

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 178**

51 Int. Cl.:

C04B 18/02 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 28/14 (2006.01)

C04B 28/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2009 E 09783532 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 2334614**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de sedimentos marinos y utilización del producto sólido resultante en morteros u hormigones**

30 Prioridad:

17.10.2008 FR 0857052

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.03.2013

73 Titular/es:

**CIMENTS FRANÇAIS (100.0%)
Tour Ariane Quartier Villon 5 place de la
Pyramide
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:

**CASSAT, PIERRE;
MOUDILOU, EMMANUEL y
LE ROLLAND, BRUNO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 399 178 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento de sedimentos marinos y utilización del producto sólido resultante en morteros u hormigones.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de sedimentos marinos o fluviales de dragado, especialmente sedimentos de zonas portuarias, con el propósito de solidificarlos y asimismo a la utilización en morteros u hormigones del material sólido así obtenido.

10 Los estuarios de puertos se están colmatando progresivamente con sedimentos marinos, que los bloquean y dan lugar a una acumulación de sustancias potencialmente tóxicas. La legislación medioambiental (GEODE, Convención de Londres) prohíbe la descarga de estos sedimentos contaminados en el mar y obliga a las autoridades portuarias a su depósito y tratamiento en tierra.

15 Sin embargo, la muy elevada fluidez de estos materiales en estado crudo (en efecto contienen entre 40% y 80% de agua marina) dificulta mucho su manipulación y tratamiento en tierra. Además, estos sedimentos pueden contener grandes cantidades de metales pesados, particularmente arsénico, cromo y plomo, y también cinc, cobre, cadmio y mercurio, en cantidades del orden de varias decenas de miligramos/kg de materia seca sólida de dicho sedimento. Estos sedimentos también pueden contener PCB. Su tamaño de partícula es muy fino, inferior al milímetro, siendo el tamaño de partícula medio de aproximadamente unas cuantas decenas de micrómetros.

20 Debido a que los sedimentos marinos no pueden verterse en el mar, especialmente en el caso de que se encuentren contaminados, se han contemplado diversos procedimientos para tratar estos sedimentos, en particular destinados a convertir el sedimento contaminado crudo en estado líquido en un material que sea más sólido y por lo tanto más fácil de manipular.

25 Uno de los tratamientos utilizados más habitualmente en la actualidad es el tratamiento mediante reacción con cal viva. Esto se debe a que la cal reacciona instantáneamente, y muy exotérmicamente, con el agua presente en el sedimento (el incremento de temperatura puede alcanzar 140°C), formando portlandita, Ca(OH)_2 . La eliminación del agua libre del sedimento que acompaña a la producción de este precipitado y la evaporación del agua libre producida por exotermia, conducen al secado parcial del sedimento y por lo tanto a su mayor manipulabilidad.

30 Por ejemplo, el tratamiento de un sedimento marino con cal viva a una concentración de aproximadamente 20% permite convertir muy rápidamente el sedimento a una forma manipulable, de hecho en menos de dos horas. Sin embargo, tras estas dos horas, se producen pocos cambios, o ninguno, en su textura.

35 Además, la cal viva es un producto extremadamente peligroso, ya que se convierte en cal apagada mediante un proceso violento y peligroso. Por lo tanto, debe transportarse y utilizarse con precaución. El calor desprendido es tan elevado que, al extinguirse, puede iniciarse la ebullición del agua, escupiendo cal, que es corrosiva. En el contexto de la nueva norma química europea REACH, la cal viva (o la cal grasa) pueden entrar dentro de la clasificación de sustancias que resultan peligrosas o para las que, como mínimo, el fabricante debe demostrar que dispone de procedimientos de utilización segura.

40 Tras el tratamiento con cal, el sedimento tratado generalmente se descarga en un vertedero, sin ser utilizado.

45 Tal como se ha mencionado anteriormente, los sedimentos de dragado, especialmente los obtenidos de zonas portuarias, contienen niveles elevados de metales pesados. Por consiguiente, los sedimentos tratados con cal, al verse sometidos a lixiviación, presentan fracciones solubles considerables y pueden ir desprendiendo los metales pesados. Por lo tanto, deben enviarse a vertederos especiales (centros de almacenamiento final de residuos).

50 Por lo tanto, existe una verdadera necesidad de procedimientos de tratamiento que, por una parte, utilicen composiciones de tratamiento que resulten de utilización menos peligrosa que la cal viva y que, por otra parte, permitan obtener sedimentos tratados que sean resistentes a la lixiviación, principalmente de los metales pesados.

55 También es conocido a partir de la patente EP nº 0 120 097 un procedimiento para el tratamiento de lodos, los cuales contienen metales pesados y un contenido de agua de entre 50 y 60 por ciento en peso, con cemento Portland y cenizas volantes, que conduce a agregados sólidos para el posterior uso en hormigón.

60 De acuerdo con lo expuesto anteriormente, la presente invención proporciona un procedimiento de tratamiento de sedimentos marinos o fluviales de dragado, especialmente de sedimentos de zonas portuarias, cuyo contenido de agua libre es de entre 40% y 80% en peso, para el propósito de obtener un material sólido que resulte fácil de manipular, caracterizado porque comprende las etapas sucesivas siguientes:

65 - mezclar dichos sedimentos con una composición de tratamiento que comprende un ligante sulfoaluminato y por lo menos otro componente seleccionado de entre una fuente de sulfato y un catalizador de las reacciones de hidratación del ligante sulfoaluminato,

- una etapa de fraguado de dicha mezcla, que conduce a una mezcla compacta que presenta un contenido de agua libre inferior a 20% en peso,

5 - fraccionar a continuación dicha mezcla compacta.

La composición de tratamiento puede comprender:

- 10
- un ligante sulfoaluminato y una fuente de sulfato, o
 - un ligante sulfoaluminato y un catalizador de las reacciones de hidratación de dicho ligante sulfoaluminato, o
 - un ligante sulfoaluminato, una fuente de sulfato y un catalizador de las reacciones de hidratación de dicho ligante sulfoaluminato.

15 En el presente procedimiento según la invención, la composición de tratamiento que comprende un ligante sulfoaluminato y una fuente de sulfato y también un catalizador opcional es una composición de utilización menos peligrosa que la cal viva. Esta composición puede utilizarse con el sedimento en un procedimiento simple que implica simplemente mezclar los sedimentos con dicha composición a temperatura ambiente. La etapa de fraguado es una etapa de reposo de la mezcla, durante la que el ligante sulfoaluminato experimenta hidratación en presencia de la gran cantidad de agua libre presente en el sedimento de dragado.

