

Document public

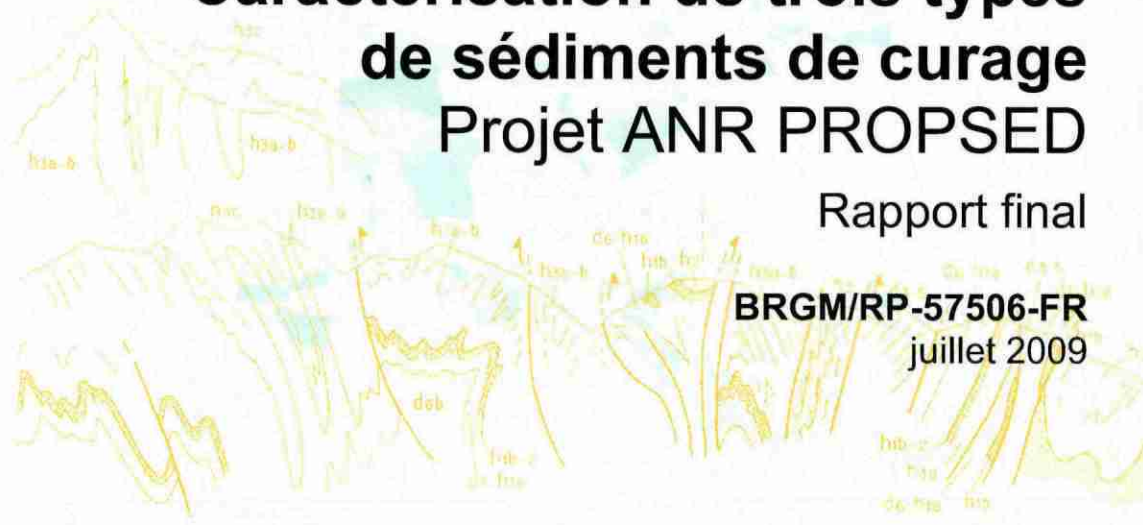


# Caractérisation de trois types de sédiments de curage

## Projet ANR PROPSSED

Rapport final

**BRGM/RP-57506-FR**  
juillet 2009



INERIS



Géosciences pour une Terre durable  
**brgm**

Document public



# Caractérisation de trois types de sédiments de curage

## Projet ANR PROPSÉD

Rapport final

BRGM/RP-57506-FR  
juillet 2009

S. Touzé, M ; Bizi, M ; Save, M. Beaulieu, R. Semlali, A. Bénard, A. Pevère

**Vérificateur :**  
Nom : BRU  
Date : 14/09/09  
Signature :

**Approbateur :**  
Nom : GABRIEL  
Date : 14/09/09  
Signature :

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique, l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.

**Mots clés :** Sédiments, Caractérisation, Analyse chimique, Minéralogie, Analyse granulochimique, Sédimentation, Filtration.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

**Touzé S., Bizi M., Save M., Beaulieu M., Semlali R., Benard A., Pevere A. (2009) –** Caractérisation de trois types de sédiments de curage. BRGM/RP-57506-FR, 76 p., 44 tabl., 14 fig.

## Synthèse

Le projet PROPSED est un projet financé par l'ANR qui repose sur un partenariat entre un industriel (EXTRACT) et des centres de recherche (BRGM, CEREGE, LGC et INERIS). Il a pour objectif de développer des solutions technologiques novatrices basées sur un tri physique ou physico-chimique, permettant de traiter dans des conditions économiques attrayantes, la fraction fine des sédiments. La cible du projet est la fraction fine  $< 80 \mu\text{m}$  des sédiments pollués. Les solutions développées doivent permettre de produire une fraction minérale 10-80  $\mu\text{m}$  non ou peu polluée et une fraction ultrafine dans laquelle sera concentrée la pollution. La recherche des procédés de tri les mieux adaptés repose sur l'étude de trois catégories de techniques de traitement : les techniques de séparation gravimétrique, les techniques de flottation et les techniques d'attrition.

Le projet est structuré en trois tâches qui couvrent les différentes échelles, depuis le laboratoire jusqu'à la démonstration. La première tâche vise à caractériser les trois échantillons tests ; cette tâche fait l'objet du présent rapport. La seconde tâche se concentre sur le développement de méthodes de traitement aussi bien pour la séparation solide/solide que la séparation solide/liquide et la dernière tâche se focalise sur la conception d'un schéma de procédé et l'identification des filières.

Trois types de sédiments pollués ont été sélectionnés : fluviaux (lot A), lacustres (lot B) et maritimes (lot C). Les échantillons A et B proviennent d'une unité de traitement sur berge utilisant un procédé de séparations physiques : dégrillage et séparation granulométrique par hydrocyclonage. L'échantillon C provient d'une zone de lagunage dynamique, sa division a été réalisée au laboratoire. Chacun des échantillons est divisé en trois fractions : la fraction Brut (0-4 mm) qui correspond à la fraction draguée dégrillée, la fraction Sable (0.080-4 mm) qui correspond à la fraction potentiellement valorisable et la fraction Fine ( $< 0.080 \text{ mm}$ ) qui est la fraction visée par ce projet.

La granulométrie des trois sédiments sélectionnés montre qu'ils sont riches en particules fines : 42 % à 51 % des fractions Brutes sont  $< 20 \mu\text{m}$ . Les fractions ultra-fines ( $< 20 \mu\text{m}$ ) du produit Fin (produit industriel  $< 80 \mu\text{m}$ ) représentent 72 % pour le lot A, 56 % pour le lot B et 80 % pour le lot C. La fraction « propre » récupérable des produits Fins (coupure de nos séparations autour de  $20 \mu\text{m}$ ) correspond donc à environ 44 % pour le lot B, ce qui représente une marge de progression importante mais, elle représente seulement 20 % pour le lot C.

La fraction organique présente une composition similaire pour les trois sites étudiés. Cette composition se caractérise par une proportion importante de composés aliphatiques et 35-40 % de composés aromatiques. La forte proportion de composés alkyls par rapports aux alkyls-O suggère pour chacun des sites la présence de polluants de type hydrocarbures au sein des sédiments. La composition de la matière organique est identique dans les fractions Brutes et Fines d'un même site. On n'a donc

pas de phénomènes de fractionnement/rationnement des composés organiques en fonction de la granulométrie.

Les polluants suivis ont été identifiés selon des analyses préliminaires réalisées par les maîtres d'ouvrage. Afin de limiter la caractérisation des polluants à l'essentiel, elle s'est attachée aux valeurs limites d'acceptation des produits en « déchets inertes » (arrêté du 15/03/2006) ; ces valeurs sont actuellement utilisées pour la valorisation des sables en travaux publics. Sur les trois échantillons fournis, la pollution principale vient de polluants organiques de type HCT et HAP. Les concentrations en métaux lixiviables ne dépassent pas les limites d'acceptation.

Fractions granulo. mm	A			B				C		
	Rép. gra. %	HCT mg/kg	Rep HCT %	Rép. gra %	HCT mg/kg	Rép. HCT %	HAP mg/kg	Rép. gra %	HCT mg/kg	Rép. HCT %
> 0,5				2,5	4120	1,8	130	0,03	400	0,0
0,08 - 0,16	7,6	28600	14,8	8,6	2190	3,4	138	0,38	400	0,0
0,04 - 0,08	6,5	9060	4,0	12,6	2540	5,7	144	8,88	1390	3,2
0,02 - 0,04	13,4	4810	4,4	20,0	2615	9,3	147	10,53	1570	4,3
0,01 - 0,02	16,2	4035	4,4	8,1	7060	11,0	147	7,60	800	1,6
< 0,01	56,2	19000	<b>72,4</b>	48,1	8020	<b>68,7</b>	119	72,58	4850	<b>90,9</b>
Reconstitué	100,0	14752	100,0	100	5612	100,0	132	100,00	3870	100,0
Analysé		15500			4600		139			

Tableau - Qualités des fractions fines, objet de l'étude de traitement.

Les résultats d'analyses sur les HCT montrent qu'il existe un enrichissement en HCT des fractions fines par rapport aux fractions grenues. Cet enrichissement allié à la forte proportion de fines dans le Brut aboutit à ce que plus de quasi 70 % des HCT sont dans la fraction < 10 µm pour les trois lots. Pour les deux échantillons classifiés industriellement (A et B) les fractions les plus grossières ont également des teneurs élevées en HCT et en MO (> 35 %). Les fractions grossières comportent de nombreux débris végétaux de taille quasi millimétrique. Il existe une corrélation entre MO et HCT pour les valeurs de COT extrêmes. Par contre, il n'est pas possible de distinguer une corrélation entre HCT et MO sur les ultra-fines, celles-ci sont riches en HCT malgré une teneur de COT < 8 %. L'enrichissement de cette fraction n'est donc pas dû à la MO mais à l'affinité des hydrocarbures pour les argiles. Il est tout de même important de noter que dans le produit Fin, toutes les fractions sont trop fortement polluées (teneurs > 500 mg/kg) pour envisager un tri par classification uniquement. Par ailleurs, la répartition des HAP dans le produit Fin est très uniforme, ce qui démontre l'absence de liens avec les autres hydrocarbures et avec la Matière Organique.

Les essais sur la table densimétrique montrent que 95 % à 99 % de la pollution en HCT se retrouve dans les légers pour le lot A, 89 % à 94 % pour le lot B et 93 % à 98 % pour le lot C. Ce rendement élevé permet de mettre en évidence que le tri densimétrique est une technologie efficace sur ce produit. La quantité potentielle de lourds pouvant être isolée est comprise entre 20 % et 30 % en masse pour les trois lots, cela ne représente pas un gain conséquent par rapport à la totalité du produit Fins, en raison de la distribution granulométrique très particulière de ces sédiments.

Cependant, cela peut être rentable si les Fins sont classés en produit dangereux et nécessite une évacuation en Centre de Stockage de Déchets Ultimes (CSDU) de classe I. Malgré ces rendement, les teneurs des produits lourds ne permettent pas de les classer en produits inertes (HCT < 500 mg/kg). La séparation n'est pas assez performante. De nombreux inclassés polluent la fraction lourde. L'observation visuelle des produits a permis de constater que les particules plurimillimétriques de MO n'étaient pas évacuées avec les légers. Ces particules se comportent comme des particules lourdes à cause de leur volume important. Pour qu'un tri densimétrique soit efficace (séparation en fonction de la masse volume uniquement) il est nécessaire que la gamme de taille soit restreinte, ce qui n'est pas le cas de la fraction fine (0-80 µm + particules plurimillimétriques de MO).

Cette étude de caractérisation a permis de voir que les matériaux à traiter comportaient une fraction ultra-fine importante, ce qui limite considérablement la quantité de produits pouvant être valorisée. Les résultats de la tâche 3 montreront si l'opération s'avère techniquement et économiquement viable pour une quantité valorisable maximale comprise entre 20 et 44 % selon les lots. La granulochimie a montré que tous les lots d'études sont pollués par des HCT, et qu'une simple coupure granulométrique n'est pas suffisante pour obtenir un produit propre. Les tests de tri densimétrique ont permis un tri efficace de ces produits, cependant il ne permet pas d'atteindre les performances escomptées (valeurs < seuil réglementaire classe I). Il est donc nécessaire d'évaluer la pertinence de techniques plus performantes.



## Sommaire

<b>1. Introduction</b> .....	<b>13</b>
<b>2. Échantillonnage et méthode d'analyse</b> .....	<b>15</b>
2.1. CHOIX DES CIBLES .....	15
2.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS .....	15
2.2.1. Domaine continental fluvial, lot A .....	15
2.2.2. Domaine continental lacustre, lot B .....	16
2.2.3. Domaine maritime, lot C .....	17
2.3. MÉTHODES D'ANALYSE .....	18
2.3.1. Analyse granulométrique .....	18
2.3.2. Analyses minéralogiques et chimiques .....	18
2.3.3. Autres analyses .....	21
2.3.4. Tests élémentaires d'étude du comportement des sédiments .....	23
2.4. LIMITES RÉGLEMENTAIRES DE RÉFÉRENCE.....	24
<b>3. Caractérisation des sédiments provenant du domaine continental fluvial, lot A</b> .....	<b>27</b>
3.1. CARACTÉRISATION DU SÉDIMENT BRUT ET DES PRODUITS INDUSTRIELS .....	27
3.1.1. Distribution granulométrique.....	27
3.1.2. Analyse minéralogique .....	28
3.1.3. Analyse chimique des sédiments bruts .....	29
3.1.4. Granulochimie .....	32
3.2. CARACTÉRISATION PHYSIQUE DE LA FRACTION 0-80 µM PRODUITE INDUSTRIELLEMENT .....	36
3.2.1. Densité des phases porteuses .....	36
3.2.2. Aptitude au tri densimétrique .....	37
3.2.3. Aptitude à la déshydratation .....	38
3.3. CARACTÉRISATION DE LA FRACTION 0-10 µM.....	41
3.4. POTENTIEL DE VALORISATION DE LA FRACTION < 80 µM .....	46
3.4.1. Évaluation des performances de l'hydrocyclonage industriel.....	47
3.4.2. Traitement densimétrique.....	48



<b>4. Caractérisation des sédiments provenant du domaine continental lacustre, lot B.....</b>	<b>49</b>
4.1. CARACTÉRISATION DU SÉDIMENT BRUT ET DES PRODUITS INDUSTRIELS.....	49
4.1.1. Distribution granulométrique .....	49
4.1.2. Analyse minéralogique.....	50
4.1.3. Analyse chimique des sédiments bruts.....	51
4.1.4. Granulochimie .....	53
4.2. CARACTÉRISATION PHYSIQUE DE LA FRACTION 0-80 µM PRODUITE INDUSTRIELLEMENT .....	56
4.2.1. Densité des phases porteuses.....	56
4.2.2. Aptitude au tri densimétrique .....	56
4.2.3. Aptitude à la déshydratation.....	57
4.3. CARACTÉRISATION DE LA FRACTION 0-10 µM .....	60
4.4. POTENTIEL DE VALORISATION DE LA FRACTION < 80 µM .....	61
4.4.1. Évaluation des performances de l'hydrocyclonage industriel .....	61
4.4.2. Traitement densimétrique .....	62
<b>5. Caractérisation des sédiments provenant du domaine maritime, lot C.....</b>	<b>63</b>
5.1.1. Distribution granulométrique .....	63
5.1.2. Analyse minéralogique.....	64
5.1.3. Analyse chimique des sédiments bruts.....	65
5.1.4. Granulochimie .....	67
5.2. CARACTÉRISATION PHYSIQUE DE LA FRACTION 0-80 µM PRODUITE PAR TAMISAGE .....	69
5.2.1. Densité des phases porteuses.....	69
5.2.2. Aptitude au tri densimétrique .....	70
5.2.3. Aptitude à la déshydratation.....	70
5.3. CARACTÉRISATION DE LA FRACTION 0-10 µM .....	73
5.4. POTENTIEL DE VALORISATION DE LA FRACTION < 80 µM .....	74
5.4.1. Traitement densimétrique .....	74
<b>6. Conclusion.....</b>	<b>75</b>

## Liste des figures

Figure 1 - Schéma de préparation du brut du lot C. ....	17
Figure 2 - Courbe de décantation du lot A Fin. ....	39
Figure 3 - Profils de densité des sédiments du lot A Fin. ....	40
Figure 4 - Diffractogrammes de la fraction <10µm, lot A. ....	42
Figure 5 - Spectre RMN 13C des deux fractions issues des trois lots de sédiments. ....	44
Figure 6 - Répartition des différents types de composés organiques au sein des deux fractions issues des trois lots de sédiments. ....	45
Figure 7 - Courbe de partage de la surverse, lot A. ....	47
Figure 8 - Courbe de décantation du lot B Fin. ....	58
Figure 9 - Profils de densité des sédiments du lot B Fin. ....	59
Figure 10 - Diffractogrammes de la fraction < 10 µm, lot B. ....	60
Figure 11 - Courbe de partage de la surverse de l'hydrocyclonage industriel, lot B. ....	61
Figure 12 - Courbe de décantation du lot C Fin. ....	71
Figure 13 - Profils de densité des sédiments du lot C Fin. ....	72
Figure 14 - Diffractogrammes de la fraction < 10 µm, lot C. ....	73

## Liste des tableaux

Tableau 1 - Répartition granulométrique des produits industriels, lot A. ....	16
Tableau 2 - Répartition granulométrique des produits industriels, lot B. ....	16
Tableau 3 - Répartition granulométrique des produits préparés au BRGM, lot C. ....	17
Tableau 4 - Qualité des sédiments établie selon l'arrêté du 9 août 2006. ....	25
Tableau 5 - Seuils d'acceptabilité des déchets en centre de stockage pour déchets inertes, déchets non dangereux et déchets dangereux. ....	26
Tableau 6 - Répartition granulométrique du lot A. ....	28
Tableau 7 - Composition minéralogique du lot A et de ses sous-produits. ....	29
Tableau 8 - Teneur en carbone organique, indice phénol et concentrations en organoétains, HAP et PCB dans les fractions granulométriques 0-4 mm et < 0,05 mm des sédiments du lot A. ....	30
Tableau 9 - Concentrations en contaminants métalliques dans les fractions granulométriques 0-4 mm et < 0,05 mm des sédiments du lot A. ....	31
Tableau 10 - Résultats d'analyse et répartition du COT sur les fractions granulométriques du lot A: Brut, Sable et Fin. ....	33
Tableau 11 - Résultats d'analyses des métaux sur les fractions granulométriques du lot A: Brut, Sable et Fin. ....	33

Tableau 12 - Résultats d'analyse et répartition des hydrocarbures totaux (HCT) dans les fractions granulométriques du lot A: Brut, Sable et Fin.....	34
Tableau 13 - Teneurs en MO (teneurs calculées) sur les fractions granulométriques du lot A, Fin. ....	34
Tableau 14 - Densité moyenne des MM et MO par fractions granulométriques, lot A Fin.....	37
Tableau 15 - Répartition et analyses des produits obtenus lors de la séparation sur table Mozley. ....	37
Tableau 16 - Principales caractéristiques physiques du lot A Fin. ....	38
Tableau 17 - Performances de la décantation naturelle (hors zone de compression) du lot A Fin. ....	39
Tableau 18 - Principales caractéristiques de filtration du lot A Fin.....	41
Tableau 19 - Résistance moyenne à la filtration du lot A Fin (< 80 µm) et Ultra-Fin(< 10 µm). ....	46
Tableau 20 - Répartition granulométrique du lot B. ....	49
Tableau 21 - Composition minéralogique du lot B et de ses sous-produits. ....	50
Tableau 22 - Concentrations en contaminants métalliques dans les fractions granulométriques 0-4mm et < 0,80 mm des sédiments du lot B.....	51
Tableau 23 - Teneur en carbone organique, indice phénol et concentration en organoétains, HAP et PCB dans les fractions granulométriques 0-4 mm et < 0,08 mm des sédiments du lot B. ....	52
Tableau 24 - Résultats d'analyse et répartition du COT sur les fractions granulométriques du lot B: Brut, Sable et Fin.....	54
Tableau 25 - Résultats d'analyses des métaux sur les fractions granulométriques du lot B: Brut, Sable et Fin. ....	54
Tableau 26 - Résultats d'analyse et répartition des hydrocarbures totaux (HCT) et des HAP dans les fractions granulométriques du lot B : Brut et Fin. ....	55
Tableau 27 - Teneurs en MO (teneurs calculées) sur les fractions granulométriques du lot B, Fin. ....	56
Tableau 28 - Répartition et analyses des produits du traitement du sédiment B Fin par table Mozley.....	57
Tableau 29 - Principales caractéristiques physiques du lot B Fin. ....	57
Tableau 30 - Performances de la décantation naturelle (hors zone de compression) du lot B Fin. ....	58
Tableau 31 - Principales caractéristiques de filtration du lot B Fin.....	59
Tableau 32 - Répartition granulométrique du lot C.....	63
Tableau 33 - Composition minéralogique du lot C et de ses sous-produits. ....	64
Tableau 34 - Concentrations en contaminants métalliques dans les fractions granulométriques 0-4 mm et < 0,08 mm des sédiments du lot C. ....	65
Tableau 35 - Teneur en carbone organique total, indice phénol et concentration en organoétains, HAP et PCB dans les fractions granulométriques 0-4mm et < 0,08 mm des sédiments du lot C. ....	66

Tableau 36 - Résultats d'analyse et répartition du Carbone Organique total (COT) dans les fractions granulométriques du lot C : Brut et Fin.....	67
Tableau 37 - Résultats d'analyse et répartition des hydrocarbures totaux (HCT) dans les fractions granulométriques du lot C : Brut et Fin. ....	68
Tableau 38 - Résultats d'analyse en métaux et produits organiques dans les fractions granulométriques du lot C Fin.....	68
Tableau 39 - Densité moyenne des MM et MO par fractions granuloémtriques, lot C Fin. ....	69
Tableau 40 - Répartition et analyses des produits du traitement du sédiment C Fin par table Mozley. ....	70
Tableau 41 - Principales caractéristiques physiques du lot C Fin. ....	70
Tableau 42 - Performances de la décantation naturelle (hors zone de compression) du lot B Fin.....	71
Tableau 43 - Principales caractéristiques de filtration du lot C Fin. ....	72
Tableau 44 - Qualités des fractions fines, objet de l'étude de traitement. ....	75



# 1. Introduction

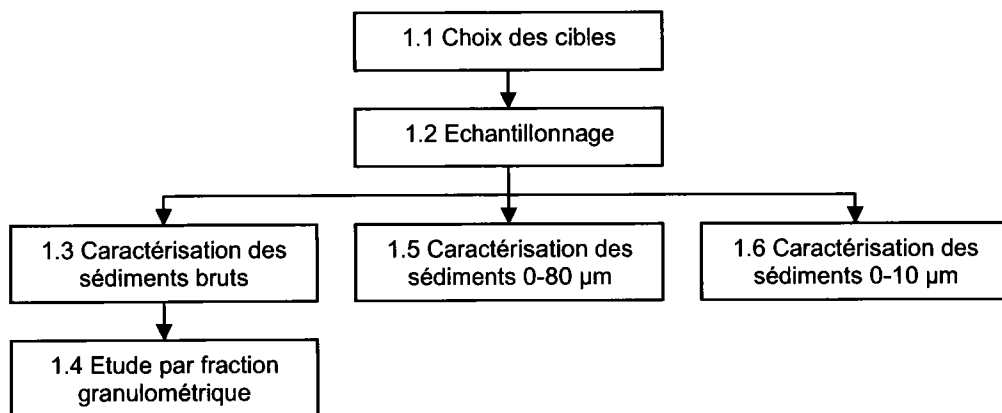
Le projet PROPSSED est un projet financé par l'ANR qui repose sur un partenariat entre un industriel (EXTRACT) et des centres de recherche (BRGM, CEREGE, LGC et INERIS). Il a pour objectif de développer des solutions technologiques novatrices basées sur un tri physique ou physico-chimique, permettant de traiter dans des conditions économiques attrayantes, la fraction fine des sédiments. La cible du projet est la fraction fine  $< 80 \mu\text{m}$  des sédiments pollués. Les solutions développées doivent permettre de produire une fraction minérale  $10\text{-}80 \mu\text{m}$  non ou peu polluée et une fraction ultrafine dans laquelle sera concentrée la pollution.

