avant mise en stockage de sols pollués notamment par des anions sulfate et/ou des cations de métaux lourds.

Composition pour le traitement d'un sol pollué

- [0094] La présente invention concerne également une composition pour le traitement d'un sol pollué, comprenant, en pourcentage massique :

- de 10 à 60% d'un liant minéral de type clinker sulfoalumineux bélitique,
- de 10 à 70% de chaux,
- un composant additionnel choisi parmi :
de 10 à 60% d'un deuxième liant minéral différent du premier liant minéral,
de 0,01 à 0,5% d'une alcanolamine,
de 0,1 à 30% d'un agent réducteur d'un sel de chrome hexavalent et
leur(s) combinaison(s),
et en ce que la chaux est dans des proportions supérieures à 30% en poids par rapport
au poids total en premier liant minéral, chaux et le cas échéant deuxième liant minéral.

- [0095] Les composants de cette composition sont tels que décrits précédemment.
- [0096] En particulier, le deuxième liant minéral est un ciment d'aluminates de calcium ou une addition minérale choisie parmi un laitier de haut fourneau, des cendres volantes, des argiles calcinés et leurs combinaisons, ou la combinaison d'un ciment d'aluminates de calcium et de ladite addition minérale.
- [0097] Selon une première variante, le deuxième liant minéral est un ciment d'aluminates de calcium, de préférence comprenant plus de 60%, de préférence plus de 80%, massique de phase Mayenite C12A7 ou d'un isotype de Mayenite.
- [0098] Selon une deuxième variante, le deuxième liant minéral est une addition minérale choisie parmi un laitier de haut fourneau, des cendres volantes, des argiles calcinés et leurs combinaisons, en particulier un laitier de haut fourneau.
- [0099] Avantageusement, l'alcanolamine est une tri(hydroxyalkyl)amine, plus avantageusement choisie parmi la triéthanolamine, la triisopropanolamine et leurs combinaisons.
- [0100] De préférence, l'agent réducteur d'un sel de chrome hexavalent est choisi parmi du nitrite de calcium, un réducteur d'un sel de chrome hexavalent à base d'antimoine et leurs combinaisons.

Utilisation de la composition

- [0101] La présente invention concerne également l'utilisation de la composition telle que définie ci-dessus pour le traitement de sols pollués aux anions, notamment les sulfates, et aux cations de métaux lourds, notamment les sels de chrome hexavalent, et leur mélange.

Exemples

Protocoles expérimentaux

- [0102] Analyse minéralogique d'un clinker :
- [0103] L'analyse minéralogique quantitative d'un clinker est réalisée par analyse Rietveld du spectre de diffraction des rayons X de ce clinker. L'échantillon de clinker à analyser est finement broyé pour fournir un échantillon dont toutes les particules passent à

travers un tamis dont les mailles font 63 μm . Les spectres de diffraction aux rayons X de référence des phases cristallines présentes dans l'échantillon à analyser (à l'exception de la phase vitreuse qui n'a pas de spectre bien défini) sont obtenus à partir d'échantillons purs de ces phases.

[0104] Essais de lixiviation :

[0105] Les essais ont tous été conduits selon les recommandations de la norme NF EN-12457-2, décembre 2002.

[0106] Les essais sont effectués sur un matériau dont au moins 95% des particules (en masse) ont une taille inférieure à 4 mm.

[0107] Pour les analyses et les tests de lixiviation, la masse de matière sèche (MS) de l'échantillon est déterminée après passage à l'étuve à $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ jusqu'à poids constant conformément à la norme ISO 11465, août 1994. La différence entre les masses de l'échantillon avant et après le passage à l'étuve correspond au taux d'humidité du sol ou teneur en eau, que l'on exprime par rapport à la masse de sol sec, comme défini dans la norme NF EN 12457-2:2002.

[0108] A partir de l'échantillon pour essai, on prépare une prise d'essai d'une masse totale humide contenant exactement $0,090 \text{ kg} \pm 0,005 \text{ kg}$ (mesurés avec une précision de 0,1 g) de matière sèche.