20 De acuerdo con lo expuesto anteriormente, tras una etapa de fraguado con una duración de entre aproximadamente 1 y 7 días, se obtiene una mezcla sólida, seca y compacta que presenta un contenido de agua libre reducido respecto al sedimento inicial. Este contenido de agua libre generalmente es inferior a 20% en peso e incluso puede alcanzar tan sólo 10% en peso de la mezcla total.

25 Finalmente, dicha mezcla compacta se fracciona para su uso posterior (manipulación con palas u otro uso).

30 El ligante sulfoaluminato preferentemente es un clínker sulfoaluminato que comprende y limita C4 A3 \$ como la fase principal (en por ciento en peso). La expresión clínker sulfoaluminato se refiere a cualquier material resultante del calcinamiento, a una temperatura de entre 900°C y 1.450°C (temperatura de clinkerización), de mezclas que contienen por lo menos una fuente de cal (por ejemplo caliza que presenta un contenido de CaO de entre 50% y 60%), por lo menos una fuente de alúmina (por ejemplo bauxitas, alúminas calcinadas u otros productos secundarios de fabricación que contengan alúmina) y por lo menos una fuente de sulfato (yeso, yeso químico, anhidrita natural o sintética, cenizas sulfocálcicas). El clínker sulfoaluminato utilizado en la presente invención preferentemente presenta un contenido de $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$ (también denominado C4 A3 \$) superior al 30%.

35 En la jerga del cemento, los compuestos principales se representan como C para CaO, S para SiO₂, A para Al₂O₃, \$ para SO₃, H para H₂O, y estos serán los utilizados en la totalidad de la presente memoria.

40 Ventajosamente, dicho clínker sulfoaluminato contiene entre 40% y 80% en peso de y limita C4 A3 \$, entre 5% y 15% en peso de C\$ y entre 15% y 25% en peso de belita C2S.

45 Con respecto a la fuente de sulfato, resulta preferente utilizar un sulfato de calcio seleccionado de entre anhidrita, yeso o basanita (hemihidrato de sulfato de calcio), que son reguladores de fraguado que reaccionan con la fase C4 A3 \$ del clínker sulfoaluminato, formando etringita.

50 El catalizador permite acelerar las reacciones de hidratación del ligante sulfoaluminato. En ausencia del catalizador, la hidratación tiene lugar, pero es muy lenta y avanza poco. Este catalizador preferentemente es una sal de litio, ventajosamente una sal soluble, seleccionada de entre carbonato, sulfato o nitrato de litio.

Las composiciones de tratamiento ventajosas comprenden, en porcentaje en peso:

- 55
- entre 49% y 90%, preferentemente entre 80% y 90%, de clínker sulfoaluminato,
 - entre 9% y 51%, preferentemente entre 12% y 20%, de sulfato de calcio,
 - hasta 1%, preferentemente entre 0,20% y 0,90%, de una sal de litio.

60 Inesperadamente se ha descubierto que una composición de tratamiento de este tipo, al añadirla a dicho sedimento en proporciones de entre 1% y 20% en peso de dicho sedimento, proporciona un secado sustancial del sedimento de dragado y también una solidificación que permite la fácil manipulación.

Las proporciones preferidas de dicha composición que se añaden a los sedimentos son de entre 2% y 15% en peso de dicho sedimento, y se han observado resultados ventajosos para valores inferiores al 8% en peso.

65 La composición de tratamiento puede comprender además, además del ligante sulfoaluminato, la fuente de sulfato y el catalizador indicado anteriormente, constituyendo su "principio activo", un ligante hidráulico seleccionado de entre cemento Portland (cemento estandarizado según la norma NF EN 197-1 (del tipo I, II, III, IV y V)), una cal grasa, una

cal hidráulica natural o una cal hidráulica artificial, o una mezcla de dichos ligantes. La proporción de dicho ligante adicional en la composición de tratamiento no debe, sin embargo, exceder preferentemente el 35% en peso, con el fin de proporcionar una textura aceptable.

- 5 Una mezcla de este tipo, que constituye una "dilución" del "principio activo", puede mostrar una buena eficacia, para obtener un material sólido que resulte fácil de manipular, aunque generalmente menos que sin diluir.

10 En el procedimiento según la invención, y tras una etapa de fraguado y secado con una duración de entre 1 y 7 días aproximadamente, el sedimento tratado puede encontrarse presente, tras el fraccionamiento, en forma de gránulos sólidos que contienen un contenido de agua libre inferior al 20% en peso, preferentemente inferior al 10% en peso. La textura del sedimento tratado se mide mediante un texturómetro (particularmente un analizador de textura TA.XT+, por ejemplo un instrumento desarrollado por la compañía STABLE MICRO SYSTEMS), dotado de una sonda cilíndrica de 3 mm². La textura corresponde a la fuerza necesaria para causar que la sonda penetre hasta una profundidad dada con una velocidad dada (la profundidad y la velocidad son idénticas para cada muestra analizada, en el presente caso de 10 mm a una velocidad de 1 mm/min). El sedimento tratado mediante el procedimiento según la invención proporciona un valor de la fuerza de por lo menos 10 newtons, preferentemente de por lo menos 15 newtons.

20 De esta manera, la resistencia a la penetración de la sonda cilíndrica del texturómetro es superior con el sedimento tratado que con el sedimento crudo, para el que el valor es de aproximadamente 0 newtons. Esta medición, utilizando el texturómetro, permite por lo tanto disponer de una estimación cuantitativa del carácter "sólido" del sedimento tratado, y cuantificar esta solidificación mediante la medición de la intensidad de la fuerza correspondiente.

25 Además, se ha encontrado inesperadamente que el sedimento tratado puede introducirse posteriormente en una composición de hormigón o mortero, aunque el sedimento crudo inicial contenga un nivel elevado de cloruros (especialmente en el caso de que el sedimento sea un sedimento de origen marino, tal como sedimentos de dragado portuario).

30 De acuerdo con lo expuesto anteriormente la presente invención se refiere a un hormigón o mortero que incorpora un sedimento tratado según el procedimiento anteriormente descrito según la invención. En particular, el hormigón o mortero puede contener hasta 50% en peso de sedimentos tratados. Por ejemplo, puede prepararse a partir de 10% a 30% en peso de sedimento tratado y un cemento CEM III, y en este caso presenta una fracción lixivable, determinada según la norma NF EN ISO 12457-2, inferior al 1% en peso.

35 Se llevaron a cabo ensayos para determinar que los tres tipos de cementos de alto horno CEM III (principalmente A, B y C, de la norma europea de cementos NF EN 197-1) resultaban adecuados para preparar dichos hormigones o morteros. Esto se debe a que estos cementos contienen diferentes porcentajes de escoria de alto horno.