Le projet est structuré en trois tâches principales :

- caractérisations des sédiments ;
- développement de méthodes de traitement ;
- validation d'un schéma de traitement.

Le présent rapport concerne uniquement la première tâche. Le travail de caractérisation a pour objectifs d'identifier les polluants majeurs contenus dans les sédiments et de déterminer les caractéristiques différenciatrices des constituants (état, taille, forme, densité, etc.) qui serviront de base pour les opérations unitaires de traitement.

L'organisation de la tâche caractérisation est détaillée dans le schéma ci-dessous :





## 2. Échantillonnage et méthode d'analyse

### 2.1. CHOIX DES CIBLES

Trois types de sédiments pollués ont été sélectionnés. Ils correspondent aux trois domaines dans lesquels des sédiments sont dragués en France : les domaines fluviaux, lacustres et maritimes.

Deux proviennent de chantiers de curage gérés par Extract-Ecoterres et un géré par un autre opérateur.

Les lots d'échantillons correspondant aux trois sites choisis ont été identifiés de la manière suivante :

- lot A : domaine continental fluvial ;
- lot B : domaine continental lacustre ;
- lot C : domaine maritime.

### 2.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

#### 2.2.1. Domaine continental fluvial, lot A

Le lot A provient d'un port fluvial de la région parisienne sur lequel une opération de dragage et de traitement des sédiments a été menée. Le traitement industriel est avant tout une séparation granulométrique. Il consiste à effectuer un dégrillage à 10 mm et 4 mm suivi d'une coupure granulométrique par hydrocyclonage à 80 µm. Les refus de dégrillage sont constitués essentiellement de déchets anthropiques (capsules, plastiques, verres) et de déchets organiques (feuilles, bois, végétaux) ; ce sont des déchets inertes envoyés en centre de stockage pour déchets inertes. Les matériaux grossiers (> 80 µm), des sables et des graviers, sont valorisés en sous-couche routière tandis que les fins sont traités par bioremédiation avant d'être mis en centre de stockage pour déchets non dangereux ou inertes.



La répartition des fractions granulométriques obtenue sur l'installation est la suivante :

Fraction granulométrique (mm)	Répartition granulométrique (%)
> 10	7
4-10	2
0.080-4	30
< 0.080	61

Tableau 1 - Répartition granulométrique des produits industriels, lot A.

Les échantillons constitutifs du lot A ont été prélevés sur la chaîne de traitement d'Extract, après une semaine de fonctionnement de celle-ci afin d'obtenir des produits moyens représentatifs de la campagne de dragage.

Les échantillons fournis pour l'étude sont les suivants :

- 0-4 mm = Brut (B), 30L (sédiment brut dégrillé) ;
- 0.080-4mm = Sable (S), 15L ;
- < 0.080 mm = Fin (F), 270L (+ 150L de produit Fin floculé et épaissi prélevé en base de l'épaississeur industriel).

### 2.2.2. Domaine continental lacustre, lot B

Le lot B provient d'un domaine lacustre de la région parisienne. Le dragage est effectué par une drague hydraulique qui expédie le sédiment vers l'unité de traitement sur berge où il est traité suivant le même procédé que le lot A : dégrillage et séparation granulométrique par hydrocyclonage. Le matériau fin est récupéré après filtration et est acheminé vers un centre de bioremédiation.

La répartition des fractions granulométriques obtenue sur l'installation est la suivante :

Fraction granulométrique (mm)	Répartition granulométrique (%)
> 4	1
0.080-4	24.5
< 0.080	74.5

Tableau 2 - Répartition granulométrique des produits industriels, lot B.

Comme pour le lot A, les sédiments ont été prélevés sur la chaîne de traitement d'Extract, après une semaine de fonctionnement de celle-ci afin d'obtenir des produits moyens représentatifs de la campagne de dragage.

Les échantillons fournis pour l'étude sont les suivants :

- 0-4 mm = Brut (B), 30L (sédiment brut dégrillé) ;
- 0.080-4 mm = Sable (S), 5L ;
- < 0.080 mm = Fin (F), 270L (+ 150L de produit Fin floculé et épaissi).

### 2.2.3. Domaine maritime, lot C

Le lot C provient d'une zone portuaire maritime de la côte française Nord. Les sédiments y sont traités par lagunage dynamique après dragage hydraulique. Le produit fourni au BRGM pour l'étude est du sédiment brut épaissi ( $4 \times 0,5 \text{ m}^3$ ), prélevé par pelle mécanique. La préparation d'un lot d'essai < 80  $\mu\text{m}$  a été faite par tamisage dans la halle pilote du BRGM suivant le procédé présenté dans la Figure 1 :

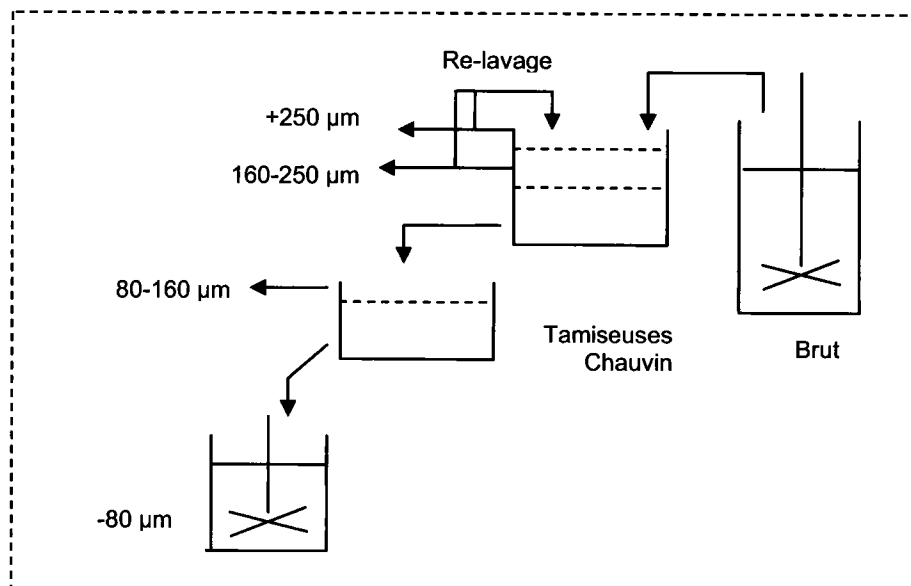


Figure 1 - Schéma de préparation du brut du lot C.

La répartition des fractions granulométriques obtenue est la suivante :

Fraction granulométrique (mm)	Répartition granulométrique (%)
>0.25	16
0.16-0.25	18
0.08-0.16	12
< 0.08	54

Tableau 3 - Répartition granulométrique des produits préparés au BRGM, lot C.

Il convient de noter que la fraction  $< 80 \mu\text{m}$  du lot C n'est pas obtenue par hydrocyclonage industriel comme les lots A et B et qu'elle est strictement de granulométrie  $100 \% < 80 \mu\text{m}$ .

## 2.3. MÉTHODES D'ANALYSE

Des analyses granulométriques, minéralogiques, chimiques et physiques sont réalisées sur chacun des trois lots. Les analyses minéralogiques et chimiques concernent les sédiments Bruts et leurs sous-fractions : Sable et Fin. Elles ont pour objectif d'étudier la composition (nature des sédiments et des polluants présents) des sédiments fournis. Les analyses des polluants sont réalisées sur chacune des fractions granulométriques. Les polluants suivis en analyses ont été choisis selon des analyses préliminaires réalisées par les maitres d'ouvrage (analyses confidentielles, non fournies dans ce rapport). Il aurait été également très intéressant de faire des analyses par type de matière : Matière Organique et Matière Minérale (MO et MM). Cela n'a pas été possible car il n'existe pas de méthode de préparation d'échantillon qui permet de séparer proprement la MO de la MM sur des granulométries aussi fines.

Les analyses comportementales sont effectuées sur la fraction à traiter : la fraction Fine. Cela concerne des analyses de densité, d'aptitude à la séparation gravimétrique et d'aptitude à la décantation et de la filtrabilité.

### 2.3.1. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique est réalisée par tamisage humide sur les 3 produits des 3 lots. Le tamisage à la maille de  $10 \mu\text{m}$  est fait selon un mode opératoire particulier, avec l'aide d'une sonde à ultrasons, le tamis étant positionné en limite d'immersion. Cette analyse a pour objectif de mieux appréhender la répartition entre les particules fines et ultrafines devant être séparées. Elle est également utile pour définir les bornes des fractions qui pourront être analysées (regroupement des petites fractions par exemple). Couplée à l'analyse chimique de chaque fraction, elle permet de mesurer la répartition des éléments contaminants et de la MO dans les produits à traiter (analyse granulochimique).

L'analyse granulométrique a ponctuellement été réalisée par diffractométrie laser hélium-néon de longueur d'onde  $632,8 \text{ nm}$ , à l'aide du granulomètre Malvern MasterSizer S. Les distributions ont été calculées suivant le modèle optique Fraunhofer. L'analyse par diffractométrie laser est moins « rigoureuse » que celle faite par tamisage ; elle est par contre beaucoup plus rapide. Elle a été utilisée plus pour faire des contrôles que dans un but de caractérisation.

### 2.3.2. Analyses minéralogiques et chimiques

La préparation des échantillons avant analyse se fait par séchage à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  suivi d'un broyage à  $80 \mu\text{m}$  (broyeur planétaire à anneau). La température de séchage choisie est basse pour ne pas perturber l'analyse des polluants organiques volatiles (type HAP).

### **Analyse minéralogique**

L'étude minéralogique a été réalisée par diffractométrie des rayons X (DRX) sur les fractions < 80 µm et < 10 µm avec identification de la nature des argiles sur la fraction < 10 µm. La fraction argileuse est déterminé après :

- destruction de la MO (calcination à 490 °C) pour les analyses réalisées au BRGM ;
- extraction suivant par un protocole impliquant une succession de sédimentations et de centrifugations en milieu d'eau déminéralisée après élimination des carbonates (HCl, 5 %) et de la matière organique (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %) pour les analyses réalisées au CEREGE.

Le protocole du CEREGE est le suivant :

La caractérisation par DRX de ces minéraux en feuillets repose sur des modifications de leur structure après différents traitements chimique et thermique. Ces transformations se traduisent, sur les diagrammes de rayons X, par le déplacement ou la disparition de certaines raies de Bragg spécifiques, dont la mise en évidence est à la base de l'identification des argiles. Ainsi, à un échantillon dit normal, c'est-à-dire n'ayant subi aucun traitement, est comparé un échantillon ayant résidé dans une atmosphère d'éthylène-glycol. Cette saturation assure l'identification des smectites par le gonflement caractéristique de leurs feuillets de 15Å à 17Å. Une troisième préparation permet de distinguer la chlorite de la kaolinite par saturation à l'hydrazine, ce qui entraîne une augmentation de la distance basale de cette dernière de 7,15Å à 10,40Å. Enfin un traitement thermique à 490 °C confirme les identifications précédentes par destruction de la kaolinite et déshydratation des smectites. Dans le cas des argiles, l'acquisition des diffractogrammes s'effectue dans un domaine angulaire compris entre 2,5° et 35° en 2θ, correspondant à un domaine de distance de 41 à 2,97Å.

### **Analyse des métaux**

Les analyses des métaux ont été réalisées par absorption atomique avec atomisation électrothermique selon la norme NF EN ISO 5961 après mise en solution totale selon la norme NF X3147.

Le mercure a été dosé selon la norme NF EN ISO 17852.

### **Analyse des hydrocarbures totaux (HCT)**

L'analyse correspond au dosage des huiles minérales de C10 à C40 et est effectuée par chromatographie en phase gazeuse. Le mode opératoire est celui de la norme ISO 16703.

### ***Analyse du carbone organique total (COT)***

L'analyse se fait suivant la norme NF ISO 10694. Les échantillons sont tout d'abord décarbonaté à l'acide chlorhydrique. Le filtrat subit ensuite une combustion sous courant de O<sub>2</sub>. Le carbone est détecté par infrarouge.

Les résultats des mesures de COT sont ensuite traités pour recalculer la teneur en MO des produits. Pour cela, trois hypothèses sont utilisées :

- le COT est la somme du carbone de la MO et du carbone des polluants organiques dosés uniquement ;
- la MO contient 58 % de Carbone (COT) ;
- le carbone des HCT représente 83 % (1/1.2) des HCT.

### ***Analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)***

L'analyse des 16 HAP de l'US EPA a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS). Le protocole analytique normalisé XP X 33-012 a été utilisé.

### ***Analyse des polychlorobiphényles (PCB)***

Les 7 congénères (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) des PCB ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS), selon le protocole normalisé XP X 33-012.

### ***Analyse des organoétains***

Une Micro Extraction en Phase Solide (MEPS ou SPME en anglais) a été appliquée en vue du dosage des tributylétain (TBT), tétrabutylétain (TTBT), monobutylétain (MBT) et dibutylétain (DBT). Il s'agit d'une technique de concentration ne nécessitant pas l'utilisation de solvant qui repose sur la partition des composés étudiés entre la matrice de l'échantillon et une phase polymérique spécifique supportée par une fibre en silice. Les organoétains ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS/MS), selon la norme XP T 90-250.

### ***Screening des composés organiques volatiles et semi-volatiles***

Un double screening a été réalisé en vue de déterminer la nature des composés organiques volatiles et semi-volatiles présents.

*Screening pour la détermination des composés volatiles* : un aliquote de l'échantillon est versé dans un flacon de type Headspace, auquel est rajoutée une solution standard. Le flacon est porté à 100 °C puis analysé via Headspace et GC/MS.

Screening pour la détermination des composés semi-volatiles : l'échantillon est extrait au dichlorométhane. L'extrait est concentré et des standards sont ajoutés. L'analyse est faite par GC/MS en FullScan Mode (piège à ion).

L'interprétation du spectre est réalisée par comparaison avec la bibliothèque de spectres NBS and Wiley-Massen.

### **2.3.3. Autres analyses**

#### ***Perte au feu***

La perte au feu est effectuée dans un four réglé pouvant monter à 800 °C. La température de calcination choisie est de 450 °C, pendant une durée minimum de 2h. L'analyse de la perte au feu permet de s'approcher des quantités de MO contenues dans le produit. En effet à ces températures de chauffe, il est raisonnable de supposer que seule la MO est calcinée et que les cendres restantes représentent la masse de matière minérale (MM).

#### ***Densité***

La répartition de la densité entre la MO et la MM est essentielle pour réaliser l'étude mécanistique des séparateurs centrifuges. La matrice matière/densité par granulométrie est déterminée pour chacun des lots. Cette matrice permet de réaliser des simulations sur les produits étudiés en laboratoire. Cette mesure est difficile car il n'existe pas de méthode de préparation d'échantillon qui permet de séparer la MO de la MM sur des granulométries aussi fines.

Nous avons testé trois méthodes, directes et indirectes, pour mesurer la répartition densimétrique dans nos échantillons : densité par liqueur dense, tri densimétrique par élutriation et mesure de densité après perte au feu.

#### **• Densité par liqueur dense**

Des essais de séparation par liqueur dense ont été menés. Traditionnellement les liqueurs denses utilisées sont des produits organiques (type bromoforme). Elles ne peuvent pas être utilisées dans notre cas à cause des risques de dissolution des polluants organiques dans ce type de liqueurs. La liqueur choisie est donc une solution aqueuse de chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ), qui en fonction des concentrations, peut monter jusqu'à une densité de 1,8. Le but est de séparer la matière organique (fraction légère = flottants) de la matière minérale (fraction lourde = plongeants) pour chacune des fractions granulométriques, puis d'analyser les teneurs en polluants des 2 phases récupérées. Lors des tests d'application, il s'est avéré qu'il n'était pas possible de rincer proprement les matériaux imbibés de liqueur. La présence de liqueur dans le solide récupéré fausse la mesure de la masse de solide (présence des sels de  $ZnCl_2$  dans le solide après séchage). Cette technique n'est pas applicable sur des matériaux aussi fins.

### • Tri densimétrique par élutriation et batée

Il a également été envisagé d'effectuer un tri densimétrique par élutriation. Pour que cela soit réalisable, il est nécessaire que, dans une tranche granulométrique donnée, la masse de la plus petite particule lourde soit supérieure à la masse de la plus grosse particule légère. Cela n'est pas le cas avec les hypothèses suivantes : densité moyenne de la MM = 2,6 et de la MO = 1,2 et des tranches granulométrique  $x-x/2$ . La différence de densité n'est pas suffisante pour que cette technique soit applicable. Le tri par batée s'est avéré non faisable sur des matériaux aussi fins. De plus, il n'existe pas un contraste de couleur suffisant pour apprécier la séparation à l'œil.

### • Densité réelle par pycnomètre

Afin de fournir des données pour la modélisation, nous nous sommes orientés vers la mesure de densité des phases porteuses. Elle est déterminée par la mesure des densités réelles de chaque fraction granulométrique avant et après calcination. Nous considérons que la perte au feu provient en totalité de la calcination de la matière organique (MO) et des polluants volatiles (type hydrocarbures totaux). La matière calcinée est donc de la matière minérale (MM). A partir des données sur les densités avant et après calcination, nous déduisons la densité « moyenne » de la MO. Des mesures de densité réelle ont été réalisées sur les produits bruts et calcinés au moyen d'un pycnomètre à hélium. L'appareil utilisé est un AccuPyc 1 330 Micromeritics. Il permet de déterminer la densité et le volume réel par mesure d'une variation de pression d'hélium dans un volume calibré.

### **Surface spécifique**

Les surfaces spécifiques ont été mesurées par adsorption d'azote suivant la méthode BET au moyen d'un adsorptomètre multipoint « Micromeritics Tristar 3000 », pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,25.

### **Analyse de la fraction organique**

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du  $^{13}\text{C}$  a été utilisée pour déterminer la structure de la fraction organique naturelle à partir de l'étude des groupements fonctionnels impliquant le carbone. En effet, cette méthode exploite les propriétés magnétiques du spin nucléaire. La fréquence de résonance d'un spin est très sensible à l'environnement chimique de l'atome considéré. Ainsi, la RMN du C permet d'accéder, à l'échelle locale, à une détermination quantitative des différentes fonctions organiques.

Le principe consiste à mesurer l'absorption résonante d'énergie consécutive à l'irradiation d'un noyau placé dans un champ magnétique, avec une onde radiofréquence appropriée. La fréquence de résonance dépend, à la fois du noyau et de son environnement atomique.