[0109] L'essai de lixiviation est réalisé à température ambiante soit $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

[0110] On place dans un flacon la prise d'essai humide d'une masse totale correspondant à $0,090 \text{ kg} \pm 0,005 \text{ kg}$ de matière sèche puis on ajoute une quantité de lixiviant (eau distillée, eau déminéralisée, eau déionisée ou eau de pureté équivalente ayant un pH compris entre 5 et 7,5, de conductivité inférieure à 0,5 mS/m) permettant d'obtenir un rapport liquide-solide de $10 \text{ L/kg} \pm 2\%$. Le flacon bouché est placé dans un dispositif d'agitation (tel que défini dans la norme) est agité à environ 10 tr/min pendant 24 heures $\pm 0,5 \text{ h}$. Pour atteindre un bon équilibre chimique entre le solide et la solution, pendant l'extraction il est important d'éviter la décantation des solides.

[0111] En plus des échantillons, des « blancs » de lixiviation sont également préparés.

[0112] Après arrêt de l'agitation, les solides en suspension sont mis à décanter pendant 15 minutes $\pm 5 \text{ min}$, puis filtrés sous vide sur un filtre à membrane de 0,45 μm .

[0113] Si la filtration est rendue trop difficile, l'éluat peut être centrifugé à 2000g pendant 30 minutes afin d'éviter le colmatage du filtre à 0,45 μm . Les conditions sont précisées dans la norme NF EN-12457-2, décembre 2002.

[0114] L'éluat est ensuite divisé en un nombre approprié de sous échantillons pour les différentes analyses chimiques et conservé selon la norme EN ISO 5667-3.

[0115] L'analyse de l'éluat produit par l'essai de lixiviation fournit la concentration des constituants dans les éluats exprimée en mg/L. Les résultats finaux sont exprimés en quantité de constituant lixivié rapportée à la masse totale de l'échantillon, en mg/kg de

matière sèche.

[0116] On calcule la quantité d'un constituant lixivié à partir du matériau, sur la base de la masse sèche du matériau d'origine, à l'aide de la formule suivante :

[0117] $A = C \times [(L / MS) + (TH / 100)]$ (1)

[0118] où :

[0119] A est le relargage d'un constituant pour $L/S = 10$ (exprimé en milligrammes par kilogramme de matière sèche) ;

[0120] C est la concentration d'un constituant particulier dans l'éluat (exprimée en milligrammes par litre);

[0121] L est le volume de lixiviant utilisé (exprimé en litres) ;

[0122] TH est le taux d'humidité, exprimé en pourcentage de la masse sèche (4.3.2) et calculé comme suit : $TH = 100 \times (MH-MS)/MS$

[0123] MS est la masse de la prise d'essai sèche exprimée en kilogrammes

[0124] MH est la masse de la prise d'essai non séchée exprimée en kilogrammes

[0125] Analyse des anions

[0126] L'analyse des anions est réalisée par chromatographie ionique avec pour éluant des solutions à 1 mM de NaHCO_3 et 3,5 mM Na_2CO_3 . Des solutions étalons pour les ions F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , Br^- , PO_4^{2-} , et SO_4^{2-} sont préparées.

[0127] L'efficacité sur la stabilisation des sulfates est mesurée après 1 jour de traitement jusqu'à 2 ou 6 mois.

[0128] Analyse des métaux lourds :

[0129] L'analyse des éléments (métaux lourds) est réalisée par analyse ICP-AES (Spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma induit).

[0130] Puissance RF : 1,3 kW

[0131] Débit plasmagène : 15 L/min

[0132] Débit auxiliaire : 2,25 L/min

[0133] Débit du nébuliseur : 0,8 L/min

[0134] Temps de lecture par réplique : 20 s

[0135] Les exemples suivants, non-restrictifs, illustrent des exemples de réalisation de l'invention.

[0136] Sauf indication contraire, tous les pourcentages sont des pourcentages massiques.