40 El cemento CEM III/A contiene entre 36% y 65% de escoria y entre 35% y 64% de clínker, el cemento CEM III/B, entre 66% y 80% de escoria y entre 20% y 34% de clínker, y el cemento CEM III/C, entre 81% y 95% de escoria y entre 5% y 19% de clínker.

45 Los hormigones se fabricaron con proporciones de entre 200 y 500 kg/m³ de un cemento CEM III de este tipo, en presencia de entre 10% y 50% de sedimentos tratados mediante el procedimiento según la presente invención.

Se ha observado que los hormigones o morteros de este tipo atrapan sustancialmente la fracción soluble, en otras palabras, la fracción lixivable según la norma mencionada anteriormente.

50 Por lo tanto, el procedimiento según la invención permite convertir en inerte (en otras palabras, inmovilizar) los metales pesados contenidos en el sedimento crudo de dragado.

Por lo tanto, los sedimentos de dragado fluviales o marinos tratados de esta manera pueden reciclarse fácilmente (por ejemplo en hormigones, en plataformas de carretera o en terraplenes).

55 La presente invención se ilustra mediante ejemplos no limitativos, haciendo referencia a las figuras, en las que:

la figura 1 muestra el análisis de tamaños de partícula del sedimento de dragado de ensayo,

60 la figura 2 es un diagrama de bloques del procedimiento según la invención;

la figura 3 muestra el cambio en el nivel de humedad de un sedimento tratado mediante el procedimiento de la presente invención, como función del tiempo de fraguado;

65 la figura 4 es una colección de gráficos que muestra el desarrollo comparativo de la textura (fuerza, en newtons) de un sedimento tratado con diferentes composiciones de tratamiento, como función del tiempo de contacto;

la figura 5 es una colección de gráficos que muestra el desarrollo comparativo de la textura (fuerza, en newtons) de un sedimento tratado con diferentes composiciones de tratamiento, como función del tiempo de contacto.

5 En los ejemplos, posteriormente, se utilizó el procedimiento según la presente invención o según la técnica anterior, partiendo del sedimento.

1. Caracterización de sedimento marino contaminado

10 El sedimento marino de ensayo era un sedimento extraído mediante bombeo del puerto francés de Dunkerque. Sus características físicoquímicas son las siguientes:

- contenido de agua: 71,2% en peso
- densidad: 1,36 kg/m³
- 15 • viscosidad dinámica: 90 mPa·s (a título comparativo: similar al del aceite de oliva=100 mPa·s)
- composición química elemental de la materia seca (MS), medida mediante fluorescencia de rayos X; ver la Tabla 1, análisis elemental (% en peso), a continuación:

Tabla 1

Elemento	Cantidad (en % de MS)
Pérdida por calcinación (LOI) (950°C)	32,28%
SiO ₂	32,08%
CaO	16,95%
Al ₂ O ₃	6,85%
Na ₂ O	4,31%
Fe ₂ O ₃	2,85%
MgO	1,88%
K ₂ O	1,33%
SO ₃	0,73%
TiO ₂	0,38%
P ₂ O ₅	0,23%
MnO	0,05%
SrO	0,03%
Total + LOI	99,95%

20

- otros elementos sometidos a ensayo, ver la Tabla 2.

Tabla 2

Elemento	Cantidad (en % de MS)
S _{total}	0,54%
Cl	4,17%
C _{total}	5,59%
C _{mineral}	3,60%
C _{orgánico}	1,99%
Materia orgánica	3,5%

25

- cantidades de metales pesados y PCB, ver la Tabla 3.

Tabla 3

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

30

- composición mineralógica, ver la Tabla 4.

Tabla 4

Mineral	Fórmula	Proporción
Calcita	CaCO ₃	30%
Cuarzo	SiO ₂	30%
Muscovita	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	10%
Halita	NaCl	10%
Singenita	K ₂ Ca(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	<5%
Ortoclasa	KAlSi ₃ O ₈	<5%
Mullita	Al ₂ (Al _{2,8} Si _{1,2})O _{9,6}	<5%
Albita	NaAlSi ₃ O ₈	<5%
Microclina	KAlSi ₃ O ₈	<5%
Smectita caolinita	Al-Si-O-OH-H ₂ O	<5%

- granulometría:

5 En la figura 1 se muestra el análisis de láser de los tamaños de partícula del sedimento en etanol, en el que se pusieron de manifiesto las características principales siguientes:

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

10 Por lo tanto, el sedimento estudiado es un sedimento ultrafino, caracterizado por las fracciones sólidas siguientes:

-fracción arcillosa <2 μm :	5%
-limo (entre 2 y 63 μm):	55%
-fracción arenosa >63 μm :	40%

2. Diagrama de bloques del procedimiento según la invención

15 Se aplicó el procedimiento según la invención al sedimento mostrado anteriormente, de acuerdo con las etapas sucesivas mostradas mediante un diagrama en la figura 2.

20 El objetivo final del procedimiento (etapa 1 + etapa 2) era obtener un material que cumpliera los requisitos de resistencia mecánica y lixiviación del hormigón, con una fracción soluble (aquella parte del material que es soluble en agua tras el ensayo de lixiviación según la norma NF EN ISO 12457-2) inferior al 1% en peso.

3. Mediciones realizadas

25 En el sedimento tratado se midió la "textura" mediante el procedimiento indicado a continuación.

La textura es uno de los cuatro criterios asociados a las características de los productos alimentarios. Este análisis de la textura permite realizar una medición objetiva mediante un ensayo mecánico.

30 Se realizó dicha medición en los sedimentos tratados con la composición de tratamiento con el fin de verificar su estado sólido y simultáneamente cuantificar dicho estado. El texturómetro utilizado era el instrumento analizador de texturas TA.XT Plus, desarrollado por la compañía STABLE MICRO SYSTEMS.

35 El principio utilizado en el contexto de la presente invención es el de la medición de la fuerza (en newtons) contrapuesta a la penetración forzada de una sonda en el material. La sonda en el presente caso es una sonda cilíndrica con una superficie de contacto de 3 mm². Esta sonda se hace penetrar en el material (aplicación de una fuerza) y el instrumento mide la fuerza contrapuesta a esta presión; el gráfico dibujado indica la fuerza resultante, en newtons.

40 En los ejemplos mostrados, las variaciones de dicha fuerza se midieron principalmente como función del tiempo, con el fin de llevar a cabo comparaciones entre las muestras sometidas a ensayo.

Ejemplo 1 (comparativo): tratamiento del sedimento con cal viva

45 Tras el bombeo de lodo de la zona portuaria, la alternativa al vertido de este sedimento en mar abierto es su tratamiento con cal viva.