Le spectre ainsi enregistré reporte l'intensité du signal en fonction des déplacements chimiques qui correspondent à un écart de la fréquence de résonance par rapport à une référence TMS (tétraméthylsilane) et exprimé en partie par million (ppm).

Les analyses ont été réalisées en RMN du solide. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 400 MHz (champ magnétique de 9,4 T) au centre régional de résonance magnétique nucléaire (CRRMN) à la faculté des Sciences de Saint-Jérôme à Marseille.

Environ 30 mg d'échantillon lyophilisé est placé dans un rotor en dioxyde de zirconium de 4 mm de diamètre. La séquence d'impulsion CP-MAS (cross polarization, magic angle spinning) permet : i) en inclinant l'échantillon à  $54,7^\circ$  par rapport au champ appliqué, de s'affranchir des interactions dipolaires au premier ordre (terme en  $3\cos^2\theta - 1$ ), ii) en transférant l'aimantation du spin abondant ( $^1\text{H}$ ) au spin dilué ( $^{13}\text{C}$ ) par polarisation croisée, de raccourcir l'acquisition d'une part en améliorant la sensibilité et d'autre part en appliquant des délais de répétition plus courts. Ainsi, une meilleure résolution de la largeur des raies sera obtenue. Les spectres sont obtenus typiquement en 48 heures (temps de contact 4ms, délai de répétition 5s).

#### **2.3.4. Tests élémentaires d'étude du comportement des sédiments**

##### ***Évaluation de l'aptitude à la séparation gravimétrique***

L'évaluation de l'aptitude à la séparation gravimétrique est réalisée par des tests de séparation sur une table de laboratoire Mozley. Cette technique de concentration par gravité utilise l'effet combiné de la densité et du volume des particules pour obtenir des trajectoires de particules différentes dans une nappe pelliculaire qui subit des secousses horizontales. Les facteurs de séparation sur la nappe pelliculaire inclinée sont : la vitesse de sédimentation (percolation interstitielle) et la vitesse de déplacement sur le plan. Les secousses améliorent la stratification du lit et font remonter les particules denses à contre-courant.

La table, équipée d'un plateau plat et lisse, sépare les produits en au moins deux fractions : les légers (masse volumique faible) et les lourds (masse volumique importante). Il est possible d'isoler aussi des fractions mixtes. Les légers n'ont pas le temps de migrer de la surface de la pellicule vers le plan incliné et se concentrent dans la couche supérieure de la pellicule. Ils sont entraînés rapidement par le courant d'eau vers le débordement. Les lourds, quand à eux, atteignent plus rapidement le plateau et sont ralentis par les forces de friction et les secousses à contre-courant. Ils restent sur la table et sont évacués à la fin de l'essai. Le tri est effectué par batch.

##### ***Étude de la décantation et de la filtrabilité***

La séparation solide-liquide réalisée dans cette première phase a pour vocation de définir un état de référence pour les opérations qui vont suivre. Elle est considérée comme élément de référence pour qualifier tous les essais de séparation solide/liquide



qui seront conduits dans la phase 2 de ce projet, sur la fraction produite par tri physique.

Les décantations des sédiments bruts ont été menées dans des colonnes en polyméthylmétacrylate (PMMA) transparentes de 2 m de hauteur, 110 mm de diamètre externe et de 100 mm de diamètre interne. La sélection d'une telle hauteur permet de mesurer la consolidation sous des contraintes plus élevées que celles obtenues sur éprouvettes (augmentation de la hauteur de la colonne de sédiment et donc de la contrainte effective). L'évolution du profil de densité des sédiments au cours de leur consolidation a été mesurée par gammadensimétrie.

L'étude du comportement des sédiments bruts à la filtration à pression constante a été menée à l'aide d'un filtre Piston de laboratoire ayant une surface filtrante de 98,5 cm<sup>2</sup>, simulant un filtre presse à membrane. Le médium de filtration employé est une toile FYLTIS monofilament en polypropylène.

## 2.4. LIMITES RÉGLEMENTAIRES DE RÉFÉRENCE

Afin d'évaluer le potentiel polluant de nos échantillons nous avons recherché des limites réglementaires de référence.

À ce jour, il n'existe pas de valeurs seuils réglementaires spécifique à la valorisation des sédiments de dragage. Les seuils permettant d'approcher la qualité des sédiments de l'étude sont :

- les seuils de l'arrêté du 9 août 2006, destinés à apprécier l'incidence de l'opération de dragage de « sédiments marins ou estuariens » et de « sédiments extraits de cours ou de canaux » sur le milieu aquatique. Ces seuils sont les seuls actuellement spécifiques aux sédiments de dragage. Ils ont initialement été proposés par le groupe GEODE<sup>1</sup>, sur la base de calculs statistiques à partir de la composition chimique d'échantillons de sédiments portuaires provenant de toutes les régions françaises ;
- Les seuils d'admission de déchets en centre de stockage pour déchets inertes (arrêté du 15 mars 2006), dangereux (décision 2003/33/CE) ou non dangereux (arrêté du 30/12/2002).

Ces seuils réglementaires ne sont pas adaptés à la problématique de gestion à terre des sédiments de dragage, mais à défaut, une comparaison sera faite à titre indicatif avec les valeurs obtenues lors de la caractérisation des fractions de sédiments.

---

<sup>1</sup> Le Groupe d'Études et d'Observation sur le Dragage et l'Environnement (GEODE) a été mis en place en 1990. « Il est chargé d'assurer un conseil technique sur l'étude de la stratégie des dragages maritimes et des immersions, sur l'évaluation des impacts des dragages et sur l'examen critique des procédures proposées par les commissions ». GEODE poursuit à ce jour ses travaux notamment sur les propositions de seuils de concentrations (HAP).

Rappelons que pour statuer du caractère dangereux des sédiments contaminés, selon la classification de l'arrêté du 18 avril 2002<sup>2</sup>, un groupe de travail a été mis en place par le MEEDM pour définir un protocole d'essais.

Les niveaux de référence N1 et N2 (sédiments marins et estuariens) et S1 (sédiments extraits de cours d'eau ou canaux) selon l'arrêté du 9 août 2006 sont présentés dans le Tableau 4.

Composés	Sédiments marins ou estuariens		Sédiments extraits de cours d'eau ou canaux
	Niveau N1 (mg/kg)	Niveau N2 (mg/kg)	Niveau S1 (mg/kg)
Arsenic	25	50	30
Cadmium	1,2	2,4	2
Chrome	90	180	150
Cuivre	45	90	100
Mercure	0,4	0,8	1
Nickel	37	74	50
Plomb	100	200	100
Zinc	276	552	300
PCB totaux	0,5	1	0,680
PCB congénère 28	0,025	0,05	
PCB congénère 52	0,025	0,05	
PCB congénère 101	0,05	0,1	
PCB congénère 118	0,025	0,05	
PCB congénère 138	0,05	0,10	
PCB congénère 153	0,05	0,10	
PCB congénère 180	0,025	0,05	
HAP totaux			22,8
TBT (seuil proposé par GEODE)	0,1	0,4	

Concentrations exprimées en mg/kg de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2mm

Tableau 4 - Qualité des sédiments établie selon l'arrêté du 9 août 2006.

<sup>2</sup> 17 05 05\* : boues contenant des substances dangereuses et 1705 06 : boues de dragage autres que celles visées à la rubrique 17 05 05\*.

Les seuils d'acceptabilité des déchets en centre de stockage pour déchets inertes (arrêté N°2006-302 du 15/03/2006), pour déchets non dangereux (Décision 2003/33/CE du 19/12/2002) et pour déchets dangereux (Arrêté du 30/12/2002) sont détaillés dans le Tableau 5.

		Déchets inertes Arrêté 15/03/2006	Déchets non dangereux Décision 2003/33/CE	Déchets dangereux Arrêté 30/12/2002
<b>Fractions lixiviables</b>				
Cd	mg/kg	0,04	1	5
Zn	mg/kg	4	50	200
Cr <sub>total</sub>	mg/kg	0,5	10	70
Ba	mg/kg	20	100	300
Cu	mg/kg	2	50	100
Mo	mg/kg	0,5	10	30
Pb	mg/kg	0,5	10	50
Ni	mg/kg	0,4	10	40
As	mg/kg	0,5	2	25
Se	mg/kg	0,1	0,5	7
Hg	mg/kg	0,01	0,2	2
Sb (antimoine)	mg/kg	0,06	0,7	5
Indice phenol	mg/kg	1		
COT	mg/kg	500	800	1
Fluorure	mg/kg	10	150	1000
Sulfates	mg/kg		20000	
Fraction soluble	mg/kg	4000	60000	100000
<b>Contenu total</b>				
COT	%	3%	5%	
BTEX	mg/kg	6		
PCB(7)	mg/kg	1	50	
HCT (C10-40)	mg/kg	500		
HAP	mg/kg	50	2500	

<sup>^</sup>: valeurs limites applicables "aux les déchets non dangereux granulaires admis dans la même unité que des déchets dangereux stables et non réactifs" et données pour une lixiviation à L/S= 10 L/kg.

Tableau 5 - Seuils d'acceptabilité des déchets en centre de stockage pour déchets inertes, déchets non dangereux et déchets dangereux.

### 3. Caractérisation des sédiments provenant du domaine continental fluvial, lot A

La caractérisation des sédiments étudiés repose sur l'analyse de paramètres chimiques, physiques et minéralogiques. La caractérisation est divisée en trois grandes étapes :

- caractérisation du sédiment brut et des produits industriels → information sur la composition du sédiment et la répartition des polluants présents :
  - distribution granulométrique,
  - analyse minéralogique,
  - analyse chimique des sédiments bruts,
  - granulochimie ;
- caractérisation physique de la fraction fine (0-80µm) produite industriellement (fraction polluée dont il faut diminuer les volumes) → étude du potentiel de séparation par voie physique entre la fraction propre et la fraction polluée :
  - densité des phases porteuses,
  - aptitude au tri densimétrique,
  - aptitude à la déshydratation ;
- caractérisation de la fraction ultrafine 0-10µm → information sur la composition des ultra-fines et l'aptitude du produit à être filtré.

Les résultats de la caractérisation sont ensuite exploités afin d'évaluer le potentiel de valorisation de ces produits.

#### 3.1. CARACTÉRISATION DU SÉDIMENT BRUT ET DES PRODUITS INDUSTRIELS

##### 3.1.1. Distribution granulométrique

Un tamisage a été réalisé sur les trois échantillons du lot A, issus de l'unité de traitement industriel de EXTRACT : Brut, Sable et Fin (Tableau 6). Pour simplifier la présentation des résultats (Tableau 5), la fraction granulométrique < 80 µm du Sable est mise dans la rubrique « 0,04-0,08 mm » et la fraction > 80 µm des Fins dans la rubrique « 0,08-0,16 mm ». En fait, la fraction grossière des Fins contient bien des particules comprises dans la tranche 0,08-0,16 mm mais également des particules de tailles plurimillimétriques.

Fraction granulométrique (mm)	Répartition granulométrique (%)		
	Brut	Sable	Fin
> 4	0,1	0,7	
2 - 4	0,3	2,2	
0,5 - 2	1,6	9,0	
0,16 - 0,5	15,9	62,2	
0,08 - 0,16	10,3	18,4	7,6
0,04 - 0,08	7,0	7,5	6,5
0,02 - 0,04	13,6		13,5
0,01 - 0,02	12,5		16,2
< 0,01	38,7		56,2
	100	100	100

Tableau 6 - Répartition granulométrique du lot A.

Le sédiment brut A contient une grande quantité de fines particules : 51 % des particules sont inférieures à 20  $\mu\text{m}$  et près de 40 % sont inférieures à 10  $\mu\text{m}$ . La fraction sableuse n'est pas grossière puisque peu de particules ont une taille supérieure à 0,5 mm. La fraction granulométrique 0,04-0,08 mm est sous représentée, par rapport aux autres fractions voisines, et de même raison d'amplitude 2.

Le sable récupéré par EXTRACT correspond à cet état, avec une distribution granulométrique bien homogène puisque plus de 80 % de la masse est dans la tranche +0,08-0,5 mm.

Quant au produit Fin actuellement rejeté, il correspond également à l'état du sédiment brut : 72 % de la masse est inférieure à 20  $\mu\text{m}$  et 56 % < 10  $\mu\text{m}$ , ce qui limite la part potentiellement récupérable par le traitement envisagé.

Vu les faibles quantités des fractions > 2 mm dans le Brut, ces fractions ne seront pas analysées. Par contre, les données seront accessibles indirectement via les analyses des fractions > 2 mm du Sable.

### 3.1.2. Analyse minéralogique

La fraction cristallisée des échantillons est déterminée par diffractométrie des rayons X à partir de leur diagramme de poudre. Cette technique est surtout qualitative et ne peut donner qu'une indication semi-quantitative par estimation de l'aire des pics du diagramme.

En tenant compte des analyses chimiques en M.O. (non détectable en DRX) et par approximations successives, les compositions minéralogiques des éléments majeurs ont été estimées telles que présentées dans le Tableau 6.

On peut remarquer la nature plus grossière des minéraux siliceux (type quartz) qui conduit à une inversion de leur prédominance par rapport aux minéraux carbonatés (type calcite) entre le produit brut et les produits fins.

Minéraux	Répartition estimée (%)		
	Brut	Fin (< 80 µm)	Ultra-Fin (< 10 µm)
Quartz	30-60	20-40	15-30
Calcite	20-40	30-50	40-60
Feldspaths	5-10	5-7	5-7
Argiles	5-10	7-12	10-15
Matière Organique	8-10	10-10,5	7-8

Tableau 7 - Composition minéralogique du lot A et de ses sous-produits.

La fraction fine (< 80 µm) est la plus riche en MO, ce qui témoigne de la présence de particules organiques relativement grossières qui se retrouvent préférentiellement dans cette fraction à la suite du traitement industriel.

La fraction phylliteuse (argiles) a fait l'objet d'une analyse spécifique par DRX après séparation par décantation dans une sous-fraction dite < 2 µm. Sa composition moyenne (sur base 100) est estimée comme étant :

- smectite + chlorite = 55 à 65 % ;
- interstratifié vermiculite-illite ou vermiculite-micas = 5 à 7 % ;
- illite et/ou micas = 10 à 12 % ;
- kaolinite = 20 à 25 %.

Cette composition laisse prévoir quelques difficultés dans la filtrabilité d'une fraction ultra-fine qui serait isolée du sédiment A.

### 3.1.3. Analyse chimique des sédiments bruts

La concentration de contaminants métalliques et de certains polluants organiques a été mesurée sur les fractions 0-4 mm et < 0,05 mm (Tableau 9). Une analyse semi-quantitative des substances volatiles et semi-volatiles a également été réalisée sur ces deux fractions (Tableau 8).

<b>Composés organiques</b>	<b>0-4 mm</b>	<b>&lt;0.05mm</b>
Carbone Organique total sur sec (%)	6,8	8,1
Indice phénol sur sec (mg/kg)	1,78	0,72
<b>Organoétains (µg/kg)</b>		
Dérivés du Tributyl étain (µg/kg)	15,91	16,23
Dérivés du Tetrabutyl étain (µg/kg)	1,70	<1
Dérivés du monobutyl étain (µg/kg)	137,93	147,04
Dérivés du dibutyl étain (µg/kg)	63,43	86,18
<b>HAP (mg/kg)</b>		
Naphtalène	9,65	4,76
Acénaphtalène	0,52	0,49
Acénaphtène	2,69	2,80
Fluorène	2,64	2,83
Phénanthrène	10,60	8,01
Anthracène	3,26	3,46
Pyrène	13,40	13,81
Benzo(a)anthracène	8,76	8,75
Chrysène	7,64	7,54
Benzo(b)fluoranthène	15,19	14,40
Benzo(k)fluoranthène	4,65	4,13
Benzo(a)pyrène	8,73	8,07
Dibenzo(a,h)anthracène	3,17	2,81
Indeno1,2,3(cd)pyrène	5,74	5,80
Benzo(ghi)perylène	5,79	6,24
Fluoranthène	16	16,67
Somme des 16 HAP	118,41	110,58
<b>PCB (mg/kg)</b>		
PCB congénère 28	0,068	0,079
PCB congénère 52	0,141	0,176
PCB congénère 101	0,313	0,375
PCB congénère 118	0,252	0,315
PCB congénère 138	0,676	0,844
PCB congénère 153	0,556	0,662
PCB congénère 180	0,536	0,643
Somme 7 PCB	2,542	3,093

Tableau 8 - Teneur en carbone organique, indice phénol et concentrations en organoétains, HAP et PCB dans les fractions granulométriques 0-4 mm et < 0,05 mm des sédiments du lot A.

Contaminants	0-4 mm	< 0.05 mm
	mg/kg	mg/kg
<b>Arsenic</b>	9,75	11,27
<b>Cadmium</b>	5,57	6,76
<b>Cobalt</b>	21,81	17,44
<b>Bore</b>	37,02	44,57
<b>Baryum</b>	351	357,92
<b>Vanadium</b>	30,07	33,86
<b>Chrome total</b>	94,02	92,44
<b>Chrome VI</b>	< 0,05	< 0,05
<b>Cuivre</b>	239,45	262,03
<b>Nickel</b>	90,44	65,99
<b>Plomb</b>	371,25	423,78
<b>Zinc</b>	1162,66	1258,27
<b>Mercuré</b>	0,6	3,3

*Tableau 9 - Concentrations en contaminants métalliques dans les fractions granulométriques 0-4 mm et < 0,05 mm des sédiments du lot A.*

Le taux de carbone organique total est plus important dans la fraction fine (< 0,08 mm), ce qui confirme les résultats de l'analyse minéralogique. Les différences de répartition des contaminants métalliques dans les deux fractions ne sont pas significatives, sauf pour le mercure qui semble plus concentré dans la fraction < 0,08 mm.

Les sédiments sont particulièrement riches en zinc, cuivre, plomb et baryum.

Bien que les seuils de concentrations définis par l'arrêté du 15 mars 2006 relatif aux déchets inertes concernent les fractions inférieures à 2 mm, une comparaison a été effectuée entre les valeurs seuils (contenu total) et les concentrations mesurées dans les deux fractions du sédiment. Les taux de COT, les concentrations en PCB et HAP dépassent les valeurs seuils. Les concentrations en PCB et HAP sont toutefois inférieures aux valeurs seuils fixés pour les déchets non dangereux (décision 2003/33/CE), alors que le COT demeure supérieur.

Les concentrations sont également supérieures au seuil S1 de l'arrêté du 9 août 2006 pour les contaminants Cd, Cu, Hg, Zn, HAP et PCB.



### 3.1.4. Granulochimie

L'analyse granulochimique a pour objectif d'évaluer la répartition des polluants en fonction de la granulométrie des particules.

Des analyses du COT ont été faites sur toutes les fractions granulométriques (Tableau 7) afin d'observer la répartition de la matière organique et de son lien potentiel avec les polluants. Les polluants analysés sont les métaux : Pb, Zn, Cu, Cd et Cr (Tableau 8) et les hydrocarbures (Tableau 9). Ce choix a été fait à partir des résultats des analyses préliminaires faites par EXTRACT lors de leur campagne d'échantillonnage industriel du site. Pour avoir un paramètre de suivi de procédé plus souple que la mesure du COT, nous avons également réalisé des pertes au feu sur les fractions granulométriques des Fins (Tableau 10). Pour comparer ces deux valeurs, nous avons calculé pour chacune leur équivalent en MO suivant les hypothèses suivantes :

-  $MO_{(perte\ au\ feu)} = perte\ au\ feu - HCT$  ;

-  $MO_{(COT)} = (COT - HCT / 1,2) * (1/0,58)$

$COT = C_{(HCT)} + C_{(MO)}$  avec  $C_{(MO)} = 58\ %\ MO$  et  $C_{(HCT)} = HCT / 1.2$ .

Fraction granulo	Brut			Sable			Fin		
	Rép gra.	COT	Rep COT	Rép gra.	COT	Rep COT	Rép gra.	COT	Rep COT
mm	%	%	%	%	%	%	%	%	%
> 4	0,0			0,7	7,2	3,0			
2 - 4	0,3			2,2	8,0	10,8			
0,5 - 2	1,6			9,0	5,7	31,7			
0,16 - 0,5	15,9	4,0	11,3	62,2	0,7	27,8			
0,08 - 0,16	10,4	6,0	11,3	18,5	0,5	5,6	7,6	24,0	26,9
0,04 - 0,08	6,9	7,7	9,6	7,5	4,5	21,1	6,5	8,5	8,2
0,02 - 0,04	13,6	5,9	14,5				13,4	5,5	10,8
0,01 - 0,02	12,4	4,1	9,3				16,2	3,6	8,5
< 0,01	38,7	6,3	43,9				56,2	5,5	45,5
Reconstitué	100,0	5,5	100,0	100,0	1,6	100,0	100,0	6,8	100,0
Analysé		6,2						7,2	

Tableau 10 - Résultats d'analyse et répartition du COT sur les fractions granulométriques du lot A: Brut, Sable et Fin.