[0137] Dans tous les tableaux :

[0138] MS = matière sèche

[0139] ND : Non Détectable, c'est-à-dire inférieur au seuil de détection de la mesure

[0140] NM : Non mesuré

[0141] L'efficacité du traitement est discutée sur la base des quantités de sulfates stabilisés, et le respect des valeurs limites mentionnées dans le document législatif français (Arrêté du 12/12/2014 relatif aux conditions d'admission des déchets inertes dans les

installations relevant des rubriques 2515, 2516, 2517 et dans les installations de stockage de déchets inertes relevant de la rubrique 2760 de la nomenclature des installations classées (version consolidée du 08/11/2018)).

[0142] L'efficacité globale du traitement est également discutée sur le respect ou non des valeurs limites mentionnées dans cet arrêté pour les autres substances dont la libération doit être limitée.

[0143] Dans l'idéal, on recherche une solution permettant d'avoir une quantité de sulfates lessivés inférieure à 1000 ppm et de chromates inférieure à 0.5 ppm (maxi 1.5 ppm), sans libération d'autres composés.

[0144] Sauf indication contraire, tous les pourcentages indiqués dans les tableaux ci-dessous sont exprimés en pourcentage massique de sol sec.

Sol non-inertes à traiter

[0145] Les deux sols, notés Sol 1 et Sol 2, sont des sols limoneux provenant de la région parisienne près de Guerville, et contiennent naturellement des sulfates (entre 9000 to 12000 ppm de sulfates lessivables selon le test de lixiviation NF EN 12457-2 avec un rapport liquide / solide (L/S) de 10). Leur teneur en eau est de 20% par rapport au sol sec.

Liste des constituants

[0146] [Tableaux2]

| Matériaux | Notation | Fournisseur |
|---------------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| Chaux éteinte | CH | Chaux et Ciment de St Hilaire |
| Liant routier | ROLAC-OB* | Holcim Belgium / Obourg |
| Clinker CSA | B3 | LH (prototype) |
| Ciment CAC | Ternal EP | Kerneos |
| Laitier de haut fourneau | GGBS | Ecocem |
| Triéthanolamine | TEA | VWR |
| Triisopropanolamine | TIPA | Hebei Hansen Technology |
| MA.P.E/CR 05 AF | MA.P.E/CR 05 AF | MAPEI |
| Solution diluée de nitrite de calcium | SET 02 | Chryso |

[0147] *ROLAC-OB comprend 72% de laitier de haut fourneau, 25% de clinker Portland et 3% de constituants secondaires autorisés selon la norme NF EN 197-1.

[0148] Minéralogie des clinkers testés

[0149]

[Tableaux3]

| | B3 | Ternal EP |
|---|------|--|
| C2S alpha ' % | 2,3 | ND |
| C2S Larnite % | 18 | 13 |
| C2S Gamma % | ND | ND |
| Yeelimite ortho % | 41,3 | ND |
| Yeelimite cubique % | 7,8 | ND |
| Gehlenite % | ND | ND |
| Ternesite % | ND | ND |
| Mayenite % | ND | 64 |
| Calcium Aluminate (CA) % | ND | 2 |
| Brownmillerite % | 19,8 | 15% de Ferrites totales (somme de Brownmillerite et de perovskite) |
| MgAl ₁₀ Fe _{1,4} O ₄ % | 0,3 | ND |
| Ferropervskite % | 10,6 | ND |
| Anhydrite % | 0 | ND |
| Périclase % | ND | ND |
| Arcanite (K ₂ SO ₄) % | ND | ND |
| Autres | ND | 4,5% Quartz (SiO ₂) 1,8% of Iron (III) oxyde (Fe ₂ O ₃)) |

[0150] Teneurs en chrome total dans les liants

[0151] [Tableaux4]

| | B3 | Ternal EP |
|-------------|-----|-----------|
| Cr (ppm) | 141 | 420 |

[0152] Procédé de traitement

[0153] Les échantillons de sol contaminé sont traités par le procédé selon l'invention par les formules notées dans les tableaux ci-dessous selon le protocole suivant :

- Une quantité de sol humide équivalente à 600 g sec de sol est introduit dans un malaxeur de type Perrier.