La cal viva reacciona inmediatamente y muy exotérmicamente con el agua presente en el sedimento, con un gran incremento de la temperatura, según la reacción $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ (portlandita). La eliminación del agua libre

del sedimento respecto a la formación de dicho precipitado y la evaporación del agua libre debida a la reacción exotérmica implica un "secado parcial" del lodo y por lo tanto, una mayor manipulabilidad.

5 Por lo tanto, se generó una cal "sintética de referencia", de manera que se dispusiese de un punto de formulación de referencia, y estabilidad química y reproducibilidad de los ensayos. Esta cal se preparó mediante descarbonatación de carbonato de calcio durante 24 horas. El protocolo de preparación implica introducir dicho carbonato de calcio en crisoles de alúmina. Tras el calcinado a 950°C, tras enfriarse los crisoles a una temperatura de entre 100°C y 200°C, la cal viva se introdujo en un desecador hasta que la temperatura de la cal fuese de aproximadamente la temperatura ambiente. A continuación, la cal viva se extrajo del desecador y se cribó hasta 40 µm, y finalmente se introdujo en una bolsa herméticamente cerrada, la cual se introdujo en una bolsa del mismo tipo, con el fin de garantizar las mejores propiedades de almacenamiento y evitar su hidratación.

15 Se llevó a cabo el tratamiento de sedimento que contenía 60% de agua marina con 20% de cal viva preparada de esta manera, en la etapa 1 del protocolo descrito en la sección 2, anteriormente. Se midió la consistencia del sedimento tratado utilizando el texturómetro descrito en la sección 3, anteriormente.

20 Resulta evidente que el material sólido obtenido contiene inclusiones de cal sin reaccionar. La reacción en la que se mezclan la cal y el sedimento es altamente exotérmica. Tras 1 a 2 horas, la cal empieza a modificar el sedimento, que adquiere más consistencia y se hace bastante maleable, con una apariencia similar a la de una arcilla de modelar. Esta consistencia no se modificó posteriormente.

Los resultados mostrados en la figura 4 (el gráfico con la línea más gruesa) muestran, como función del tiempo, el cambio de la textura de dicha muestra de sedimento tratada con cal viva (CaO).

25 El tratamiento con cal viva (a una concentración de 20%) de esta muestra de sedimento marino la convierte rápidamente en más manipulable (próximo a 4 newtons en menos de 3 horas). Sin embargo, su textura posteriormente muestra pocos cambios con el tiempo, alcanzando un valor máximo próximo a 6 newtons.

30 **Ejemplo 2: tratamiento del sedimento según la invención - Composición F11**

La composición de tratamiento desarrollada en la presente invención permite evitar los daños de utilización inherentes a la cal viva. El tratamiento de la misma muestra de sedimento que en el Ejemplo 1, se lleva a cabo utilizando 7% de una composición F11 que comprende:

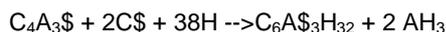
- 35 - 84,9% de clínker sulfoaluminato (que contiene aproximadamente 65% de sulfoaluminato de calcio, C₄A₃S, 15% de C₂S y 20% de belita, C₂S)
- 15% de anhidrita
- 0,1% de carbonato de litio

40 La composición de tratamiento F11 se añade al sedimento que se ha colocado en la base del recipiente de un molino. Se activa el molino inmediatamente, seguido de un tiempo de reposo de 30 segundos y por la molienda nuevamente durante 30 segundos.

45 Se llevan a cabo las mediciones con el texturómetro inmediatamente después del final de la molienda, considerando el tiempo cero, el tiempo correspondiente al contacto de la composición con el sedimento (ver la figura 4). A continuación, se midió la textura en diferentes intervalos.

Se encontró que el sedimento tratado de esta manera presentaba la capacidad de secarse rápidamente.

50 La muy rápida hidratación del sulfoaluminato de calcio (C₄A₃S) que constituye el clínker conduce a la formación de trisulfoaluminato hidratado, denominado etringita, que contribuye a la absorción de una cantidad correspondiente de agua según la ecuación siguiente:



La introducción de sólo 7% de dicha composición de tratamiento proporciona un sedimento tratado cuyo gráfico de variación (ver la figura 3, cuadrados negros) de la textura es muy mayor que el gráfico obtenido con 20% de cal viva. Este resultado demuestra que la composición de tratamiento según la invención es capaz de sustituir la cal en proporciones que son tres veces menores.

60 Se ha observado que el umbral de "manipulabilidad" de un sedimento tratado es similar a un valor de textura medido correspondiente a por lo menos aproximadamente 6 newtons.

Ejemplo 3:

Según el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, se trató la misma muestra de sedimento con diferentes proporciones de composición de tratamiento según la invención, comparándolas con 20% de cal.

5 Se descubrió (ver la figura 3) que el sedimento tratado con las composiciones según la invención se secaba menos rápidamente que con la cal viva pero que, tras 6 horas, para proporciones de composiciones de tratamiento de 7% y 15%, su contenido de humedad era inferior al 15%.

10 Tras 8 horas, todas las muestras tratadas presentaban un contenido de humedad (medido tras el secado en un horno a 105°C) próximo a 10%, o inferior.

15 Considerando el hecho de que la sequedad objetivo (para alcanzar una manipulabilidad efectiva) se alcanza con un porcentaje de humedad inferior al 10%, en comparación con el de la cal viva, que es del 20%, las formulaciones producidas según la invención proporcionan en su totalidad la posibilidad de alcanzar esta sequedad muy rápidamente.

20 El tratamiento mediante el procedimiento según la invención permite alcanzar el mismo nivel de rendimiento que con la cal, en proporciones que son tres veces menores y resulta, además, en mezclas que son más homogéneas, sin ninguna inclusión de ligante no reaccionado, en contraste con la cal viva.

Ejemplo 4

25 Se sometieron a ensayo diferentes fórmulas de composición de tratamiento en un sedimento que contenía 59% de agua libre.

Las proporciones en peso entre sedimento, 93%, y la composición de tratamiento, 7%, se mantuvieron constantes.

30 Las composiciones de ensayo se comparan en la Tabla 5, a continuación. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4, que muestra la fuerza de penetración de la sonda del texturómetro (N) como función del tiempo de contacto del sedimento con la composición de tratamiento.