Fraction granulo	Brut						Sable						Fin					
	Rép gra.	Pb	Zn	Cu	Cd	Cr	Rép gra.	Pb	Zn	Cu	Cd	Cr	Rép gra.	Pb	Zn	Cu	Cd	Cr
mm	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
> 4 mm	0,1						0,7	644	216	43	1	26						
2 - 4	0,3						2,2	181	198	67	1	40						
0,5 - 2	1,6						9,0	596	1814	84	1	46						
0,16 - 0,5	15,9	162	277	52	2	27	62,2	144	327	67	1	27						
0,08 - 0,16	10,4	320	634	176	3	73	18,5	201	288	116	1	49	7,6	539	1323	279	5	126
0,04 - 0,08	6,9	500	993	303	4	125	7,5	777	1567	348	6	253	6,5	526	1055	291	5	152
0,02 - 0,04	13,6	493	955	242	5	148	0,0						13,4	464	855	231	3	153
0,01 - 0,02	12,4	371	668	170	3	107	0,0						16,2	362	578	153	3	110
< 0,01	38,7	669	1803	361	12	172	0,0						56,2	651	1663	331	12	163
Reconstitué	100	466	1090	242	6,6	121	100	247	543	98	1,1	50	100	562	1313	282	8	150
Analysé		432	1077	227	6,5	123								539	1309	260	9	148

Tableau 11 - Résultats d'analyses des métaux sur les fractions granulométriques du lot A: Brut, Sable et Fin.

Fraction granulo mm	Brut			Sable			Fin		
	Rép gra. %	HCT mg/kg	Rep HCT %	Rép gra. %	HCT mg/kg	Rep HCT %	Rép gra. %	HCT mg/kg	Rep HCT %
<b>+ 4 mm</b>	0,1			0,7	1600	0,8			
<b>2 - 4</b>	0,3			2,2	1250	2,1			
<b>0,5 - 2</b>	1,6			9,0	1220	8,3			
<b>0,16 - 0,5</b>	15,9	3660	4,7	62,2	<b>570</b>	26,9			
<b>0,08 - 0,16</b>	10,4	4780	4,0	18,5	<b>588</b>	8,2	7,6	<b>28600</b>	14,8
<b>0,04 - 0,08</b>	6,9	7430	4,2	7,5	9460	53,7	6,5	9060	4,0
<b>0,02 - 0,04</b>	13,6	8940	9,9				13,4	4810	4,4
<b>0,01 - 0,02</b>	12,4	6180	6,2				16,2	4035	4,4
<b>0,01</b>	38,7	<b>22600</b>	71,0				56,2	<b>19000</b>	72,4
<b>Reconstitué</b>	100,0	12335	100,0	100,0	1319	100,0	100,0	14752	100,0
<b>Analysé</b>		9700						15500	

Tableau 12 - Résultats d'analyse et répartition des hydrocarbures totaux (HCT) dans les fractions granulométriques du lot A: Brut, Sable et Fin.

Fraction granulo mm	Rép granulo %	MO (COT) %	MO (perte au feu) %
<b>&gt; 0,08</b>	7,6	37	35
<b>0,04 - 0,080</b>	6,5	13	12
<b>0,02 - 0,04</b>	13,4	9	8
<b>0,01 - 0,02</b>	16,2	6	6
<b>&lt; 0,01</b>	56,2	7	11
<b>Reconstitué</b>	100,0	10	12
<b>Analysé</b>		10	12

Tableau 13 - Teneurs en MO (teneurs calculées) sur les fractions granulométriques du lot A, Fin.

Les résultats d'analyses sur le COT montrent que la MO est présente dans toutes les fractions granulométriques dans une gamme de teneurs étroite de 4 à 8 % (pour rappel, nous considérons que le COT est quasi proportionnel à la MO, cf. chapitre précédent). Les valeurs de COT trouvées correspondent à celles classiquement présentes dans les sols et les sédiments. Trois teneurs sortent de la gamme : 0,7 % et 0,5 % pour les fractions 0,16-0,5 mm et 0,08-0,16 mm du Sable et 24 % pour les fractions > 0,08 mm des Fins. Les deux fractions du Sable se sont appauvries en MO au profit de la fraction > 0,08 mm des Fins. C'est la conséquence du traitement industriel par hydrocyclone qui effectue une coupure granulométrique basée sur la masse des particules. En fonction de la densité apparente des minéraux, la maille de coupure est différente. De plus, les fines particules disséminées dans la phase aqueuse constituent un milieu dense qui induit une séparation densimétrique des particules : indépendamment de leur taille, les particules de faible densité – type MO – sont séparées avec les particules fines plus denses. C'est autour de la limite de coupure du cyclone (80 µm) que la densité peut jouer un rôle prépondérant. La MO des fractions 0,16-0,5 mm et 0,08-0,16 mm est suffisamment légère pour être entraînée avec les Fins. La fraction < 80 µm du Sable n'est pas concernée par cette tendance, cette fraction est constituée de particules qui ont été entraînées mécaniquement dans le flux de lourds, par le phénomène de soutirage. Par contre, malgré leur faible densité mais en raison de leur masse, les particules de MO > 0,5 mm sont restées dans les fractions grossières du sable.

Les résultats d'analyses sur les métaux montrent qu'il n'y a pas d'enrichissement notable des fractions fines au profit des fractions grenues. Il existe un enrichissement significatif de la fraction < 10 µm du Cd et du Zn. Les teneurs en métaux du lot A ne sont pas suffisamment importantes pour qu'il y ait un intérêt à effectuer un suivi systématique des teneurs en métaux des produits de séparation. Les métaux ne constituent pas notre objectif prioritaire de dépollution. De plus, les résultats d'analyses effectuées lors de la campagne d'échantillonnage montrent que la part de métaux lixiviables est inférieure aux seuils de la classification « déchets inertes » (arrêté du 15/03/06), même si les valeurs du contenu total sont supérieures aux seuils. Des mesures de contrôle seront effectuées uniquement sur les produits finaux.

Les résultats d'analyses sur les HCT montrent qu'il existe un enrichissement en HCT des fractions fines par rapport aux fractions grenues. Cet enrichissement allié à la forte proportion de fines dans le Brut aboutit à ce que plus de 70 % des HCT sont dans la fraction < 10 µm. Néanmoins, l'ensemble des fractions > 10 µm titre encore environ 9 300 mg/kg ce qui montre qu'une simple classification à 10 µm ne permet pas de décontaminer une partie du sédiment. L'échantillon Fin a des teneurs élevées dans la fraction grossière > 80 µm (28 600 mg/kg) et dans la fraction fine < 10 µm (19 000 mg/kg).

Les résultats d'analyse montrent qu'il est difficile de relier COT et HCT pour des valeurs en COT comprises entre 4 et 8 %, ce qui correspond à la quasi-totalité de nos fractions. Les seules corrélations sont à noter sur les fractions 0,16-0,5 mm et 0,08-0,16 mm du Sable et pour la fraction > 0,08 mm des Fins. Les 2 fractions de Sable très pauvres en MO ont des teneurs en HCT nettement inférieures à celles des autres

fractions, tandis que la fraction  $> 0,08$  mm des Fins, qui est très riche en MO (24 % de COT), est très fortement chargée en HCT. Cette dernière comporte de nombreux débris végétaux de taille quasi millimétrique (observation visuelle lors du tamisage). Il existe donc une corrélation entre MO et HCT pour les valeurs de COT extrêmes. Par contre, il n'est pas possible de distinguer une corrélation entre HCT et MO sur les ultra-fines, celles-ci sont riches en HCT malgré une teneur de COT  $< 8$  %. L'enrichissement de cette fraction n'est donc pas dû à la MO mais à l'affinité des hydrocarbures pour les argiles (cf résultats de l'analyse minéralogique). Il est tout de même important de noter que dans le produit Fin, toutes les fractions sont trop fortement polluées (teneurs  $> 4\ 000$  mg/kg) pour envisager un tri par classification uniquement.

Pour tous les tableaux, les bilans reconstitués sont en accord avec les valeurs obtenues sur les analyses globales. Le travail d'échantillonnage et de coupures granulométriques est donc satisfaisant.

Afin d'avoir accès rapidement à des résultats préliminaires sur les essais de séparation, il a été choisi comme paramètre de suivi de procédé la quantité de MO obtenue par la perte au feu. Les teneurs en MO déduites des résultats d'analyse de la perte au feu sont suffisamment proches de celles déduites à partir des valeurs de COT pour être considérées comme « fiables ». La perte au feu utilisée pour le calcul de la MO dans le Tableau 14 a été réalisée à  $450$  °C pendant 2 h. Une perte au feu à  $550$  °C pendant 4 h a également été testée (NF 12-876 sur la caractérisation des boues) : la MO calculée est alors supérieure à celle calculée à partir du COT. À  $550$  °C, pour ce sédiment, de la matière autre qu'organique est calcinée. Ces résultats permettent de confirmer notre choix d'une calcination à  $450$  °C.

Même s'il n'existe pas de relation proportionnelle entre la MO et la teneur en HCT, nous pouvons observer que la teneur en HCT est proche de  $500$  mg/Kg pour des valeurs en COT  $< 1$ , ce qui est équivalent à une MO  $< 1,6$  %. Les lourds obtenus lors des séparations sur le lot A, qui auront une  $MO_{\text{perte au feu}} < 1,6$  seront considérés comme une fraction potentiellement « dépolluée ». Ce paramètre est très approximatif, mais il nous permet de guider nos essais de séparation avec un délai analytique minimum. Bien entendu, des analyses complémentaires sont réalisées sur les essais les plus significatifs.

## **3.2. CARACTÉRISATION PHYSIQUE DE LA FRACTION 0-80 $\mu$ M PRODUITE INDUSTRIELLEMENT**

### **3.2.1. Densité des phases porteuses**

La densité des phases porteuses en fonction de la granulométrie est une donnée nécessaire pour le travail de simulation réalisé sur les séparateurs centrifuges.

Nous considérons qu'il existe deux types de phases porteuses de polluants, la phase minérale et la phase organique. Nous avons vu précédemment que les HCT sont liés à la MO pour les fractions  $> 10$   $\mu$ m et aux argiles pour la fraction  $< 10$   $\mu$ m. Le tableau suivant donne des informations sur les densités moyennes de la MM et de la MO.

Fraction granulo	Rép granulo	Perte au feu	MO (perte au feu)	Densité minérale	Densité MO
mm	%	%	%		
> 0,08	7,63	38	35	2,63	1,27
0,04 - 0,08	6,53	13	12	2,64	1,28
0,02 - 0,04	13,44	8	8	2,66	1,25
0,01 - 0,02	16,20	6	6	2,67	1,36
< 0,01	56,21	13	11	2,69	1,30

Tableau 14 - Densité moyenne des MM et MO par fractions granulométriques, lot A Fin.

### 3.2.2. Aptitude au tri densimétrique

Le tri densimétrique utilise l'action de la gravité sur les particules pour différencier les particules lourdes et les particules légères. Dans un milieu aqueux, les particules sont mise en mouvement et vont créer deux couches distinctes, qui selon l'appareil vont être récupérées en batch ou en continu. L'aptitude au tri densimétrique dans cette étude est évaluée au moyen d'une table Mozley. Sur la table, les légers flottent et sont entraînés en continu vers un exutoire tandis que les lourds restent sur la table et sont évacués en fin d'essai. Une dizaine d'essais utilisant des conditions opératoires différentes, ont été réalisés sur les Fins de l'échantillon A. Les performances de traitement ont été étudiées sur les 4 essais les plus significatifs, elles sont présentées dans le tableau 15. Des analyses en HCT, COT et Perte au Feu ont été réalisées sur l'un des 4 essais (Essai 5) pour vérifier la pertinence de notre paramètre de suivi de procédé.

Essais	Fraction	Masse %	MO (Perte au feu) (%)	MO (COT) (%)	HCT (mg/kg)	Répartition HCT (%)
<b>Essai 4</b> pulpe = 218 g/L	lourde	13			848	1
	légère	87			10700	99
	reconstituée	100			9393	100
<b>Essai 5</b> pulpe = 218 g/L	lourde	9	3	2	1220	1
	légère	91	12	12	10200	99
	reconstituée	100	11	11	9415	100
<b>Essai 9</b> pulpe = 383 g/L	lourde	23			1090	3
	légère	77			12400	97
	reconstituée	100			9756	100
<b>Essai 10</b> pulpe = 383 g/L	lourde	26			1750	5
	légère	74			12700	95
	reconstituée	100			9821	100

Tableau 15 - Répartition et analyses des produits obtenus lors de la séparation sur table Mozley.

Quels que soient les essais, ceux-ci permettent de concentrer les HCT dans les légers et d'appauvrir la fraction lourde. De 95 à 99% de la pollution en HCT, se retrouve dans les légers. Les différences de teneurs de COT entre légers et lourds montrent que la MO se retrouve bien dans la phase légère. Cependant, lors des essais, les particules plurimillimétriques de MO restent sur le plateau et ne sont pas évacuées avec les légers. Du fait de leurs volumes importants, elles se comportent telles que des particules lourdes.

Les résultats  $MO_{\text{perte au feu}}$ ,  $MO_{\text{COT}}$  et HCT sur l'essai 5 confirment que notre paramètre de suivi de procédé choisi ( $MO_{\text{perte au feu}} < 1,6$ ) est pertinent pour cet échantillon.

### 3.2.3. Aptitude à la déshydratation

#### **Surface spécifique**

Les caractéristiques physiques du sédiment A Fin étudié sont reportées dans le Tableau 16.

$C_0$ g/l	$\rho_S$ g/cm <sup>3</sup>	$\rho_P$ g/cm <sup>3</sup>	W %	SSA-BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
102	2.3	1.06	90	8.6

*C<sub>0</sub> : concentration en solide initiale; SSA : surface spécifique mesurée par adsorption d'azote selon la méthode BET ; W : teneur en eau ;  $\rho_P$  : densité de la pulpe ;  $\rho_S$  : masse volumique du solide.*

Tableau 16 - Principales caractéristiques physiques du lot A Fin.

#### **Étude de la décantation**

L'analyse de la décantation des sédiments non floculés a pour objectif d'établir le seuil naturel de décantation considéré comme élément de référence pour la suite du programme. Les résultats des essais de décantation sont présentés dans la Figure 2 et le Tableau 17.

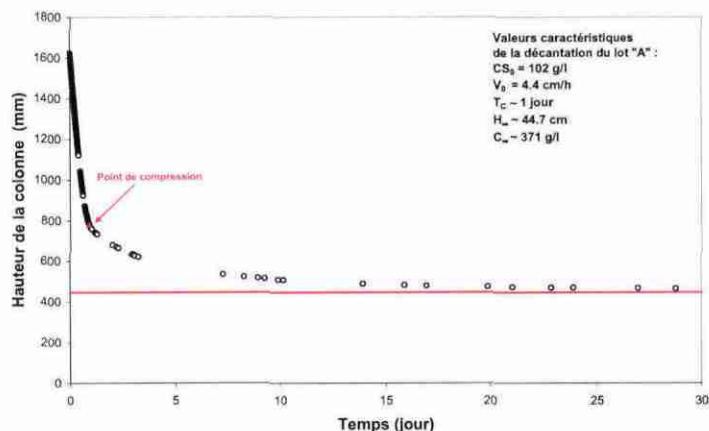


Figure 2 - Courbe de décantation du lot A Fin.

La représentation graphique permet d'observer :

- une phase de décantation en masse dans laquelle les particules décantent approximativement à la même vitesse, dite vitesse de sédimentation libre  $V_0$  ;
- une phase de transition qui correspond à un ralentissement progressif de la vitesse de chute des particules. Dans cette zone, la courbe de décantation présente une discontinuité faisant état d'un début de compressibilité. Le temps et la concentration qui correspondent à ce point de compression sont désignés par  $T_C$  et  $C_C$  ;
- une phase de compression ;

La construction de Kynch-Roberts a été utilisée pour la détermination des principales caractéristiques de décantation, elles sont présentées dans le Tableau 17.

Durée de l'essai (mois)	$C_0$ g.L <sup>-1</sup>	M.O %	$V_0$ cm.h <sup>-1</sup>	$T_C$ h	$C_{\infty}$ g.L <sup>-1</sup>	$H_{\infty}/H_0$
3	102	10.2	4.4	24	371	0.28

$C_0$  : concentration en solide initiale ;  $C_{\infty}$  : concentration ultime ;  $H_0$  : hauteur initiale du sédiment ;  $H_{\infty}$  : hauteur ultime de l'interface suspension/eau ;  $T_C$  : temps correspondant au point de compression ;  $V_0$  : vitesse de sédimentation libre ;  $\rho_s$  : masse volumique du solide.

Tableau 17 - Performances de la décantation naturelle (hors zone de compression) du lot A Fin.

La vitesse de décantation est très basse ce qui nécessite l'usage de la floculation à l'échelle industrielle pour accélérer la séparation solide-liquide.

Parallèlement à la mesure de la hauteur, une mesure des profils de densité du lot A Fin a également été menée (Figure 3) :



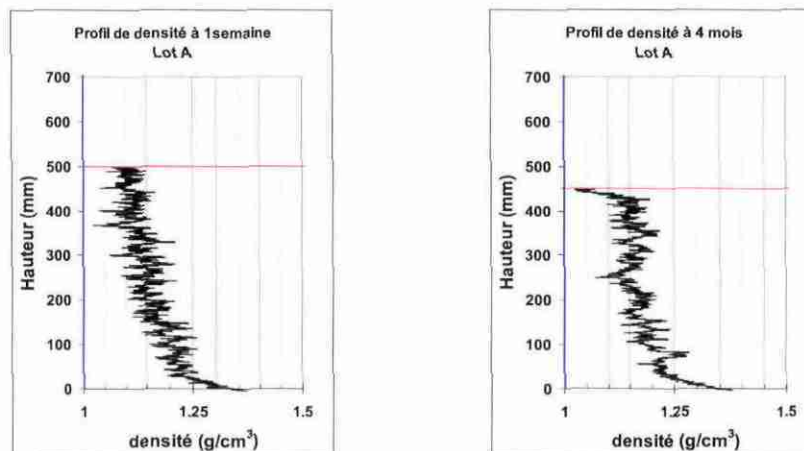


Figure 3 - Profils de densité des sédiments du lot A Fin.

La variation des profils sur une semaine et sur quatre mois de décantation montre que :

- la colonne de sédiment est partagée en deux zones dont le comportement à la consolidation à l'intérieur de chacune reste homogène sur la période expérimentale. Le passage d'une couche à une autre est caractérisé par une variation de densité comprise entre 0,05 et 0,1. La différence de densité observée entre ces deux couches est liée à une ségrégation minéralogique et physique produite au cours de la décantation ;
- les variations de densité sur 4 mois restent très modestes. Elles ne dépassent guère 0.05 ;
- les produits obtenus à la fin de cette période de décantation ne présentent pas de consolidation satisfaisante. Leur consistance correspond plutôt à des pulpes dont les concentrations moyennes sont comprises entre 320 et 380 g/L.

### **Étude de la filtration**

Les travaux ont pour objet la définition des caractéristiques de filtrabilité des sédiments sélectionnés et de comparer en termes de filtrabilité le sédiment à sa fraction inférieure à 10 µm préparée par hydrocyclonage.

L'ensemble des paramètres caractéristiques de la filtration et de la consolidation du lot A Fin est présenté dans le Tableau 18.

		Essai 1	Essai 2	Essai 3
		Filtration libre		
$\Delta P$	bar	2.3	5.0	10.2
$C_s$	g.L <sup>-1</sup>	112.3	111.2	109.5
$\alpha$	10 <sup>11</sup> cm.g <sup>-1</sup>	5.13	9.57	15.7
$t_{FL}$	min	118	99	81
		Consolidation		
$t_c$	min	98	89	81.5
$S_0$	%	29.4	33	38
$S_\infty$	%	60.4	63.8	67.5
$W$	%	39.5	36.2	32.5

$C_s$ : concentration de solide dans la pulpe d'alimentation ;  $\Delta P$ : gradient de pression ;  $t_c$ : durée de la consolidation après la filtration libre ;  $t_{FL}$ : durée de la filtration libre ;  $S_0$ : siccité initiale du gâteau au début de la phase de consolidation ;  $S_\infty$  : siccité ultime du gâteau ;  $W$ : teneur en eau résiduelle à la fin de la consolidation ;  $\alpha$ : résistance spécifique moyenne à la filtration du dépôt.

Tableau 18 - Principales caractéristiques de filtration du lot A Fin.