- Nous entendons par humide, l'humidité naturelle du sol éventuellement ajustée pour optimiser l'hydratation du liant (quantité d'eau extractible par évaporation lors d'un étuvage à 105°C jusqu'à poids constant). La teneur en eau peut être comprise entre 5% et 40% du poids du sol, en fonction de sa nature.
- La formule pour le traitement est introduite en surface puis l'ensemble est malaxé, à petite vitesse, pendant au moins 2 minutes jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène en teinte et en texture.
- L'ensemble du matériau traité est extrait du bol puis conservé pendant 1 heure dans un sac hermétique.
- Au bout d'une heure, l'ensemble est passé sur un tamis de 4 mm. Le refus est cassé à la main ou à l'aide d'un outil afin de faire passer l'ensemble du matériau traité au tamis de 4 mm.
- L'ensemble de la matière tamisée est replacée dans le sac hermétique afin d'éviter toute dessiccation de la matière.

[0154] La maturation du sol traité est réalisée sur une durée de 2 heures, 1 jour, 7 jours, 1 mois, 2 mois ou 6 mois à température ambiante.

[0155] **1/ Solution à base de clinker sulfoalumineux béliitique, de ciment d'aluminates de calcium et de chaux**

[0156]

[Tableaux5]

| N° | Formule | SO4 (mg/kg Sol sec) | | | | | Cr (mg/kg Sol sec) | | | | |
|-----|--|---------------------|------------|-----------|-----------|-----------|--------------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| | | 1 jour | 7 jours | 1 mois | 2 mois | 6 mois | 1 jour | 7 jours | 1 mois | 2 mois | 6 mois |
| 1.1 | Sol 1 non traité | 11182 | 11182 | 11182 | 11182 | 11182 | ND | ND | ND | ND | ND |
| 1.2 | 5% B3 + 3% Ca(OH) 2 | 56 | 297 | 690 | 826 | 1369 | 0,10 | 0,40 | 0,80 | 0,9 | 1,1 |
| 1.3 | 5% [50% B3 + 50% Ternal EP] + 3% Ca(OH) 2 | 23 | 93 | 265 | 360 | 697 | 0,10 | 0,10 | 0,30 | 0,3 | 0,5 |
| 1.4 | 3% B3 + 4% Ca(OH) 2 | 29 | 247 | NM | NM | 427 | 0,10 | 0,40 | 0,60 | 0,6 | 0,8 |
| 1.5 | 3% [50%B3 + 50%Ter nal EP] + 4% Ca(OH) 2 | 35 | 202 | NM | NM | 223 | 0,10 | 0,20 | 0,30 | 0,3 | 0,3 |

[0157] L'exemple 1.1 est un test témoin.

[0158] Les exemples 1.2 et 1.4 sont des tests comparatifs.

[0159] Les exemples 1.3 et 1.5 sont des tests selon l'invention.

[0160] Le traitement avec la combinaison d'un clinker sulfoalumineux bélitique, de chaux et

d'un ciment d'aluminates de calcium (1.3 et 1.5) permet d'améliorer la performance à long terme du traitement comparé à une combinaison d'un clinker sulfoalumineux bélitique et de chaux (1.2 et 1.4) que ce soit pour la libération des ions sulfates ou la libération des ions chromates.

[0161] **2/ Solution à base de clinker sulfoalumineux bélitique, de chaux et d'alkanolamine (TEA ou TIPA)**