Tabla 5

Composición	Componente	% en peso
F6	Clínker sulfoaluminato	99%
	Li ₂ CO ₃	1%
F8	Clínker sulfoaluminato	30,7
	Anhidrita	32,9
	CEM I	36,3
	Li ₂ CO ₃	0,1
F9	Clínker sulfoaluminato	30,5
	Anhidrita	32,6
	CEM I	35,9
	Li ₂ CO ₃	1
F10	Clínker sulfoaluminato	84
	Anhidrita	15
	Li ₂ CO ₃	1
F11	Clínker sulfoaluminato	84,9
	Anhidrita	15
	Li ₂ CO ₃	0,1
F12	Clínker sulfoaluminato	30,7
	Anhidrita	32,9
	CEM III	36,3
	Li ₂ CO ₃	0,1
F13	Clínker sulfoaluminato	30,5
	Anhidrita	32,6
	CEM III	35,9
	Li ₂ CO ₃	1

35 Los resultados son bastante concluyentes con respecto a la justificación de un tratamiento con una proporción de 7% con una composición hidráulica apropiada (tipo F10), e indican que el efecto catalítico del carbonato de litio es superior a una proporción de 1% en peso.

La composición de tratamiento preferente en el presente ejemplo era F10, que contenía 15% de sulfato (anhidrita) y 1% de catalizador. La reacción con el clinker y el sulfato produce etringita, que moviliza mucho más agua que el clinker por sí solo (F6).

5 Los resultados de la figura 4 también demuestran que:

- para combinaciones de un clinker sulfoaluminato + CEM III, en una mezcla con anhidrita, incluso en presencia de catalizador en una proporción de 1% en peso (composiciones F12 y F13), la textura es mucho menor que la obtenida con la cal a una proporción de 20%,

10 - la combinación de clinker sulfoaluminato con CEM I, en una mezcla con anhidrita, resulta efectiva, con una cinética más lenta (composiciones F8 y F9 comparadas con las composiciones F10 y F11).

Ejemplo 5: comparativo

15 Los ensayos llevados a cabo con el cemento CEM I en lugar del clinker sulfoaluminato demostraron ser infructuosos: el texturómetro a las 24 horas no alcanzó la mitad del valor obtenido con el clinker sulfoaluminato.

Optimización de la fórmula de la composición de tratamiento

20 Las fórmulas PC1 a PC16, sometidas a ensayo en una proporción de 7% respecto al sedimento, se muestran en la Tabla 6, a continuación; los resultados se muestran en la figura 5.

Tabla 6

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

25 En particular, resulta evidente, al comparar las composiciones de tratamiento PC14 y PC3, por ejemplo, que la presencia del "catalizador" Li₂CO₃ permita duplicar la fuerza de penetración de la sonda del texturómetro, y por lo tanto proporciona un sedimento tratado más fuertemente.

30 A un valor de fuerza inferior a aproximadamente 4 N, el sedimento tratado es pastoso.

Ejemplo 6

35 El sedimento tratado según los ejemplos 2 y 3 posteriormente puede explotarse económicamente mediante la utilización en formulaciones de hormigón o de mortero.

Tras el fraccionamiento, el sedimento tratado se encuentra en forma de gránulos sólidos con un tamaño de entre unos cuantos milímetros y unos cuantos centímetros.

Este material granulado se utilizó posteriormente como componente de una fórmula de hormigón (etapa 2 del esquema mostrado en la sección 2).

El tipo de cemento utilizado era CEM III A/B o C.

En resumen, los diferentes cementos CEM III son los siguientes:

A: 35% a 65% de clínker, 36% a 65% de escoria de alto horno

B: 20% a 34% de clínker, 66% a 80% de escoria de alto horno

C: 5% a 19% de clínker, 81% a 95% de escoria de alto horno

En las fórmulas de hormigón según la presente invención, el abanico de utilización es el siguiente:

cemento: entre 200 y 500 kg/m³ de hormigón

sedimento: entre 0% y 50% de sedimento pretratado

gránulos: aproximadamente 45%

a/c (agua/cemento)=0,3 a 0,7

El hormigón producido en el presente ejemplo presenta la fórmula estándar siguiente (porcentajes del peso total de hormigón):

-30% de sedimento pretratado (ó 650 kg por cada 1 m³ de hormigón)

-15,3% de cemento CEM III A (ó 350 kg por cada 1 m³ de hormigón)

-a/c=0,6

-45,80% de gránulos (ó 1.049 kg por cada 1 m³ de hormigón)

Todos los constituyentes se mezclaron según la norma NF EN 196-1 (procedimientos de ensayo de cementos - parte 1: determinación de resistencias mecánicas).

Los especímenes de ensayo utilizados para determinar la resistencia de los morteros se produjeron en moldes de (4x4x16) cm³, los de los hormigones, en moldes de (16 cm de diámetro y 32 cm de altura), y se mantuvieron durante 24 a 48 horas bajo una humedad del 95% tras el molido. Tras sacarlos de los moldes, los morteros y hormigones se mantuvieron en agua a 20°C previamente a las mediciones.

Cada espécimen de ensayo se sometió a un ensayo flexural y a un ensayo de compresión.

Los trozos se trituraron posteriormente, produciendo un tamaño de partícula inferior a 4 mm, tal como se estipula en la norma de lixiviación NF EN ISO 12457-2 (caracterización de residuos - lixiviación - ensayo de cumplimiento para la lixiviación de materiales residuales granulares y lodos; parte 2: ensayo por lotes de una etapa a una proporción L/S=10 y con un tamaño de partícula inferior a 4 mm). Tras la lixiviación, se realizaron las mediciones de los diversos parámetros definidos en la Directiva 2003/33/CE de 19/12/2002.

Los primeros resultados con los especímenes de ensayo de mortero se proporcionan en la Tabla 7, a continuación:

Tabla 7

	Clases según la Directiva Europea 2003/33/CE			Sedimento crudo	Mortero de control	Mortero (basado en CEM III + 30% de sedimento pretratado en una proporción de 3,5%)	Hormigón (basado en CEM III + 18% de sedimento pretratado en una proporción de 7%)
	Intervalo	III	II				
Resistencia compresiva (MPa)					41,32	9,29	6,1
pH				5,5	12,2	12	10
				mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Fración soluble	0,4	6	10	6,94	0,72	0,76	0,84
en µg/g de MS							

ES 2 399 178 T3

As	500	2.000	25.000	106,68	<200	<200	<200
Ba	20.000	100.000	300.000	45,15	3.399	1,227,22	1.812,55
Cd	40	1.000	5.000	<1	<1	<1	<100
Cr	500	10.000	70.000	<100	<100	<100	<100
Cu	2.000	50.000	100.000	<200	<200	613	651,91
Hg	10	200	2.000	<1	<1	<1	<100
Mo	500	10.000	30.000	91	<100	218	160,37
Ni	400	10.000	40.000	<100	<100	<100	188,86
Pb	500	10.000	50.000	<100	<100	<100	<100
Sb	60	700	5.000	0,47	0,5	1,22	<200
Se	100	500	7.000	7,01	10	26,84	<200
Zn	4.000	50.000	200.000	<200	<200	<200	<200
en mg/kg de MS							
Cl ⁻	800	15.000	25.000	11.123	5	630	1.301
F ⁻	10	150	500	<0,4	5	6,41	9
SO ₄ ²⁻	1.000	20.000	50.000	1.985	160	428	1.621
Fenol	1				<0,025	<0,025	-

Los morteros y hormigones formulados de esta manera presentan características mecánicas y químicas que cumplen las especificaciones de la aplicación deseada, y en particular de clase III (con la excepción de la fracción soluble, la cual es de la clase II) de la Directiva 2003/33/CE d 19/12/2002, que define los criterios y procedimientos para la admisión de residuos en vertederos.