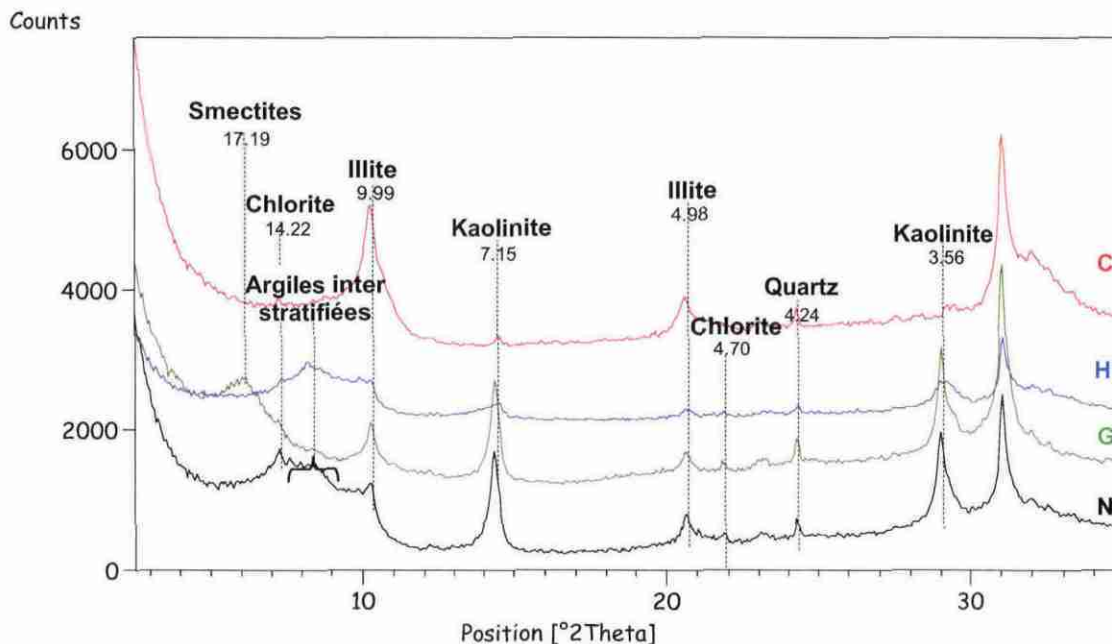
La relation classique décrivant les variations de la résistance spécifique moyenne à la filtration du dépôt du gâteau déposé en fonction de la pression est assez bien vérifiée et peut être considérée comme applicable dans la modélisation de la filtration :  $\alpha = \alpha_0 \cdot P^n$ .

L'exposant n rend compte de la compressibilité du dépôt. Sa valeur pour le lot A Fin est 0.73. Ce résultat indique que le gâteau de filtration obtenu a une compressibilité normale par rapport aux rejets industriels classiques.

### 3.3. CARACTÉRISATION DE LA FRACTION 0-10 $\mu M$

#### *Analyse minéralogique*

La fraction argileuse est constituée de smectites, d'argiles interstratifiées (smectites+illite), kaolinite, illite et chlorite. La Figure 4 montre les résultats obtenus.



A : Aragonite, Al : Albite, C : Calcite, CMg : Calcite Magnésienne, Cl : Clinocllore, D : Dolomite, DFe : Dolomite Ferrique, G : Gypse, H : Halite, K : Kaolinite, M : Muscovite, O : Orthoclase, P : Pyrite, Q : Quartz,

Figure 4 - Diffractogrammes de la fraction  $<10\mu\text{m}</math>, lot A.$

L'illite se caractérise par la persistance du pic à  $10\text{\AA}$  et  $5\text{\AA}$  quel que soit le traitement appliqué à l'échantillon.

### Analyse de la fraction organique

La Figure 5 montre le spectre de résonance nucléaire du  $^{13}\text{C}$  des deux fractions d'échantillons issues des lots A, B, C.

On y observe un certain nombre de pics. Pour des échantillons hétérogènes tels que ceux analysés ici, on décrit habituellement la composition de la matière organique en termes de familles de composés qui ont des résonances dans une région spectrale donnée. En effet, pour ce type de système, tenter d'attribuer chaque raie à un environnement moléculaire particulier est extrêmement délicat vu la variété de situations possibles, sans compter que le chevauchement et la coalescence de résonances viennent compliquer l'interprétation. Ainsi, nous avons choisi de distinguer les 4 familles suivantes :

Dans la région aliphatique, les groupes  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  et même C quaternaire contribuent au spectre par une bande large entre 0 et 40 ppm. Cette fraction peut être associée à la matière organique naturelle et/ou à une pollution d'origine anthropique

correspondant aux hydrocarbures (essence, huiles..). Il est très probable que nous soyons en présence des deux types de composés.

Le signal de la région  $\delta$ 40-100 ppm est dû aux carbones aliphatiques de type C-O. Dans le cas de la matière organique naturelle, les pics dans cette région spectrale sont majoritairement associés à la présence de polysaccharides et dans une moindre mesure aux composés azotés. Dans un contexte anthropique, les liaisons C-halogènes sont également visibles dans cette gamme de déplacement chimique. Toutefois, en absence d'analyse élémentaire, il n'est pas possible d'évaluer l'importance des contributions C-N et C-X.

Concernant la région  $\delta$ 110-160 ppm, les six spectres obtenus mettent en évidence l'importante contribution des carbones aromatiques. Le pic centré sur 130 ppm, peut être attribué à des composés organiques naturels complexes que sont les substances humiques (AH et AF). Ce pic peut aussi être attribué à la pollution organique issue de rejets industriels. On trouve des hydrocarbures aromatiques de types HAP, PCB, les organochlorés...

Les liaisons carbonyles se traduisent par un signal pour  $\delta$ 160-220 ppm. Pour nos échantillons, les pics centrés sur environ 170 ppm correspondent typiquement aux acides carboxyliques, esters et amides.

L'attribution des raies à un environnement moléculaire particulier peut se révéler délicate et ne présente que peut d'intérêt pour des systèmes hétérogènes tels que ceux analysés ici.

Notons que le sédiment issu du lot C montre des spectres avec un moins bon rapport signal/bruit que les autres échantillons bien qu'ayant le même nombre d'accumulations. Ceci est probablement dû à la présence d'éléments paramagnétiques (par ex. Fe(III)) dans l'échantillon, gênant l'analyse.

Le traitement quantitatif des spectres, c'est-à-dire la détermination des proportions des différents types de composés, a été réalisé à l'aide du logiciel Igor Pro. Ce traitement consiste à fitter le signal expérimental par une série de pics gaussiens, dont l'aire permet de calculer les proportions relatives de chacune des contributions. Au vu du caractère hétérogène de la matière organique dans nos échantillons et du rapport signal/bruit, les proportions sont données avec une précision approximative de 10 %.

Les résultats de la décomposition du spectre sont présentés dans la Figure 6.

**<sup>13</sup>C CPMAS**

file: sediment # /v cerege  
Marseille 18/02/09

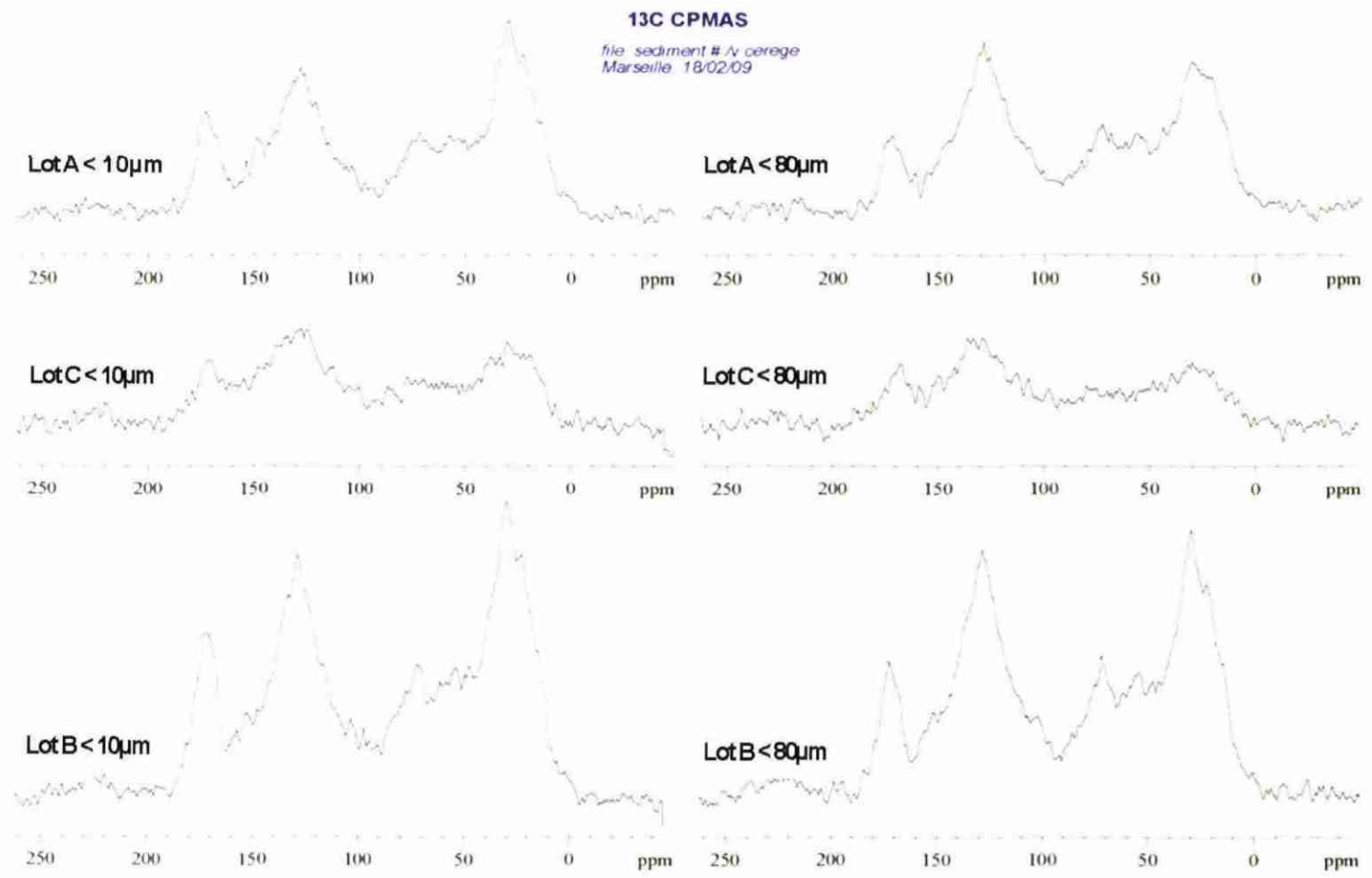
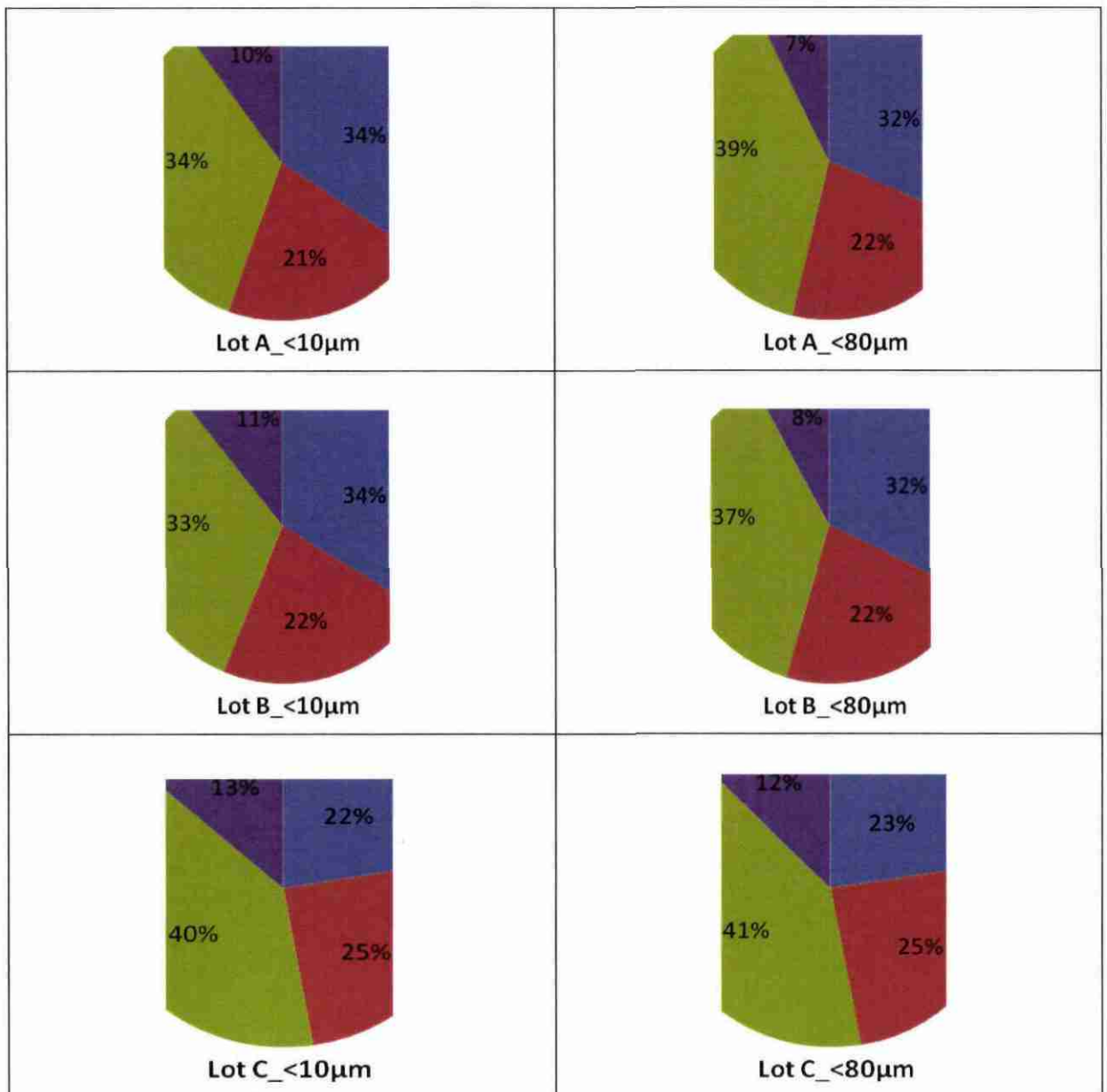


Figure 5 - Spectre RMN <sup>13</sup>C des deux fractions issues des trois lots de sédiments.



- 0 - 40 ppm : C-Haliphatiques
- 50 - 100 ppm : C-O aliphatiques
- 100 - 150 ppm : C-aromatiques
- 160 - 190 ppm : C-carbonyles

Figure 6 - Répartition des différents types de composés organiques au sein des deux fractions issues des trois lots de sédiments.

La fraction organique présente une composition similaire pour les trois sites étudiés. Cette composition se caractérise par une proportion importante de composés aliphatiques (les contributions alkyl et alkyl-O représentent environ la moitié du signal) et 35-40 % de composés aromatiques. La forte proportion de composés alkyls par rapports aux alkyls-O suggère pour chacun des sites la présence de polluants de type hydrocarbures au sein des sédiments. En effet, les spectres <sup>13</sup>C de matière organique naturelle comportent en général un massif alkyl-O plus marqué.

Aux incertitudes près, la composition de la matière organique est identique dans les 2 fractions granulométriques d'un même site. On n'a donc pas de phénomènes de fractionnement/rationnement des composés organiques en fonction de la granulométrie.

### **Étude de la filtration**

Un essai de filtration d'orientation à 5 bars a été réalisé sur la fraction < 10 µm du lot A obtenue par hydrocyclonage. Le résultat indique que la résistance à la filtration de cette fraction est deux fois supérieure à la résistance du produit de base.

Filtration à 5 bars	$\alpha \cdot 10^{11} \text{ (cm.g}^{-1}\text{)}$
Lot A -80 µm	9.6
Lot A -20 µm	19.5

Tableau 19 - Résistance moyenne à la filtration du lot A Fin (< 80 µm) et Ultra-Fin (< 10 µm).

### **3.4. POTENTIEL DE VALORISATION DE LA FRACTION < 80 µM**

Dans ce chapitre nous exploitons les données sur les granulochimies des produits Bruts, Sables et Fins afin d'étudier l'efficacité de la séparation de l'hydrocyclone industriel et d'évaluer son impact sur la distribution de la pollution. Mais c'est l'exploitation des informations sur la fraction Fine < 80 µm, fraction cible de la présente étude, qui en est le principal sujet. La granulochimie du produit Fin montre que toutes les fractions granulométriques sont trop fortement polluées (teneurs HCT > 4000 mg/kg) pour envisager uniquement un tri par classification. Il est donc nécessaire d'évaluer les performances d'autres techniques de séparation. Au cours de cette phase du projet, l'aptitude à la séparation densimétrique a été évaluée.

La comparaison des résultats des concentrations en HCT et MO montre qu'il existe une corrélation entre MO et HCT pour les valeurs de MO extrêmes. Plus le produit a une forte concentration de MO, plus il est pollué en HCT. Cette corrélation n'est pas observée sur les ultra-fines car l'enrichissement en HCT de cette fraction s'explique plus par l'affinité des hydrocarbures avec les argiles qu'avec la MO.

### 3.4.1. Évaluation des performances de l'hydrocyclonage industriel

L'évaluation des performances d'un hydrocyclone se fait à travers l'étude de la courbe de partage. Celle-ci donne des informations sur la maille de coupure et la variation du degré de partage en fonction de la grosseur des grains. La courbe de partage proposée ci-dessous (Figure 7) a été réalisée à partir des données sur la granulométrie de la surverse par rapport à la granulométrie reconstituée (surverse + sousverse) du produit entrant. L'imperfection déterminée à partir de la courbe est de 0,7 et le d50 de 0,1 mm, imperfection très élevée qui montre que le classement granulométrique n'est pas optimisé. Ce traitement de données concerne uniquement la séparation granulométrique de particules de même densité. Afin de prendre en compte les caractéristiques de notre produit, c'est-à-dire la présence conjointe de matière minérale et de matière organique, il est nécessaire de corriger cette courbe. Dans le chapitre 3.1.4, nous avons montré qu'il existe un transfert de la MO grossière vers les Fins des granulométries proche de la coupure (80  $\mu\text{m}$ ). La courbe corrigée représentée sur le graphe prend en compte ce transfert. L'imperfection du cyclone est alors de 0,65, et le d50 de 0,08 mm, ce qui est un peu meilleur. La dimension de coupure du cyclone est aussi plus proche de l'objectif du traitement.

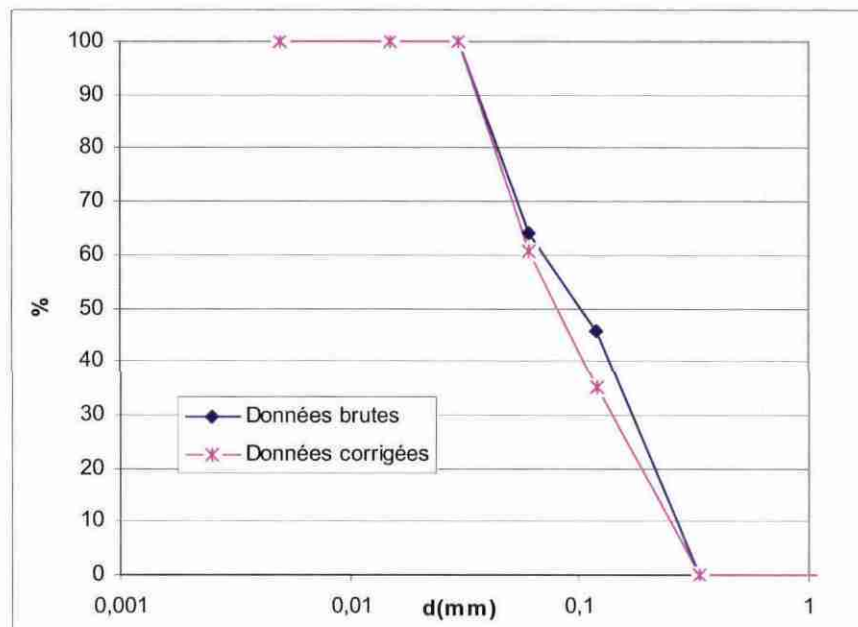


Figure 7 - Courbe de partage de la surverse, lot A.

Ces courbes permettent de voir qu'il existe des déclassés dans les Fins et les Sables. Les déclassés présents dans les sables ne dégradent pas la qualité du produit car il est toujours considéré comme inerte et sa distribution granulométrique n'est pas fortement modifiée. Cependant, si tel n'était pas le cas, les performances du cyclone pourraient être améliorées. Pour les produits Fins, les déclassés (hors MO) sont des matériaux qui pourraient être valorisés en tant que sable, d'où une perte de matériaux



valorisables. Dans cette opération de traitement par hydrocyclonage, les pertes et les gains s'annulent en termes de rendement massique.