[0162] [Tableaux6]

| N° | Formule | SO4 (mg/kg Sol sec) | | | Cr (mg/kgSol sec) | | |
|-----|--|---------------------|--------|--------|-------------------|--------|--------|
| | | 1 jour | 1 mois | 2 mois | 1 jour | 1 mois | 2 mois |
| 2.0 | Sol 2 non traité | 9099 | 9099 | 9099 | ND | ND | ND |
| 2.1 | 3% B3 + 4% Ca(OH) ₂ | 31 | 305 | 468 | 0,10 | 0,60 | 0,7 |
| 2.2 | 3% B3 + 4% Ca(OH) ₂ + 0.003% TIPA | 20 | 153 | 174 | 0,10 | 0,40 | 0,4 |
| 2.3 | 3% B3 + 4% Ca(OH) ₂ + 0.005% TIPA | 21 | 197 | 249 | 0,10 | 0,50 | 0,5 |
| 2.4 | 3% B3 + 4% Ca(OH) ₂ + 0.013% TIPA | 94 | 204 | 277 | 0,10 | 0,50 | 0,6 |
| 2.5 | 3% B3 + 4% Ca(OH) ₂ + 0.027% TIPA | 87 | 143 | 328 | 0,10 | 0,40 | 0,6 |
| 2.6 | 3% B3 + 4% Ca(OH) ₂ + 0.010% TEA | 64 | 134 | 221 | 0,10 | 0,40 | 0,5 |
| 2.7 | 3% B3 + 4% Ca(OH) ₂ + 0.019% TEA | 46 | 128 | 172 | 0,10 | 0,40 | 0,4 |

[0163] L'exemple 2.0 est un test témoin.

[0164] L'exemple 2.1 est un test comparatif.

[0165] Les exemples 2.2 à 2.7 sont des tests selon l'invention.

[0166] La stabilisation des sulfates peut être améliorée de façon significative avec l'ajout de TIPA ou de TEA au liant. Leur présence a également un impact étonnamment positif pour limiter la libération de chrome.

[0167] **3/ Solution à base de clinker sulfoalumineux bélitique, de chaux et des agents réducteurs de sel de chrome hexavalent**

[0168]

[Tableaux7]

| N° | Formule | SO4 (mg/kg Sol sec) | | | | Cr (mg/kgSol sec) | | | |
|-----|--|---------------------|---------|--------|--------|-------------------|---------|--------|--------|
| | | 1 jour | 7 jours | 1 mois | 2 mois | 1 jour | 7 jours | 1 mois | 2 mois |
| 3.0 | Sol 1 non traité | 11182 | 11182 | 11182 | 11182 | ND | ND | ND | ND |
| 3.1 | 3% B3 + 4% Ca(OH)2 | 31 | 88 | 305 | 468 | 0,10 | 0,20 | 0,60 | 0,7 |
| 3.2 | 3% B3 + 4% Ca(OH)2 + 0,03% MA,P,E/CR 05 (**) | 29 | 203 | 194 | 252 | 0,1 | 0,3 | 0,4 | 0,4 |
| 3.3 | 3% B3 + 4% Ca(OH)2 + 1,5% SET02 | 20 | 84 | 167 | 149 | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,4 |

[0169] L'exemple 3.0 est un test témoin.

[0170] L'exemple 3.1 est un test comparatif.

[0171] Les exemples 3.2 et 3.3 sont des tests selon l'invention.

[0172] Le traitement avec la combinaison d'un clinker sulfoalumineux bélitique, de chaux et d'un agent réducteur d'un sel de chrome hexavalent (3.2 et 3.3) permet de diminuer la libération des ions sulfates et d'ions chromates à 1 mois et 2 mois.

[0173] **4/ Solution à base de clinker sulfoalumineux bélitique, de laitier de haut fourneau et de chaux**

[0174]

[Tableaux8]