5

En particular, la fracción lixivable es inferior al 1% en peso. Por lo tanto, dicho hormigón retiene con efectividad los metales pesados.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de tratamiento de sedimentos de dragado marinos o fluviales, especialmente sedimentos de zonas portuarias, cuyo contenido de agua libre se encuentra entre 40% y 80% en peso, para el propósito de obtener un material sólido que resulta fácil de manipular, caracterizado porque comprende las etapas sucesivas siguientes:
- mezclar dichos sedimentos con una composición de tratamiento que comprende un ligante sulfoaluminato y por lo menos otro componente seleccionado de entre una fuente de sulfato y un catalizador de las reacciones de hidratación del ligante sulfoaluminato,
 - 10 - una etapa de fraguado de dicha mezcla, que conduce a una mezcla compacta que presenta un contenido de agua libre inferior a 20% en peso,
 - fraccionar a continuación dicha mezcla compacta.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de tratamiento comprende un ligante sulfoaluminato, una fuente de sulfato y un catalizador de las reacciones de hidratación de dicho ligante sulfoaluminato.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de tratamiento comprende un ligante sulfoaluminato y una fuente de sulfato.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de tratamiento comprende un ligante sulfoaluminato y un catalizador de las reacciones de hidratación de dicho ligante sulfoaluminato.
- 30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ligante de sulfoaluminato es un clínker sulfoaluminato que comprende ye'elimita C4 A3\$ como fase principal.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el clínker sulfoaluminato contiene de 40% a 80% en peso de ye'elimita C4 A3\$, de 5% a 15% en peso de C\$ y de 15% a 25% en peso de belita C2S.
- 40 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fuente de sulfato es un sulfato de calcio seleccionado de entre anhidrita, yeso o basanita (hemihidrato de sulfato de calcio).
- 45 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador es una sal de litio, preferentemente una sal soluble, seleccionada de entre carbonato, sulfato o nitrato de litio.
- 50 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de tratamiento comprende, en porcentaje en peso:
- de 49% a 90%, preferentemente de 80% a 90%, de clínker sulfoaluminato
 - de 9% a 51%, preferentemente de 12% a 20%, de sulfato de calcio
 - hasta 1%, preferentemente de 0,20% a 0,90%, de una sal de litio.
- 55 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de tratamiento se añade a dicho sedimento en proporciones de entre 1% y 20%, preferentemente de entre 2% y 15% en peso de dicho sedimento.
- 60 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la duración de la etapa de fraguado es de entre 1 y 7 días aproximadamente, encontrándose el sedimento tratado tras el fraccionamiento en forma de gránulos sólidos que contienen un contenido de agua libre inferior a 10% en peso.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sedimento tratado se introduce posteriormente en una composición de hormigón o mortero.
13. Hormigón o mortero caracterizado porque incorpora un sedimento tratado de acuerdo con el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
14. Hormigón o mortero según la reivindicación 13, caracterizado porque contiene hasta 50% en peso de sedimento tratado.
15. Hormigón o mortero según la reivindicación 14, caracterizado porque se prepara a partir de 10% a 30% en peso de sedimento tratado y a partir de un cemento CEM III.