### 3.4.2. Traitement densimétrique

Les essais de traitement densimétrique ont pour objectif de séparer les particules lourdes des particules légères. Dans le cas des sédiments étudiés, nous cherchons à isoler la MO et les ultrafines, qui piègent une grande partie des polluants, dans la fraction légère afin de récupérer une fraction lourde « dépolluée ».

Les essais sur la table densimétrique montrent que 95 % à 99 % de la pollution en HCT se retrouve dans les légers (Tableau 11). Ce rendement élevé permet de mettre en évidence que le tri densimétrique est une technologie efficace sur ce produit.

La quantité potentielle de lourds pouvant être isolée est d'environ 20 % en masse, cela ne représente pas un gain conséquent par rapport à la totalité du produit Fins, en raison de la distribution granulométrique très particulière de ce sédiment (cf. § 3.1.1). Cependant, cela peut être rentable si les Fins sont classés en produit dangereux et nécessite une évacuation en Centre de Stockage de Déchets Ultimes (CSDU) de classe I.

Malgré ce rendement, les teneurs des produits lourds (Tableau 11) ne permettent pas de les classer en produits inertes (HCT < 500 mg/kg). La séparation n'est pas assez performante. De nombreux inclassés polluent la fraction lourde. L'observation visuelle des produits a permis de constater que les particules plurimillimétriques de MO n'étaient pas évacuées avec les légers. Ces particules se comportent comme des particules lourdes à cause de leur volume important. Pour qu'un tri densimétrique soit efficace (séparation en fonction de la masse volume uniquement) il est nécessaire que la gamme de taille soit restreinte, ce qui n'est pas le cas de la fraction fine (0-80 µm + particules plurimillimétriques de MO).

Il est donc nécessaire d'opter pour une séparation densimétrique plus performante que celle de la table. En effet l'application de techniques gravimétriques classiques (type table) sur des produits aussi fins s'avère difficile car les masses des particules en jeu sont trop faibles. C'est pourquoi, dans cette étude nous proposons d'ajouter la force centrifuge à celle due à la gravité.

## 4. Caractérisation des sédiments provenant du domaine continental lacustre, lot B

### 4.1. CARACTÉRISATION DU SÉDIMENT BRUT ET DES PRODUITS INDUSTRIELS

#### 4.1.1. Distribution granulométrique

Le tamisage a été réalisé sur les trois échantillons du lot B : Brut, Sable et Fin (Tableau 20). Suite au traitement du lot A, nous avons jugé nécessaire d'ajouter un tamis (160 µm) lors du tamisage des produits Fins afin de mieux prendre en compte la composition des grossiers contenus dans les Fins. Ceci nous permet de mettre en évidence que le produit Fin séparé par hydrocyclonage industriel contient encore 2,5 % de particules supérieures à 0,16 mm alors que la coupure granulométrique visée est autour de 0,08 mm.

Fraction granulométrique (mm)	Répartition granulométrique (%)		
	Brut	Sable	Fin
> 4	0,0	0,4	
2 - 4	0,2	3,5	
0,5 - 2	3,3	31,0	
0,16 - 0,5	11,6	37,6	2,5
0,08 - 0,16	11,0	16,9	8,6
0,04 - 0,08	9,7	10,6	12,6
0,02 - 0,04	15,7		20,0
0,01 - 0,02	7,2		8,2
< 0,01	41,3		48,1
	100,0	100,0	100,0

Tableau 20 - Répartition granulométrique du lot B.

Les sédiments du lot B contiennent une grande quantité de fines particules : 48 % des particules sont inférieures à 20 µm dans le Brut et 56 % dans les Fins. La part récupérable en matériaux « propre » de la fraction fine se situe donc autour de 44 %. La fraction sableuse n'est pas grossière puisque peu de particules ont une taille supérieure à 2 mm. Dans les produits Bruts et Fins, la fraction 20-40 µm est sur-représentée.

Compte tenu des faibles quantités des fractions > 2 mm dans le Brut, ces fractions ne seront pas analysées. Par contre, les données seront accessibles indirectement via les analyses des fractions > 2 mm du Sable.

#### 4.1.2. Analyse minéralogique

Comme pour le sédiment A fluvial, en combinant les résultats semi-quantitatifs de l'analyse DRX et les analyses chimiques en M.O. (non détectable en DRX) et par approximations successives, les compositions minéralogiques des éléments majeurs ont été estimées telles que présentées dans le Tableau 21.

Minéraux	Répartition estimée (%)		
	Brut	Fin (< 80 µm)	Ultra-Fin (< 10 µm)
Quartz	25-40	20-30	15-25
Calcite	20-30	20-35	25-40
Feldspaths	5-10	5-10	5-10
Pyrite	traces	traces	traces
Gypse	nd	traces	traces
Ankérite	nd	traces	traces
Cristobalite	nd	traces	traces
Argiles	15-20	20-25	25-30
Matière Organique	10-11	11-12	10-11

Tableau 21 - Composition minéralogique du lot B et de ses sous-produits.

Le sédiment B lacustre est plus argileux que le sédiment A fluvial, et un peu plus riche en MO. Mais on observe les mêmes distributions des composants principaux dans les différentes fractions :

- la nature plus grossière des minéraux siliceux (type quartz) qui conduit à une inversion de leur prédominance par rapport aux minéraux carbonatés (type calcite) entre le produit brut et les produits fins ;
- la fraction Fine (< 80 µm) est très légèrement plus riche en MO.

La présence de traces de pyrite témoigne du caractère réducteur du sédiment B.

La fraction phylliteuse (argiles) a fait l'objet d'une analyse spécifique par DRX après séparation par décantation dans une sous-fraction dite < 2 µm. Sa composition moyenne (sur base 100) est estimée comme étant :

- smectite de type interstratifié irrégulier avec micas = environ 96 % ;
- illite et/ou micas = environ 4 %.

Cette composition est encore plus défavorable que celle du sédiment A pour la filtrabilité d'une fraction ultra-fine qui serait isolée du sédiment B.

### 4.1.3. Analyse chimique des sédiments bruts

La concentration de contaminants métalliques et de certains polluants organiques a été mesurée sur les fractions 0-4 mm et < 0,08 mm (Tableau 22). Une analyse semi-quantitative des substances volatiles et semi-volatiles a également été réalisée sur ces deux fractions (Tableau 23).

Contaminants	0-4 mm
	mg/kg
Arsenic	11,54
Cadmium	2,12
Cobalt	5,40
Bore	33,48
Baryum	336,21
Vanadium	26,26
Chrome total	27,84
Chrome VI	< 0,05
Cuivre	138,44
Nickel	16,56
Plomb	615,50
Zinc	825,83
Mercure	3,1

*Tableau 22 - Concentrations en contaminants métalliques dans les fractions granulométriques 0-4mm et < 0,80 mm des sédiments du lot B.*

<b>Composés organiques</b>	<b>Fraction 0-4mm</b>
Carbone Organique total sur sec (%)	5,8
Indice phénol sur sec (mg/kg)	<0,5
<b>Organoétain (µg/kg)</b>	
Dérivés du Tributyl étain	9,09
Dérivés du Tetrabutyl étain	<1
Dérivés du monobutyl étain	14,48
Dérivés du dibutyl étain	12,47
<b>HAP (mg/kg)</b>	
Naphtalène (mg/kg)	3,88
Acénaphtalène	1,52
Acénaphtène	0,77
Fluorène	1,50
Phénanthrène	5,22
Anthracène	3,51
Pyrène	17,31
Benzo(a)anthracène	8,25
Chrysène	8,23
Benzo(b)fluoranthène	17,57
Benzo(k)fluoranthène	4,46
Benzo(a)pyrène	8,54
Dibenzo(a,h)anthracène	3,37
Indeno1,2,3(cd)pyrène	8,11
Benzo(ghi)perylène	6,99
Fluoranthène	23,79
Somme des 16 HAP	123
<b>PCB (mg/kg)</b>	
PCB congénère 28	0,029
PCB congénère 52	0,056
PCB congénère 101	0,079
PCB congénère 118	0,077
PCB congénère 138	0,103
PCB congénère 153	0,064
PCB congénère 180	0,052
Somme des 7 PCB	0,461

*Tableau 23 - Teneur en carbone organique, indice phénol et concentration en organoétains, HAP et PCB dans les fractions granulométriques 0-4 mm et < 0,08 mm des sédiments du lot B.*

Les sédiments sont riches en zinc, plomb et baryum. Par comparaison avec les données des sédiments des lots A et C, ils contiennent les concentrations en HAP et PCB les plus élevées.

Le pourcentage de COT et les concentrations en HAP sont supérieures aux seuils définis pour les déchets inertes. Le pourcentage de COT est également supérieur au seuil fixé pour les déchets non dangereux.

Les concentrations en HAP, plomb, zinc, cuivre supérieures aux seuils S1 de l'arrêté du 9 août 2006. La concentration en cadmium est très légèrement supérieure à S1.

#### 4.1.4. Granulochimie

En plus du COT (pour la MO) et des HCT, les métaux qui ont été analysés pour ce sédiment B sont Pb, Zn et Sb suite aux résultats des analyses préliminaires faites par EXTRACT lors de leur campagne d'échantillonnage industriel du site.

Les résultats d'analyses sur le COT (Tableau 24) montrent que la MO est assez uniformément répartie dans les fractions granulométriques du sédiment brut (0-4 mm) inférieures à 80 µm. Par contre la teneur en MO (ou COT, pour rappel, nous considérons que le COT est quasi proportionnel à la MO, cf. chapitre 2.3.2) des fractions +0,08-0,5mm est divisée par deux. A l'inverse, il y a une accumulation de particules organiques dans les fractions grossières > 0,5 mm. Ce sont essentiellement des débris végétaux (feuilles, bois) mal dégradés. A la suite du traitement industriel par hydrocyclonage, la plupart de ces particules se retrouvent dans la fraction Sable mais une partie est aussi allée dans la fraction Fine en raison de leur faible densité et de leur forme. Cela conduit à la teneur en COT très élevée de la fraction grossière du produit Fin, très différente de la teneur homogène de toutes les autres fractions. Comme pour le sédiment A, et pour les mêmes raisons, cet enrichissement est dû à l'hydrocyclonage qui nettoie aussi les fractions +0,08-0,5 mm du sable.

Les résultats d'analyses sur les métaux (tableau 25) montrent des teneurs assez homogènes dans toutes les fractions granulométriques à l'exception de la fraction ultrafine < 10 µm dans laquelle il y a un net enrichissement. Les teneurs en Sb sont toutes en dessous de la limite de détection (10 mg/kg). Cet élément a été suivi en raison des données initiales de Extract qui montraient des teneurs ponctuelles de l'ordre de 10 mg/kg. Les teneurs en métaux du lot B ne sont pas suffisamment importantes pour qu'il y ait un intérêt à effectuer un suivi systématique des teneurs en métaux des produits de séparation. Les métaux ne constituent pas notre objectif prioritaire de dépollution. De plus, les résultats d'analyses effectuées lors de la campagne d'échantillonnage montrent que la part de métaux lixiviables est inférieure aux seuils de la classification « déchets inertes » (arrêté du 15/03/06). Des mesures de contrôle seront donc effectuées uniquement sur les produits finaux.

Fractions granulométriques	Brut			Sable			Fin		
	Rép gra.	COT	Rep COT	Rép gra.	COT	Rep COT	Rép gra.	COT	Rep COT
mm	%	%	%	%	%	%	%	%	%
> 4	0,0			0,4	18,8	3,8			
2 - 4	0,2	17,9	0,8	3,6	6,9	12,1			
0,5 - 2	3,3	9,4	5,4	31,0	2,1	31,4			
0,16 - 0,5	11,6	2,6	5,2	37,6	1,1	20,9	2,5	17,8	7,2
0,08 - 0,16	10,9	3,5	6,6	16,9	1,1	9,3	8,6	6,5	8,9
0,04 - 0,08	9,7	6,8	11,4	10,6	4,3	22,6	12,6	6,3	12,6
0,02 - 0,04	15,7	6,6	17,9				20,0	5,9	18,9
0,01 - 0,02	7,2	5,2	6,5				8,1	4,7	6,2
< 0,01	41,3	6,4	46,2				48,1	6,0	46,2
Reconstitué	100,0	5,8	100,0	100,0	2,0	100,0	100,0	6,3	100,0
Analysé		6,2						6,7	

Tableau 24 - Résultats d'analyse et répartition du COT sur les fractions granulométriques du lot B: Brut, Sable et Fin.,

Fractions granulométriques	Brut				Sable				Fin			
	Rép gra.	Pb	Zn	Sb	Rép gra.	Pb	Zn	Sb	Rép gra.	Pb	Zn	Sb
mm	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg
> 4 mm	0,0				0,4	196	324	<10				
2 - 4	0,2	150*	200*	<10*	3,6	77	172	10				
0,5 - 2	3,3	233	366	<10	31,0							
0,16 - 0,5	11,6	77	144	<10	37,6				2,5	200*	300*	<10*
0,08 - 0,16	10,9	147	266	<10	16,9				8,6	243	478	<10
0,04 - 0,08	9,7	366	602	<10	10,6				12,6	335	645	<10
0,02 - 0,04	15,7	515	814	<10					20,0	470	845	<10
0,01 - 0,02	7,2	165	193	<10					8,1	242	345	<10
< 0,01	41,3	1090	1399	<10					48,1	1051	1504	<10
Reconstitué	100	612	837	<10	100				100	688	1051	<10
Analysé		714	981	<10						677	1040	<10

Tableau 25 - Résultats d'analyses des métaux sur les fractions granulométriques du lot B: Brut, Sable et Fin.

Les résultats d'analyses sur les HCT (Tableau 26) montrent qu'il existe un enrichissement en HCT des fractions fines par rapport aux fractions grenues. Cet enrichissement allié à la forte proportion de fines dans le Brut aboutit à ce que près de 70 % des HCT sont dans la fraction < 20 µm. Néanmoins, l'ensemble des fractions > 20 µm titre encore environ 2 275 mg/kg ce qui montre qu'une simple classification à 20 µm ne permet pas de décontaminer une part du sédiment. L'échantillon Fin montre logiquement les mêmes teneurs élevées dans les fractions fines < 20 µm.

Il n'y a pas de proportionnalité exacte entre les teneurs HCT et COT (MO), mais il existe tout de même une certaine corrélation pour les fractions grossières (> 20 µm). Les teneurs HCT sont nettement plus faibles dans les fractions les plus pauvres en MO (fractions +0,08-0,5 mm) du sédiment brut. À l'inverse, la teneur en HCT s'élève dans les fractions très riches en MO (fractions les plus grossières des produits Fin et Brut). Cette corrélation est un peu moins nette que pour le sédiment A, mais l'enrichissement en HCT de la fraction ultrafine < 10 µm indépendamment de la MO et à cause des argiles est identique.

Fractions granulométriques	Brut			Fin			
	Rép. gra.	HCT	Rép. HCT	Rép. gra	HCT	Rép. HCT	HAP
mm	%	mg/kg	%	%	mg/kg	%	mg/kg
> 4 mm	0,0						
2 - 4	0,2	900*	0,1				
0,5 - 2	3,3	3 940	3,5				
0,16 - 0,5	11,6	1 020	3,2	2,5	4 120	1,8	130
0,08 - 0,16	10,9	1 130	3,3	8,6	2 190	3,4	138
0,04 - 0,08	9,7	2 210	5,8	12,6	2 540	5,7	144
0,02 - 0,04	15,7	3 710	15,7	20,0	2 615	9,3	147
0,01 - 0,02	7,2	5 720	11,1	8,1	7 060	11,0	147
< 0,01	41,3	5 160	57,4	48,1	8 020	68,7	119
Reconstitué	100	3 715	100,0	100	5 612	100,0	132
Analysé		4 300			4 600		139

Tableau 26 - Résultats d'analyse et répartition des hydrocarbures totaux (HCT) et des HAP dans les fractions granulométriques du lot B : Brut et Fin.

Par contre, la concentration en HAP dans le produit Fin est très uniforme, ce qui démontre l'absence de liens avec les autres hydrocarbures et avec la MO. Les HAP sont uniformément répartis dans toutes les tranches granulométriques, y compris dans le sédiment brut dont la teneur globale a été mesurée à 133 mg/kg, très proche de celle du produit Fin séparé par hydrocyclonage industriel. Il convient de remarquer que ce niveau des teneurs HAP est largement au-dessus du niveau 50 mg/kg des déchets de classe 3.



La distribution granulométrique de la MO (calculée à partir de l'analyse COT) est très similaire à celle du sédiment A. La fraction +0,16 mm est très riche en MO (Tableau 27) ce qui explique sa présence dans la surverse de l'hydrocyclone pour des raisons de densité et de forme des particules qui sont essentiellement des débris végétaux encore mal dégradés.

Fractions granulométriques	Répartition granulométrique	COT	HCT	MO
mm	%	%	mg/kg	%
0,16 - 0,5	2,5	17,8	4 120	30
0,08 - 0,16	8,6	6,5	2 190	11
0,04 - 0,08	12,6	6,3	2 540	10
0,02 - 0,04	20,0	5,9	2 615	10
0,01 - 0,02	8,1	4,7	7 060	7
< 0,01	48,1	6,0	8 020	9
Reconstitué	100	6,3	5 612	10,5
Analyse		6,7	4 600	10,9

Tableau 27 - Teneurs en MO (teneurs calculées) sur les fractions granulométriques du lot B, Fin.

## 4.2. CARACTÉRISATION PHYSIQUE DE LA FRACTION 0-80 µM PRODUITE INDUSTRIELLEMENT

### 4.2.1. Densité des phases porteuses

Pour le sédiment B, la mesure de densité des phases minérales et organiques a été faite uniquement sur le produit brut et sur la fraction granulométrique +40-80 µm. En effet, les résultats obtenus sur le sédiment A ont montré que l'ordre de grandeur des densités ne varie pas de manière importante en fonction de la granulométrie.

La densité, moyenne, de la phase organique est de l'ordre de 1,3-1,4 et la densité de la phase minérale est comprise entre 2,66 et 2,69. Ce sont des valeurs très proches de celles du sédiment A.

### 4.2.2. Aptitude au tri densimétrique

Comme pour le sédiment A, l'aptitude au tri densimétrique a été évaluée par des essais avec une table de laboratoire Mozley. Les résultats (Tableau 28) montrent qu'il est possible de séparer assez efficacement la Matière Organique et les HCT qui lui sont liés : selon les conditions opératoires, 89 % à 94 % des HCT se retrouvent dans la fraction légère. Le reste est probablement dû au maintien des grosses particules de MO que l'on peut observer sur la table. Elles s'accrochent au revêtement du fait de leur taille et ne sont pas évacuées comme elles le devraient avec la fraction légère.

De ce fait, l'épuration n'est pas suffisante puisque la fraction lourde reste avec une teneur COT entre 2 et 2,8 % soit une MO de l'ordre de 3,5-4,7 %.

Essais	Fraction	% masse	COT (%)	Répartition COT (%)	HCT (mg/kg)	Répartition HCT (%)
<b>Essai 2</b> pulpe = 76 g/L	lourde	30	2,8	12	1 076	6
	légère	70	8,3	88	7 060	94
	reconstituée	100	6,7	100	5 270	100
<b>Essai 3</b> pulpe = 151 g/L	lourde	26	2,1	8	1 490	7
	légère	74	8,0	92	6 810	93
	reconstituée	100	6,5	100	5 442	100
<b>Essai 4</b> pulpe = 151 g/L	lourde	31	2,4	12	1 700	11
	légère	69	7,6	88	5 940	89
	reconstituée	100	6,0	100	4 624	100

Tableau 28 - Répartition et analyses des produits du traitement du sédiment B Fin par table Mozley.

#### 4.2.3. Aptitude à la déshydratation

##### *Surface spécifique*

Les caractéristiques physiques du sédiment B Fin étudié sont reportées dans le Tableau 29.

$C_0$ g/l	$\rho_s$ g/cm <sup>3</sup>	$\rho_p$ g/cm <sup>3</sup>	W %	SSA-BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
28	2.4	1.01	97	15.3

$C_0$  : concentration en solide initiale; SSA : surface spécifique mesurée par adsorption d'azote selon la méthode BET ;  
W : teneur en eau ;  $\rho_p$ : densité de la pulpe ;  $\rho_s$ : masse volumique du solide.

Tableau 29 - Principales caractéristiques physiques du lot B Fin.

##### *Étude de la décantation*

Les résultats des essais de décantation sont présentés dans la Figure 8 et le Tableau 30.