| N° | Formule | SO4 (mg/kg Sol sec) | | | | Cr (mg/kgSol sec) | | | |
|-----|--|---------------------|---------|--------|--------|-------------------|---------|--------|--------|
| | | 1 jour | 7 jours | 1 mois | 2 mois | 1 jour | 7 jours | 1 mois | 2 mois |
| 4.0 | Sol 1 non traité | 11182 | 11182 | 11182 | 11182 | ND | ND | ND | ND |
| 4.1 | 2,5% B3 + 3,33% Ca(OH)2 | 76 | 169 | 316 | 508 | 0,20 | 0,40 | 0,60 | 0,7 |
| 4.2 | 2,5% B3 + 3,33% Ca(OH)2 + 3% GGBS | 43 | 123 | 142 | 332 | 0,10 | 0,20 | 0,20 | 0,2 |
| 4.3 | 2,5% B3 + 3,33% Ca(OH)2 + 3% GGBS + 3% eau | 90 | 110 | 270 | 264 | 0,30 | 0,20 | 0,20 | 0,2 |
| 4.4 | 2,5% B3 + 3,33% Ca(OH)2 + 3%ROLAC | 202 | NM | NM | 239 | 0,40 | 0,40 | 0,30 | 0,3 |
| 4.5 | 3% B3 + 4% Ca(OH)2 | 29 | 247 | 380 | 310 | 0,10 | 0,40 | 0,60 | 0,6 |
| 4.6 | 4% Ca(OH)2 + 3% GGBS | 2216 | 1129 | 1063 | 841 | NM | NM | NM | NM |
| 4.7 | 3% B3 + 4% Ca(OH)2 + 3% GGBS | 20 | 61 | 152 | 192 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,1 |
| 4.8 | 3% B3 + 4% Ca(OH)2 + 3% GGBS + 3% eau | 20 | 47 | 169 | 177 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,1 |

[0175] L'exemple 4.0 est un test témoin.

- [0176] Les exemples 4.1, 4.5 et 4.6 sont des tests comparatifs.
- [0177] Les exemples 4.2, 4.3, 4.4, 4.7 et 4.8 sont des tests selon l'invention.
- [0178] La performance du traitement est améliorée de façon significative avec l'ajout de laitier de haut-fourneau à 2,5% de clinker B3 mélangé à 3,33% de chaux éteinte (4.2 vs 4.1), ou bien à 3% de clinker B3 mélangé à 4% de chaux éteinte (4.7 vs 4.6). La stabilisation des sulfates est améliorée, et les quantités de chrome libérées sont bien inférieures à 0.5 ppm jusqu'à 2 mois. Le laitier est efficace qu'il soit ajouté tel quel ou bien dans un liant routier (4.4). L'ajout d'eau lors du traitement permet d'améliorer encore plus l'efficacité du traitement (4.3 et 4.8).

Revendications

[Revendication 1] Procédé de traitement d'un sol pollué comprenant au moins le traitement du sol avec, en poids par rapport au poids dudit sol sec :

- de 1,5% à 5,0% d'un premier liant minéral de type clinker sulfoalumineux bélitique
- de 2,0% à 5,0% de chaux, et

caractérisé en ce que le sol est également traité avec un composant additionnel choisi parmi :

- un deuxième liant minéral différent du premier liant minéral en une teneur allant de 1,5% à 5,0% en poids par rapport au poids dudit sol sec,
- une alcanolamine en une teneur allant de 0,001 à 0,050% en poids par rapport au poids dudit sol sec,
- un agent réducteur d'un sel de chrome hexavalent en une teneur allant de 0,01 à 3,00% en poids par rapport au poids dudit sol sec, et
- leur(s) combinaison(s),

et en ce que la chaux est ajoutée au sol pollué dans des proportions supérieures à 30% en poids par rapport au poids total en premier liant minéral, chaux et le cas échéant deuxième liant minéral.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sol est pollué par des anions, tels que des ions sulfates ou des cations de métaux lourds, tels qu'un sel de chrome hexavalent, ou un mélange des deux.

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le clinker sulfoalumineux bélitique comprend en poids par rapport au poids total dudit clinker :

- de 30% à moins de 60% de phase sulfoaluminate $C_4A_xF_yS_z$ avec x variant de 2 à 3, y variant de 0 à 0,5 et z variant de 0,8 à 1,2,
- plus de 15% de phase bélite C_2S incluant au moins 2% de phase bélite sous forme alpha',
- plus de 20% de ferrites.

- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la chaux est de la chaux vive ou de la chaux éteinte, ou un mélange des deux, de préférence de la chaux éteinte.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la chaux est ajoutée au sol pollué dans des proportions supérieures à 50% en poids par rapport au poids total en premier liant minéral, chaux et le cas échéant deuxième liant minéral.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le deuxième liant minéral est un ciment d'aluminates de calcium, de préférence comprenant plus de 60% massique de phase Mayenite C12A7 ou d'un isotype de Mayenite.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le deuxième liant minéral est une addition minérale choisie parmi un laitier de haut fourneau, des cendres volantes, de l'argile calcinée et leurs combinaisons.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'alcanolamine est choisie parmi de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine et leur combinaison.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent réducteur d'un sel de chrome hexavalent est choisi parmi du nitrite de calcium, un réducteur d'un sel de chrome hexavalent à base d'antimoine.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que de l'eau est également ajoutée au sol lors du traitement à un dosage compris entre 1% et 15% en poids par rapport au poids du sol sec.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le traitement comprend le malaxage, avantageusement en continu, du sol avec le premier liant minéral, la chaux et le composant additionnel.
- [Revendication 12] 12. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la stabilisation in situ ou avant mise en stockage de sols pollués notamment par des anions sulfate et/ou des cations de métaux lourds.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 879058
FR 1915469

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|---|--|--|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| X | EP 3 202 741 A1 (CIMENTES FRANÇAIS [FR]) 9 août 2017 (2017-08-09) | 1,2,4-12 | B09C1/08 C04B28/06 |
| A | * alinéas [0001], [0002], [0014], [0015], [0020], [0027], [0033], [0034]; revendications; tableaux 1,7 * | 3 | |
| A,D | WO 2019/162605 A1 (VICAT [FR]) 29 août 2019 (2019-08-29) * page 1, lignes 4-6 * * page 4, lignes 1-19; revendications * | 1-12 | |
| A | JP 2000 086322 A (TAIHEIYO CEMENT CORP) 28 mars 2000 (2000-03-28) * alinéas [0004], [0006], [0010]; revendications * | 1,2,12 | |
| A | WO 2008/053305 A2 (MAPEI SPA [IT]; MAGISTRI MATTEO [IT] ET AL.) 8 mai 2008 (2008-05-08) * revendications * | 1,9 | |
| A | JP 2001 342625 A (MAEDA SEIKAN KK; MAETA TECHNO RES INC) 14 décembre 2001 (2001-12-14) * alinéas [0001], [0006], [0009] * | 1,9 | |
| A | EP 2 105 419 A1 (LAFARGE SA [FR]) 30 septembre 2009 (2009-09-30) * alinéas [0013] - [0016], [0043], [0049]; revendications * | 1-12 | |
| A | FR 2 949 112 A1 (LAFARGE SA [FR]) 18 février 2011 (2011-02-18) * page 5, ligne 29 - page 6, ligne 33; revendications * | 1,3,8 | |
| ----- -/-- | | | |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 18 septembre 2020 | | Theodoridou, K | |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | T : théorie ou principe à la base de l'invention | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul | | E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. | |
| Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie | | D : cité dans la demande | |
| A : arrière-plan technologique | | L : cité pour d'autres raisons | |
| O : divulgation non-écrite | | | |
| P : document intercalaire | | & : membre de la même famille, document correspondant | |

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 2

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
 national

FA 879058
 FR 1915469

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|--|---|--|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| A | WO 2018/186388 A1 (KAO CORP [JP]) 11 octobre 2018 (2018-10-11) * alinéas [0001], [0013]; revendications * ----- | 1,8,9, 11,12 | |
| A | FR 3 056 930 A1 (HOLCIM TECHNOLOGY LTD [CH]) 6 avril 2018 (2018-04-06) * revendications * ----- | 1,2,4,6, 11,12 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) |
| | | | |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 18 septembre 2020 | | Theodoridou, K | |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | |