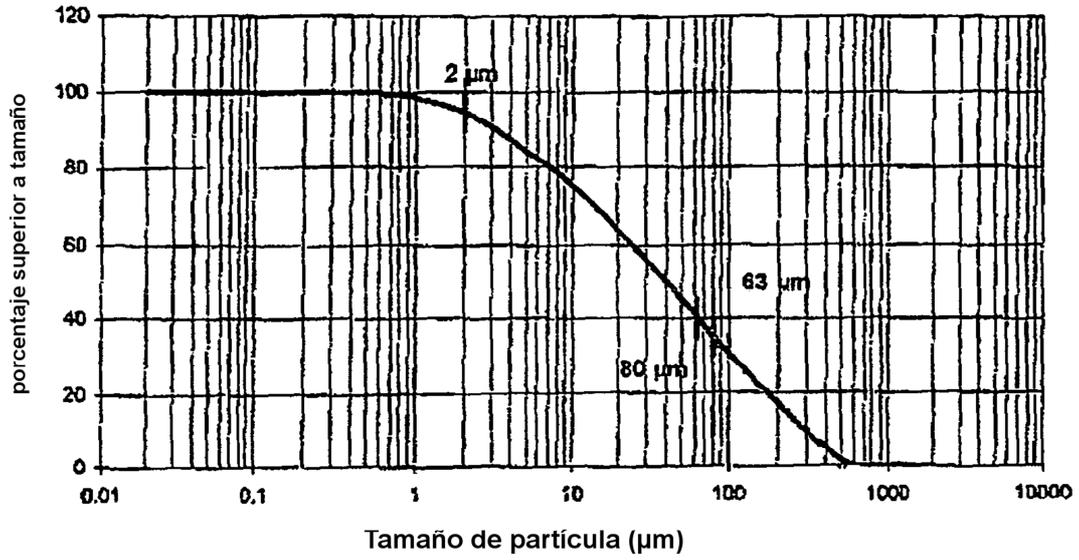


Fig. 1

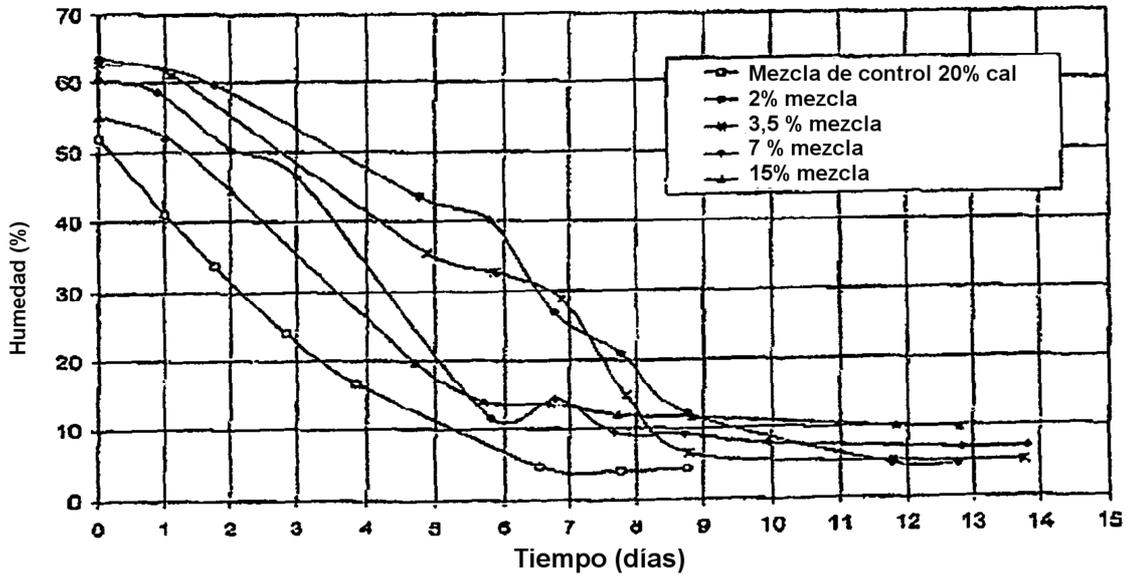


Fig. 3

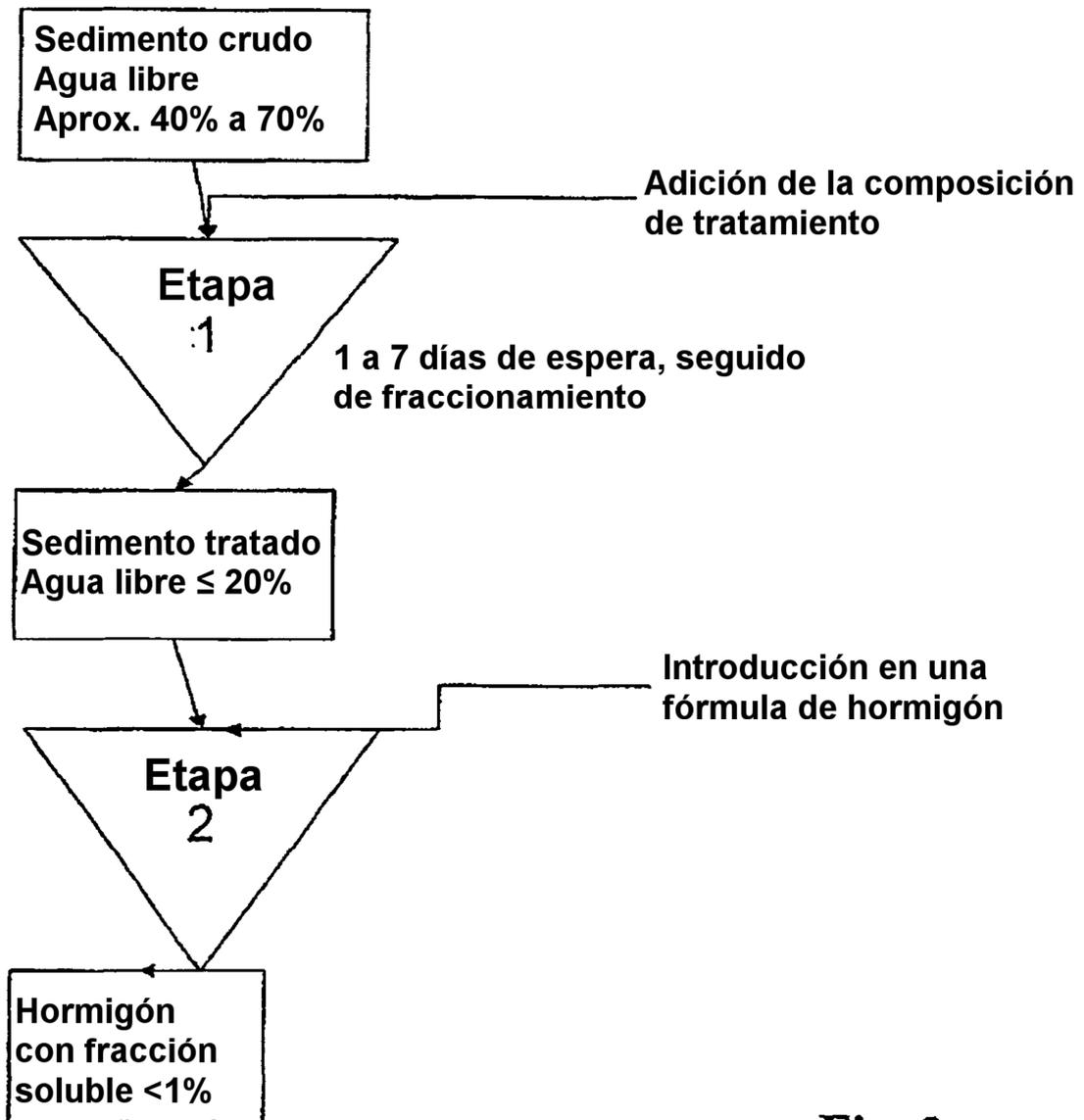