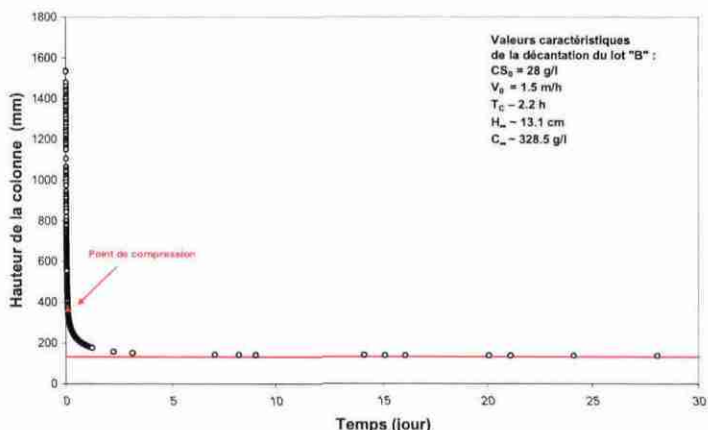


Figure 8 - Courbe de décantation du lot B Fin.

La représentation graphique permet d’observer la même évolution que pour le lot A :

- une phase de décantation en masse ;
- une phase de transition ;
- une phase de compression.

Les principales caractéristiques de décantation sont présentées dans le Tableau 30.

Durée de l’essai (mois)	$C_0$ g.L <sup>-1</sup>	M.O %	$V_0$ cm.h <sup>-1</sup>	$T_c$ h	$C_\infty$ g.L <sup>-1</sup>	$H_\infty/H_0$
3	28	11.2	154	2.2	329	0.1

$C_0$  : concentration en solide initiale ;  $C_\infty$  : concentration ultime ;  $H_0$  : hauteur initiale du sédiment ;  $H_\infty$  : hauteur ultime de l’interface suspension/eau ;  $T_c$  : temps correspondant au point de compression ;  $V_0$  : vitesse de sédimentation libre ;  $\rho_s$  : masse volumique du solide.

Tableau 30 - Performances de la décantation naturelle (hors zone de compression) du lot B Fin.

Parallèlement à la mesure de la hauteur, une mesure des profils de densité du lot B Fin a également été menée (Figure 9).

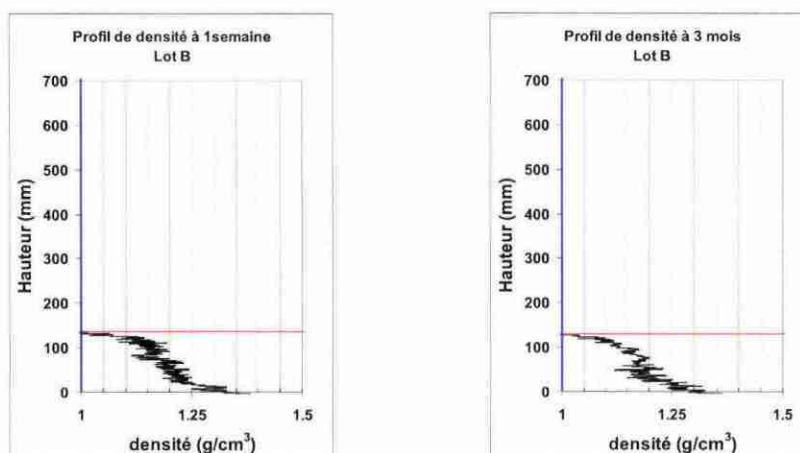


Figure 9 - Profils de densité des sédiments du lot B Fin.

L'interprétation de ces courbes est identique à celle faite sur le lot A. Les produits obtenus à la fin de cette période de décantation ne présentent pas de consolidation satisfaisante, leur consistance correspond plutôt à des pulpes.

### Étude de la filtration

Les travaux ont pour objet la définition des caractéristiques de filtrabilité des sédiments sélectionnés et de comparer en terme de filtrabilité un des sédiments à sa fraction inférieure à 10  $\mu\text{m}$  préparée par hydrocyclonage. L'ensemble des paramètres caractéristiques de la filtration et de la consolidation du lot B Fin est présenté dans le Tableau 31.

		Essai 1	Essai 2	Essai 3
Filtration libre				
$\Delta P$	bar	2.4	4.9	10.2
$C_S$	$\text{g.L}^{-1}$	108	107	107.3
$\alpha$	$10^{11} \text{ cm.g}^{-1}$	3.3	6.8	14.7
$t_{FL}$	min	71	78	84
Consolidation				
$t_c$	min	182	125	109
$S_0$	%	36	39	42
$S_\infty$	%	60	63.4	66.7
$W$	%	40	36.6	33.3

$C_S$ : de solide dans la pulpe d'alimentation ;  $\Delta P$ : gradient de pression ;  $t_c$ : durée de la consolidation après la filtration libre ;  $t_{FL}$ : durée de la filtration libre ;  $S_0$ : siccité initiale du gâteau au début de la phase de consolidation ;  $S_\infty$ : siccité ultime du gâteau ;  $W$ : teneur en eau résiduelle à la fin de la consolidation ;  $\alpha$ : résistance spécifique moyenne à la filtration du dépôt.

Tableau 31 - Principales caractéristiques de filtration du lot B Fin.

Le coefficient de compressibilité du gâteau de filtration est 1.04. Ce résultat indique que le gâteau de filtration obtenu a une compressibilité normale par rapport aux rejets industriels classiques.

### 4.3. CARACTÉRISATION DE LA FRACTION 0-10 µM

#### Analyse minéralogique

Les argiles ont fait l'objet d'une caractérisation spécifique sur lame orientée.

La Figure 10 montre les résultats obtenus pour le sédiment B.

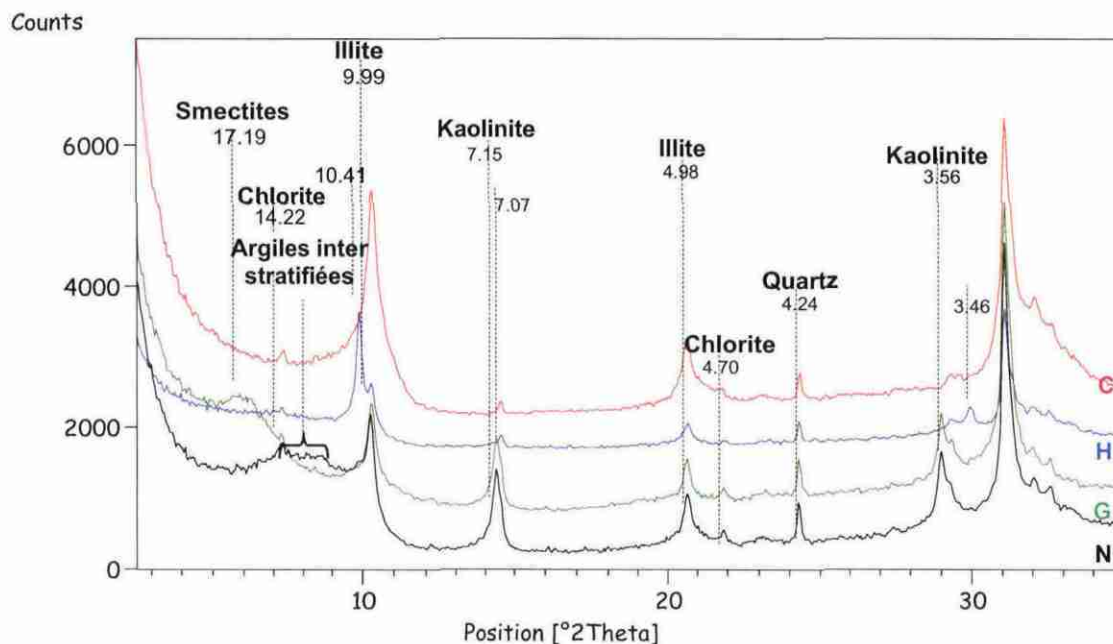


Figure 10 - Diffractogrammes de la fraction  $< 10 \mu\text{m}$ , lot B.

#### Légende:

**A** : Aragonite, **Al** : Albite, **C** : Calcite, **C<sub>Mg</sub>** : Calcite Magnésienne, **Cl** : Clinocllore, **D** : Dolomite, **D<sub>Fe</sub>** : Dolomite Ferrique, **G** : Gypse, **H** : Halite, **K** : Kaolinite, **M** : Muscovite, **O** : Orthoclase, **P** : Pyrite, **Q** : Quartz.

La composition de la fraction argileuse est pratiquement identique dans les trois lots d'échantillons. Elle est constituée de smectites, d'argiles interstratifiées (smectites + illite), kaolinite, illite et chlorite.

### **Analyse de la fraction organique**

Les résultats sont présentés avec ceux du sédiment A (§ 3.3, p.37).

#### **4.4. POTENTIEL DE VALORISATION DE LA FRACTION < 80 µM**

La distribution granulométrique de cette fraction issue du traitement industriel est telle que près de 50 % de la masse est inférieure à 10 µm et environ 56 % est inférieure à 20 µm. Ces ultrafines particules sont inaccessibles à des techniques séparatives gravimétriques ou densimétriques, y compris du type centrifuge. Il reste donc 45 à 50 % de matière traitable.

Les résultats de la granulochimie montrent que toutes les fractions granulométriques du produit sont excessivement riches en MO et en HCT (Tableau 28) et qu'une simple classification, par microcyclones par exemple, ne peut permettre de séparer une part décontaminée du sédiment. Un traitement densimétrique a donc été évalué.

##### **4.4.1. Évaluation des performances de l'hydrocyclonage industriel**

La courbe de partage de l'hydrocyclonage industriel (Figure 11), établie à partir des distributions granulométriques des produits et des rendements massiques fournis par EXTRACT, montre un diamètre de coupure d50 de 150 µm. Cette valeur correspond au traitement direct des données sans prendre en compte des corrections relatives au comportement densimétrique des particules de MO.

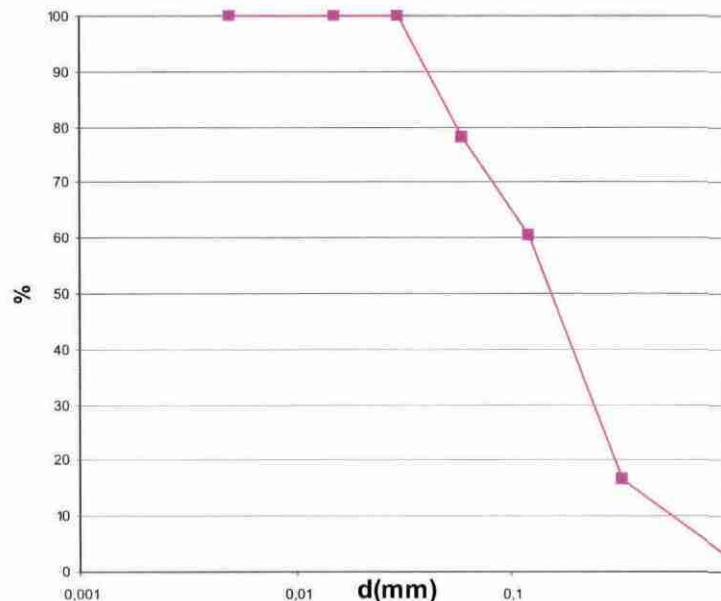


Figure 11 - Courbe de partage de la surverse de l'hydrocyclonage industriel, lot B.

L'imperfection du cyclonage est calculée à 0,67 ce qui traduit une séparation granulométrique peu précise mais assez logique pour une opération industrielle en une seule étape sur un tel matériau.

La prise en compte du déplacement « densimétrique » d'une partie de la MO corrige le diamètre de coupure à 120 µm environ mais l'imperfection reste de l'ordre de 0,65. Cette dimension de coupure est plutôt grossière par rapport aux objectifs industrie et à la dénomination du produit Fin « < 80 µm ». Mais la distribution granulométrique de ce produit est bien à 90 % < 90 µm et à 80 % < 60 µm.

#### **4.4.2. Traitement densimétrique**

Les essais d'orientation par table Mozley ont montré qu'il était possible de déplacer 89 à 94 % de la MO et des HCT qui lui sont associés, dans la fraction légère issue de ce mode de traitement. Cette fraction légère qui porte l'essentiel de la contamination du sédiment représente environ 70 % de la masse traitée (en Matière Sèche). C'est un peu plus que la part de 60 % que pouvait laisser espérer la distribution granulodensimétrique du produit « Fin » (Tableau 27) : on peut estimer en effet que toutes les particules < 20 µm, quelle que soit leur densité, sont entraînées dans la fraction légère de la Table, avec les particules peu denses (MO) des fractions granulométriques plus grossières.

En fait, le traitement par la Table Mozley laisse échapper des particules > 20 µm et par contre, conserve les grosses particules de MO > 160 µm. Ceci se traduit par une teneur résiduelle excessive en MO (et en HCT) dans la fraction lourde du tablage. Il faut donc améliorer l'entraînement hydrodynamique des grosses particules de MO pour obtenir une efficacité de traitement densimétrique suffisante.

## 5. Caractérisation des sédiments provenant du domaine maritime, lot C

### 5.1.1. Distribution granulométrique

Le tamisage a été réalisé sur l'échantillon brut du lot C et sur les Fins produits au BRGM (Tableau 32). Pour rappel, les produits Fins du lot C ont été produits par tamisage dans la halle pilote du BRGM car ce produit ne provient pas d'une unité de séparation d'EXTRACT mais d'une lagune de ressuyage dynamique d'un autre opérateur.

Fraction granulométrique (mm)	Répartition granulométrique (%)	
	Brut	Fins
> 4	0,2	
2 - 4	0,1	
0,5 - 2	0,5	
0,16 - 0,5	31,2	0,0
0,08 - 0,16	15,4	0,4
0,04 - 0,08	4,9	8,9
0,02 - 0,04	5,6	10,5
0,01 - 0,02	4,3	7,6
< 0,01	37,9	72,6
	100,0	100,0

Tableau 32 - Répartition granulométrique du lot C.

Le tamisage en laboratoire des produits Fins nous a permis de confirmer que le travail de séparation effectué dans la station pilote du BRGM a été fait de manière très rigoureuse. La répartition des Fins ramenée au Brut et la répartition des < 80 µm du Brut sont identiques. Cette vérification permet de centrer la caractérisation sur le Brut. Compte tenu des faibles quantités des fractions > 2mm dans le Brut, ces fractions ne seront pas analysées.

Le sédiment brut C contient une grande quantité de fines particules : 42 % des particules sont inférieures à 20 µm et 38 % sont inférieures à 10 µm. Ce sédiment contient peu d'éléments grossiers de taille supérieure à 0,5 mm mais près de 47 % de la masse totale est comprise entre 0,08 et 0,5 mm. Le sédiment C a donc une distribution granulométrique bimodale correspondant à deux populations : l'une sableuse centrée à 0,2 mm environ et l'autre ultrafine < 10 µm. Dans la fraction Fine, les produits < 20 µm représente 80 %. La fraction « propre » récupérable est donc d'environ 20 % seulement.



### 5.1.2. Analyse minéralogique

Comme pour les deux autres sédiments, en combinant les résultats semi-quantitatifs de l'analyse DRX et les analyses chimiques en MO (non détectable en DRX) et par approximations successives, les compositions minéralogiques des éléments majeurs ont été estimées. Elles sont présentées dans le Tableau 33.

Minéraux	Répartition estimée (%)		
	Brut	Fin (< 80 µm)	Ultra-Fin (< 10 µm)
Quartz	45-65	30-40	20-30
Calcite	15-20	30-40	40-50
Feldspaths	10-15	2-5	nd
Halite	traces	traces	nd
Pyrite	traces	traces	0,5-1
Aragonite	traces	traces	traces
Argiles	5-10	10-15	15-20
Matière Organique	2-2,5	3,5-4	3,5-4

Tableau 33 - Composition minéralogique du lot C et de ses sous-produits.

Le sédiment C marin est peu argileux comme le sédiment A fluvial, mais la distribution granulométrique plus grossière, de la silice surtout, conduit à une nette augmentation de cette part argileuse dans les fractions fines. La nature plus grossière des minéraux siliceux (type quartz) conduit également à une nette inversion de leur prédominance par rapport aux minéraux carbonatés (type calcite) entre le produit brut et les produits fins.

À la différence des deux sédiments continentaux, la MO est très nettement cantonnée dans les fractions fines. C'est probablement ce qui conduit à un milieu très réducteur révélé par la présence de pyrite ultrafine (< 10 µm).

La fraction phylliteuse (argiles) a fait l'objet d'une analyse spécifique par DRX après séparation par décantation dans une sous-fraction dite < 2 µm. Sa composition moyenne (sur base 100) est estimée comme étant :

- Kaolinite (et chlorite) = 65 % ;
- micas et/ou illite = environ 33 % ;
- interstratifié smectite/illite = traces.

Cette composition n'est guère plus favorable que celle des autres sédiments pour la filtrabilité d'une fraction ultra-fine qui serait isolée du sédiment C.

### 5.1.3. Analyse chimique des sédiments bruts

La concentration de contaminants métalliques et de certains polluants organiques a été mesurée sur les fractions 0-4 mm et < 0,08 mm. Une analyse semi-quantitative des substances volatiles et semi-volatiles a également été réalisée sur ces deux fractions.

Contaminants	0-4 mm	< 0,80 mm
	mg/kg	mg/kg
<b>Arsenic</b>	13,91	23,94
<b>Cadmium</b>	1,02	1,90
<b>Cobalt</b>	<5	6,23
<b>Bore</b>	54,34	82,87
<b>Baryum</b>	33,50	69,16
<b>Vanadium</b>	43,36	74,05
<b>Chrome total</b>	40,77	71,82
<b>Chrome VI</b>	<0,05	<0,05
<b>Cuivre</b>	91,84	161,50
<b>Nickel</b>	10,70	17,62
<b>Plomb</b>	259,59	399,14
<b>Zinc</b>	294,54	613,66
<b>Mercure</b>	0,6	1,2

Tableau 34 - Concentrations en contaminants métalliques dans les fractions granulométriques 0-4 mm et < 0,08 mm des sédiments du lot C.

<b>Composés organiques</b>	<b>0-4mm</b>	<b>&lt;0,08 mm</b>
Carbone Organique total sur sec (%)	1,90	3,60
Indice phénol sur sec (mg/kg)	2.56	NR
<b>Organoétains (µg/kg)</b>		
Dérivés du Tributyl étain	599,93	1163,61
Dérivés du Tetrabutyl étain	<80,07	<81,57
Dérivés du monobutyl étain	<80,07	<81,57
Dérivés du dibutyl étain	743,33	1533,43
<b>HAP (mg/kg)</b>		
Naphtalène	1,12	2,91
Acénaphthalène	0,22	<0,10
Acénaphène	0,16	0,18
Fluorène	0,26	0,12
Phénanthrène	1,09	0,23
Anthracène	0,78	0,10
Pyrène	2,27	0,39
Benzo(a)anthracène	1,18	0,15
Chrysène	0,95	0,10
Benzo(b)fluoranthène	2,10	0,37
Benzo(k)fluoranthène	0,59	0,11
Benzo(a)pyrène	1,35	0,13
Dibenzo(a,h)anthracène	0,43	0,13
Indeno1,2,3(cd)pyrène	0,98	0,18
Benzo(ghi)perylène	0,95	0,19
Fluoranthène	2,45	0,36
Somme des 16 HAP	16,88	5,75
<b>PCB (mg/kg)</b>		
PCB congénère 28	0,012	0,015
PCB congénère 52	0,019	0,022
PCB congénère 101	0,040	0,022
PCB congénère 118	0,034	0,024
PCB congénère 138	0,070	0,021
PCB congénère 153	0,056	0,021
PCB congénère 180	0,044	0,024
Somme 7 PCB	0,274	0,149

*Tableau 35 - Teneur en carbone organique total, indice phénol et concentration en organoétains, HAP et PCB dans les fractions granulométriques 0-4mm et < 0,08 mm des sédiments du lot C.*

La fraction < 0,08 mm est plus chargée en carbone organique total, en contaminants métalliques et organiques, exception faite pour les HAP et PCB qui sont davantage liée à la fraction grossière. Les sédiments du lot contiennent des concentrations élevées en arsenic et en organoétains (TBT et DBT), composés organiques caractéristiques des activités de carénage des ports (peinture anti-fouling des bateaux).

La teneur en COT ainsi que les concentrations en PCB et HAP sont inférieures aux seuils définis pour les déchets inertes (valeurs sur contenu total). Les concentrations en cuivre, plomb et zinc (que la fraction > 0,80 mm) sont supérieures aux seuils N2 de l'arrêté du 9 août 2008. Rappelons que ces valeurs seuils doivent être comparées à des concentrations obtenues à partir de matériaux de granulométrie inférieure à 2 mm.