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 2

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1915469 FA 879058**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **18-09-2020**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| EP 3202741 | A1 | 09-08-2017 | EP 2850037 A1 | 25-03-2015 |
| | | | EP 3202741 A1 | 09-08-2017 |
| | | | FR 2990431 A1 | 15-11-2013 |
| | | | US 2015158063 A1 | 11-06-2015 |
| | | | WO 2013171419 A1 | 21-11-2013 |
| ----- | | | | |
| WO 2019162605 | A1 | 29-08-2019 | FR 3077998 A1 | 23-08-2019 |
| | | | WO 2019162605 A1 | 29-08-2019 |
| ----- | | | | |
| JP 2000086322 | A | 28-03-2000 | AUCUN | |
| ----- | | | | |
| WO 2008053305 | A2 | 08-05-2008 | EG 26517 A | 09-01-2014 |
| | | | EP 1923370 A1 | 21-05-2008 |
| | | | EP 2077979 A2 | 15-07-2009 |
| | | | ES 2395423 T3 | 12-02-2013 |
| | | | HR P20120875 T1 | 30-11-2012 |
| | | | MA 30961 B1 | 01-12-2009 |
| | | | PL 2077979 T3 | 28-02-2013 |
| | | | TN 2009000153 A1 | 18-10-2010 |
| | | | US 2010170420 A1 | 08-07-2010 |
| | | | WO 2008053305 A2 | 08-05-2008 |
| ----- | | | | |
| JP 2001342625 | A | 14-12-2001 | AUCUN | |
| ----- | | | | |
| EP 2105419 | A1 | 30-09-2009 | BR P10908828 A2 | 28-07-2015 |
| | | | CA 2712437 A1 | 01-10-2009 |
| | | | CN 101952216 A | 19-01-2011 |
| | | | EG 27076 A | 18-05-2015 |
| | | | EP 2105419 A1 | 30-09-2009 |
| | | | EP 2285749 A1 | 23-02-2011 |
| | | | ES 2402474 T3 | 06-05-2013 |
| | | | JP 5547173 B2 | 09-07-2014 |
| | | | JP 2011515323 A | 19-05-2011 |
| | | | KR 20100132498 A | 17-12-2010 |
| | | | MA 32244 B1 | 01-04-2011 |
| | | | PL 2285749 T3 | 28-06-2013 |
| | | | RU 2010144065 A | 10-05-2012 |
| | | | UA 100150 C2 | 26-11-2012 |
| | | | US 2011041736 A1 | 24-02-2011 |
| | | | WO 2009118652 A1 | 01-10-2009 |
| | | | ZA 201005283 B | 28-04-2011 |
| ----- | | | | |
| FR 2949112 | A1 | 18-02-2011 | BR 112012003582 A2 | 08-03-2016 |
| | | | CA 2771617 A1 | 24-02-2011 |
| | | | CN 102482148 A | 30-05-2012 |
| | | | CN 107082583 A | 22-08-2017 |

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1915469 FA 879058**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **18-09-2020**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| | | EP 2467346 A1 | 27-06-2012 |
| | | ES 2476271 T3 | 14-07-2014 |
| | | FR 2949112 A1 | 18-02-2011 |
| | | JP 5706417 B2 | 22-04-2015 |
| | | JP 2013502365 A | 24-01-2013 |
| | | KR 20120057616 A | 05-06-2012 |
| | | MY 158125 A | 30-08-2016 |
| | | PL 2467346 T3 | 31-12-2014 |
| | | RU 2012110227 A | 27-09-2013 |
| | | UA 107195 C2 | 10-12-2014 |
| | | US 2012145045 A1 | 14-06-2012 |
| | | WO 2011020958 A1 | 24-02-2011 |
| ----- | | | |
| WO 2018186388 | A1 11-10-2018 | JP 6498716 B2 | 10-04-2019 |
| | | JP 2018177896 A | 15-11-2018 |
| | | PH 12019501977 A1 | 29-06-2020 |
| | | WO 2018186388 A1 | 11-10-2018 |
| ----- | | | |
| FR 3056930 | A1 06-04-2018 | AU 2017338314 A1 | 02-05-2019 |
| | | CA 3038741 A1 | 12-04-2018 |
| | | EP 3523059 A1 | 14-08-2019 |
| | | FR 3056930 A1 | 06-04-2018 |
| | | US 2019224730 A1 | 25-07-2019 |
| | | WO 2018065447 A1 | 12-04-2018 |
| ----- | | | |