Fig. 2

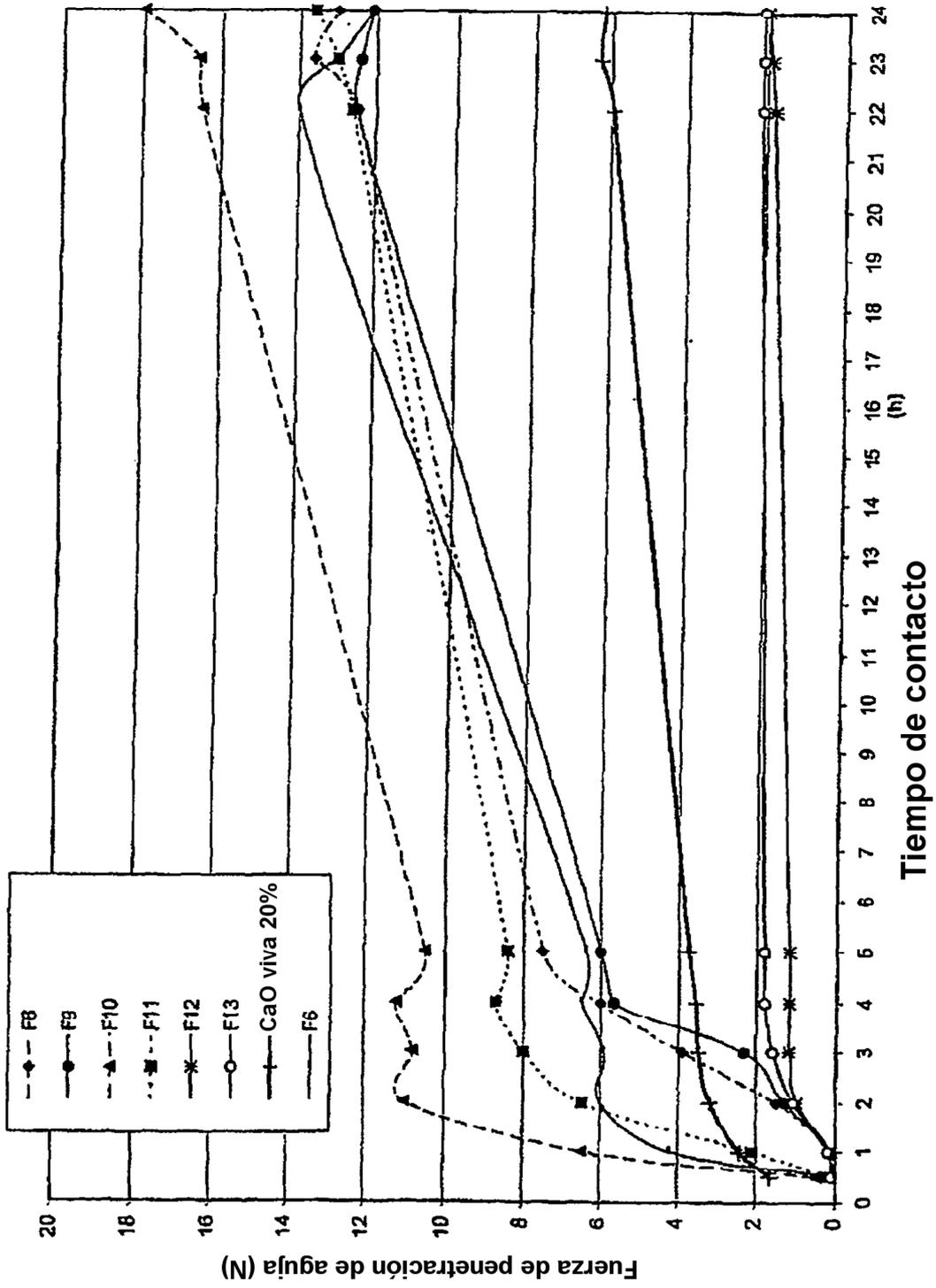


Fig. 4

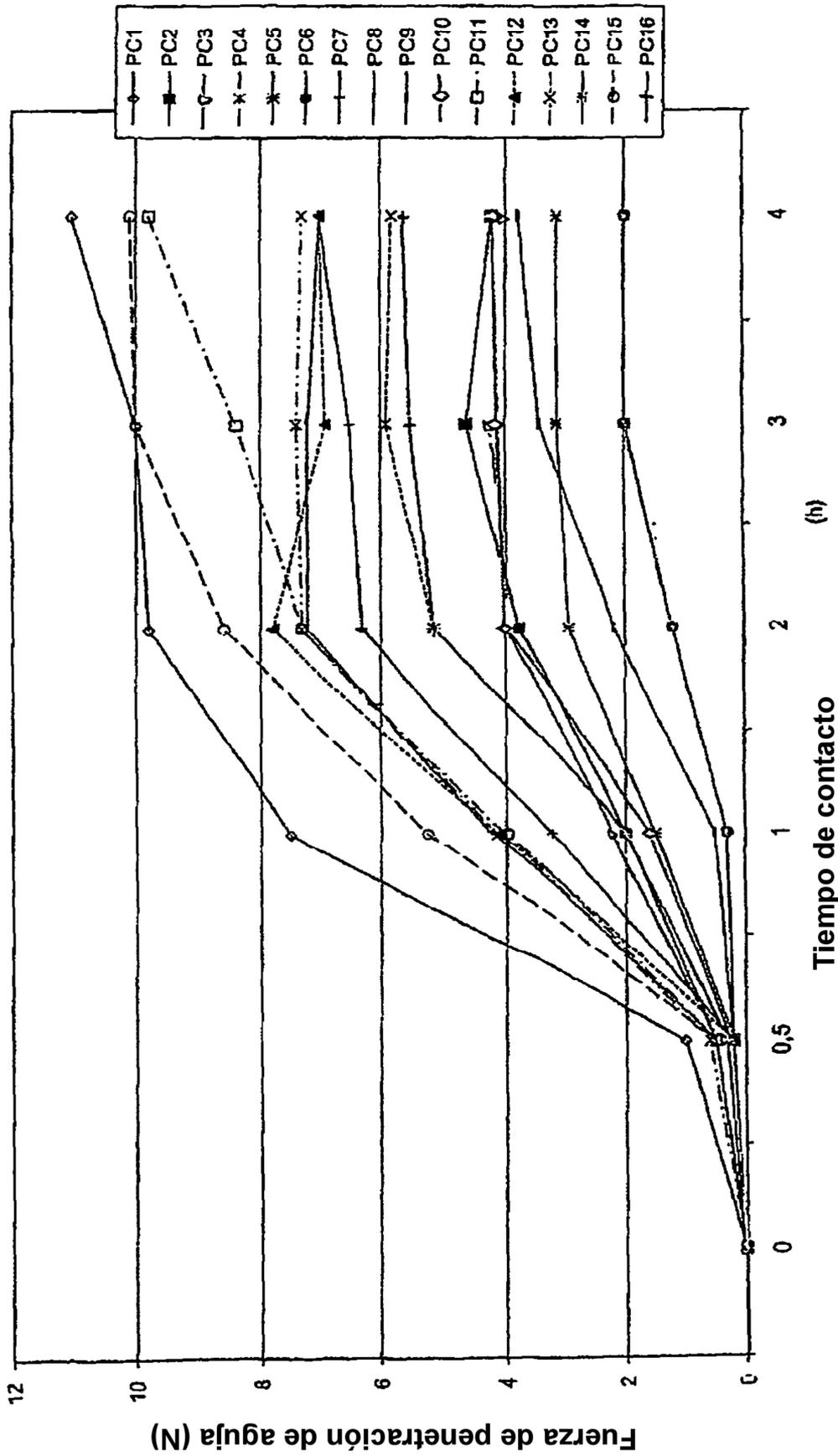


Fig. 5