#### 5.1.4. Granulochimie

En plus du COT (Tableau 36) et des HCT (Tableau 37), les métaux qui ont été analysés pour ce sédiment C sont Pb et Zn (Tableau 38) (cf. résultats des analyses préliminaires faites par EXTRACT lors de leur campagne d'échantillonnage industriel du site) et le Cu, Cr et Cd pour contrôle. Les résultats confirment des teneurs faibles en ces métaux (100 mg/Kg Cu, 65 mg/Kg Cr et < 2 mg/Kg Cd) qui ne justifient pas le suivi granulochimique de ces éléments.

Fractions granulométriques	Brut			Fin			
	Rép. gra.	COT	Rép. COT	Rép. gra	COT	Rép. COT	Perte au Feu
mm	%	%	%	%	%	%	%
> 4 mm	0,2						
2 - 4	0,1						
0,5 - 2	0,5	3,2	1,1				
0,16 - 0,5	31,2	0,1	2,5	0,1	0,1	0,0	
0,08 - 0,16	15,3	0,4	4,5	0,4	0,4	0,1	
0,04 - 0,08	4,9	2,0	7,2	8,8	2,0	7,5	2,9
0,02 - 0,04	5,6	2,1	8,5	10,5	2,1	9,1	3,3
0,01 - 0,02	4,3	1,6	5,0	7,6	1,6	5,1	2,2
< 0,01	37,9	2,6	71,2	72,6	2,6	78,2	6,7
Reconstitué	100,0	1,4	100,0	100,00	2,4	100,0	5,6
Analysé		1,38					

Tableau 36 - Résultats d'analyse et répartition du Carbone Organique total (COT) dans les fractions granulométriques du lot C : Brut et Fin.

Fractions granulométriques	Brut			Fin		
	Rép. gra.	HCT	Rép. HCT	Rép. gra	HCT	Rép. HCT
	mm	mg/kg	%	%	mg/kg	%
> 4 mm	0,2					
2 - 4	0,1					
0,5 - 2	0,5	1 580	0,3			
0,16 - 0,5	31,2	400	5,6	0,1	400	0,0
0,08 - 0,16	15,3	400	2,8	0,4	400	0,0
0,04 - 0,08	4,9	1 390	3,0	8,8	1390	3,2
0,02 - 0,04	5,6	1 570	4,0	10,5	1570	4,3
0,01 - 0,02	4,3	800	1,5	7,6	800	1,6
< 0,01	37,9	4 850	82,7	72,6	4850	90,9
Reconstitué	100,0	2 220	100,0	100,00	3870	100,0
Analysé		2 690				

Tableau 37 - Résultats d'analyse et répartition des hydrocarbures totaux (HCT) dans les fractions granulométriques du lot C : Brut et Fin.

Fractions granulométriques	Rép. gra.	Zn	Pb	COT	MO	HCT
mm	%	mg/kg	mg/kg	%	%	mg/kg
0,16 - 0,5	0,1	48	16	0,1	0,1	400
0,08 - 0,16	0,4	124	55	0,4	0,6	400
0,04 - 0,08	8,8	529	590	2,0	3,3	1 390
0,02 - 0,04	10,5	506	925	2,1	3,4	1 570
0,01 - 0,02	7,6	369	805	1,6	2,7	800
< 0,01	72,6	638	368	2,6	3,8	4 850
Reconstitué	100,00	592	478	2.4	3,6	3 871

Tableau 38 - Résultats d'analyse en métaux et produits organiques dans les fractions granulométriques du lot C Fin.

Les résultats d'analyses sur le COT (Tableau 36) montrent que la MO est assez uniformément répartie dans les fractions granulométriques du sédiment brut (0-4 mm) inférieures à 80 µm. Par contre la teneur en MO (ou COT, pour rappel, nous considérons que le COT est quasi proportionnel à la MO, cf. chapitre 2.3.2) des deux fractions +0,08-0,5 mm est très faible. À l'inverse, il y a une accumulation de particules organiques dans les fractions grossières > 0,5 mm. Ce sont essentiellement des débris végétaux (feuilles, bois) mal dégradés. À la suite du traitement en station pilote de classification par tamisage, toutes ces particules sont écartées de la fraction Fine qui a alors une distribution granulochimique de la MO très homogène. En raison de la

prédominance de la fraction ultrafine < 10 µm, plus de 78 % de la MO se retrouve dans cette fraction.

Les résultats d'analyses (Tableau 37) montrent qu'il existe une certaine corrélation avec les teneurs COT et les HCT, même s'il n'y a pas exacte proportionnalité. Il existe également un enrichissement en HCT des fractions fines par rapport aux fractions grenues. Les teneurs HCT sont nettement plus faibles dans les fractions les plus pauvres en MO (fractions +0,08-0,5 mm et fraction +0,01-0,02 mm) du sédiment brut. À l'inverse, la teneur en HCT s'élève dans les fractions plus riches en MO. Comme pour les deux autres sédiments, le sur-enrichissement en HCT de la fraction ultrafine < 10 µm indépendamment de la MO et à cause des argiles est remarquable. Cet enrichissement allié à la forte proportion de fines dans le Brut aboutit à ce que plus de 90 % des HCT sont dans la fraction < 10 µm du produit « Fin ». Néanmoins, l'ensemble des fractions > 10 µm titre encore environ 1 275 mg/kg ce qui montre qu'une simple classification à 10 µm ne permet pas de décontaminer une part du sédiment.

Les résultats d'analyses sur les métaux (Tableau 38) montrent des teneurs très corrélées à la MO (COT). Cette corrélation est particulièrement bonne avec le Zinc. Le Plomb est lui déficitaire dans la fraction ultrafine < 10 µm, au profit d'un enrichissement dans les fractions +10-40 µm. Si les métaux sont effectivement associés à la MO, la séparation de cette matière porteuse déjà des HCT devrait aussi permettre de séparer les métaux. Dans le cas de ce sédiment C, la décontamination serait donc complète par la séparation unique de la Matière Organique.

## 5.2. CARACTÉRISATION PHYSIQUE DE LA FRACTION 0-80 µM PRODUITE PAR TAMISAGE

### 5.2.1. Densité des phases porteuses

Le Tableau 39 suivant donne des informations sur les densités moyennes de la MM et de la MO. Ces données sont nécessaires à la tâche de modélisation. La densité de la MO apparaît variable selon la granulométrie mais en raison de la faible quantité de MO, la technique de mesure d'une différence de densité avant et après calcination est peu précise. On peut estimer que l'ordre de grandeur de densité de la MO est 1,4-1,5 ce qui est un peu plus élevé que celle des sédiments A et B.

Fraction granulo	Rép granulo	Perte au feu	MO (perte au feu)	Densité (MM)	Densité (MO)
mm	%	%	%		
> 0,08	0,41	-	-	-	-
0,04 - 0,08	8,88	2,9	2,7	2,67	1,53
0,02 - 0,04	10,53	3,3	3,1	2,68	1,50
0,01 - 0,02	7,60	2,2	2,1	2,67	1,81
< 0,01	72,58	6,7	6,2	2,71	1,39

Tableau 39 - Densité moyenne des MM et MO par fractions granulométriques, lot C Fin.

Aucune analyse de perte au feu et de densité n'a été réalisée sur la fraction > 0,08 mm, car sa faible proportion n'a pas permis de disposer de suffisamment de matière.

### 5.2.2. Aptitude au tri densimétrique

Comme pour les sédiments A et B, l'aptitude au tri densimétrique a été évaluée par des essais avec une table de laboratoire Mozley. Les résultats (Tableau 40) montrent qu'il est possible de séparer la Matière Organique et les HCT qui lui sont liés assez efficacement : selon les conditions opératoires, 93 % à 98 % des HCT se retrouvent dans la fraction légère. La teneur résiduelle en HCT de la fraction lourde passe le seuil « CSD 3 » < 500 mg/kg seulement quand le rendement pondéral est inférieur à 20 % (Essai 1). L'épuration en Matière Organique est pourtant largement satisfaisante même avec un rendement pondéral de 30 % pour la fraction lourde (Essai 4).

Essais	Fraction	% masse	COT (%)	Répartition COT (%)	HCT (mg/kg)	Répartition HCT (%)
<b>Essai 1</b> pulpe = 200 g/L	lourde	18,1	0,34	3	463	2,3
	légère	81,9	2,35	97	4360	97,7
	reconstituée	100,0	2,0	100	3656	100
<b>Essai 2</b> pulpe = 200 g/L	lourde	21,2	0,4			
	légère	78,8				
	reconstituée	100,0				
<b>Essai 3</b> pulpe = 200 g/L	lourde	22,5	0,4			
	légère	77,5				
	reconstituée	100,0				
<b>Essai 4</b> pulpe = 200 g/L	lourde	29,9	0,68	11	937	7,3
	légère	70,1	2,35	89	5050	92,7
	reconstituée	100,0	1,85	100	3818	100

Tableau 40 - Répartition et analyses des produits du traitement du sédiment C Fin par table Mozley.

### 5.2.3. Aptitude à la déshydratation

#### Surface spécifique

Les caractéristiques physiques du sédiment C Fin étudié sont reportées dans le Tableau 41.

$C_0$ g/l	$\rho_s$ g/cm <sup>3</sup>	$\rho_p$ g/cm <sup>3</sup>	W %	SSA-BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
153	2.6	1.09	86	15.3

$C_0$  : concentration en solide initiale; SSA : surface spécifique mesurée par adsorption d'azote selon la méthode BET ;  
W : teneur en eau ;  $\rho_p$  : densité de la pulpe ;  $\rho_s$  : masse volumique du solide.

Tableau 41 - Principales caractéristiques physiques du lot C Fin.

## Étude de la décantation

L'analyse de la décantation des sédiments non floclés a pour objectif d'établir le seuil naturel de décantation considéré comme élément de référence pour la suite du programme. Les résultats des essais de décantation sont présentés dans la Figure 12 et le Tableau 42.

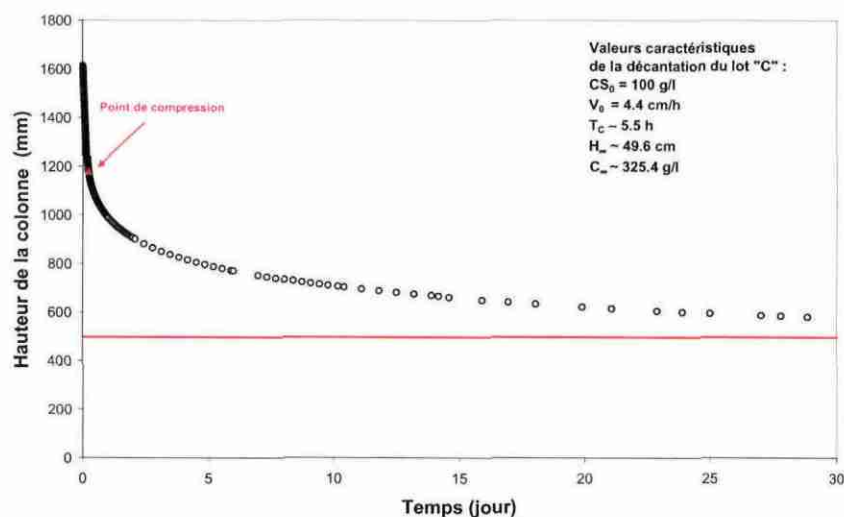


Figure 12 - Courbe de décantation du lot C Fin.

La figure permet d'observer la même évolution que pour le lot A et B :

- une phase de décantation en masse ;
- une phase de transition ;
- une phase de compression.

Les principales caractéristiques de décantation sont présentées dans le Tableau 42.

Durée de l'essai (mois)	$C_0$ $\text{g.L}^{-1}$	M.O %	$V_0$ $\text{cm.h}^{-1}$	$T_C$ h	$C_\infty$ $\text{g.L}^{-1}$	$H_\infty/H_0$
3	100	3.6	10	5.3	325	0.31

$C_0$  : concentration en solide initiale ;  $C_\infty$  : concentration ultime ;  $H_0$  : hauteur initiale du sédiment ;  $H_\infty$  : hauteur ultime de l'interface suspension/eau ;  $T_C$  : temps correspondant au point de compression ;  $V_0$  : vitesse de sédimentation libre ;  $\rho_s$  : masse volumique du solide.

Tableau 42 - Performances de la décantation naturelle (hors zone de compression) du lot B Fin.

La vitesse de décantation est très basse ce qui nécessite l'usage de la floculation à l'échelle industrielle pour accélérer la séparation solide-liquide.

Parallèlement à la mesure de la hauteur, une mesure des profils de densité du lot C Fin a également été menée (Figure 13) :



## Étude de la décantation

L'analyse de la décantation des sédiments non floculés a pour objectif d'établir le seuil naturel de décantation considéré comme élément de référence pour la suite du programme. Les résultats des essais de décantation sont présentés dans la Figure 12 et le Tableau 42.

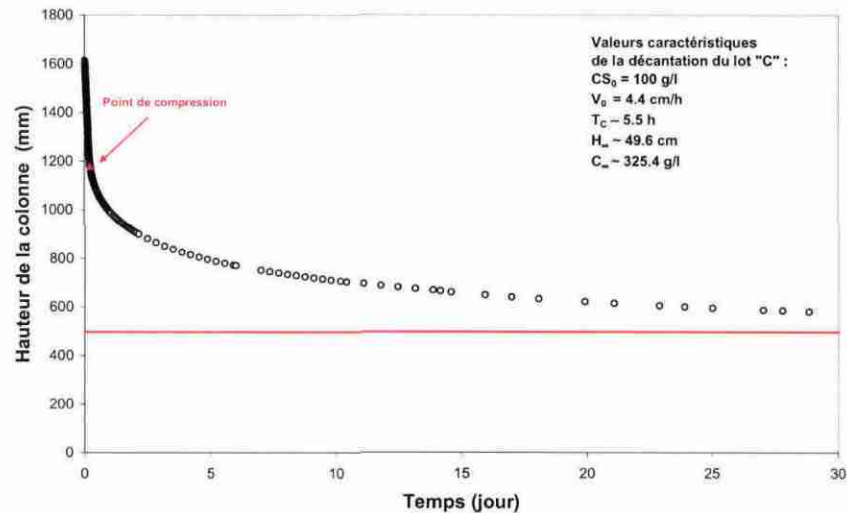


Figure 12 - Courbe de décantation du lot C Fin.

La figure permet d'observer la même évolution que pour le lot A et B :

- une phase de décantation en masse ;
- une phase de transition ;
- une phase de compression.

Les principales caractéristiques de décantation sont présentées dans le Tableau 42.

Durée de l'essai (mois)	$C_0$ g.L <sup>-1</sup>	M.O %	$V_0$ cm.h <sup>-1</sup>	$T_C$ h	$C_\infty$ g.L <sup>-1</sup>	$H_\infty/H_0$
3	100	3.6	10	5.3	325	0.31

$C_0$  : concentration en solide initiale ;  $C_\infty$  : concentration ultime ;  $H_0$  : hauteur initiale du sédiment ;  $H_\infty$  : hauteur ultime de l'interface suspension/eau ;  $T_C$  : temps correspondant au point de compression ;  $V_0$  : vitesse de sédimentation libre ;  $\rho_s$  : masse volumique du solide.

Tableau 42 - Performances de la décantation naturelle (hors zone de compression) du lot B Fin.

La vitesse de décantation est très basse ce qui nécessite l'usage de la floculation à l'échelle industrielle pour accélérer la séparation solide-liquide.

Parallèlement à la mesure de la hauteur, une mesure des profils de densité du lot C Fin a également été menée (Figure 13) :

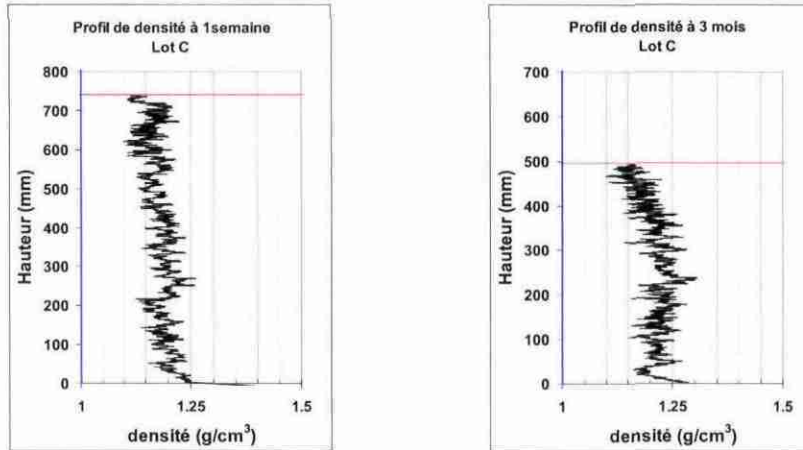


Figure 13 - Profils de densité des sédiments du lot C Fin.

L'interprétation de ces courbes est identique à celle faite sur le lot A et B. Les produits obtenus à la fin de cette période de décantation ne présentent pas de consolidation satisfaisante, leur consistance correspond plutôt à des pulpes.

### Étude de la filtration

Les travaux ont pour objet la définition des caractéristiques de filtrabilité des sédiments sélectionnés et de comparer en terme de filtrabilité un des sédiments à sa fraction inférieure à 10 µm préparée par hydrocyclonage. L'ensemble des paramètres caractéristiques de la filtration et de la consolidation du lot C Fin est présenté dans le Tableau 43.

		Essai 1	Essai 2	Essai 3
Filtration libre				
$\Delta P$	bar	2.3	5.3	10.0
$C_s$	$g.L^{-1}$	105.7	104.2	101.4
$\alpha$	$10^{11} cm.g^{-1}$	5.5	9.8	15.8
$t_{FL}$	min	134	104	91
Consolidation				
$t_c$	min	121.7	86.3	78
$S_0$	%	29	32	43
$S_\infty$	%	58.6	62.7	66.3
$W$	%	41.4	37.3	33.7

$C_s$ : de solide dans la pulpe d'alimentation ;  $\Delta P$ : gradient de pression ;  $t_c$ : durée de la consolidation après la filtration libre ;  $t_{FL}$ : durée de la filtration libre ;  $S_0$ : siccité initiale du gâteau au début de la phase de consolidation ;  $S_\infty$  : siccité ultime du gâteau ;  $W$ : teneur en eau résiduelle à la fin de la consolidation ;  $\alpha$ : résistance spécifique moyenne à la filtration du dépôt.

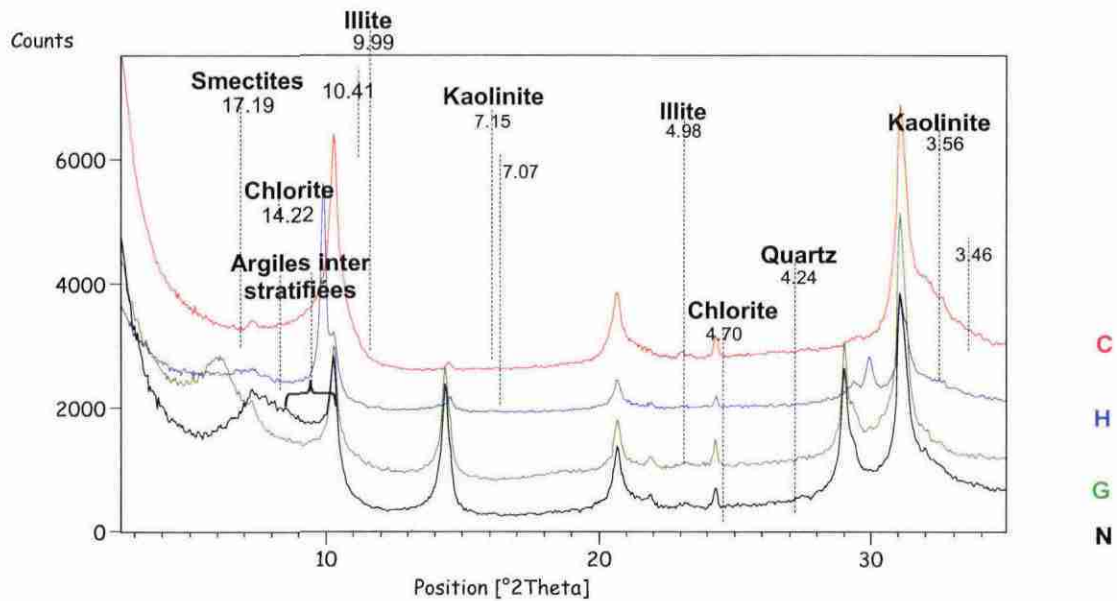
Tableau 43 - Principales caractéristiques de filtration du lot C Fin.

Le coefficient de compressibilité du gâteau de filtration est 0,75. Ce résultat indique que le gâteau de filtration obtenu a une compressibilité normale par rapport aux rejets industriels classiques.

### 5.3. CARACTÉRISATION DE LA FRACTION 0-10 µM

#### *Analyse minéralogique*

Les argiles ont fait l'objet d'une caractérisation spécifique sur lame orientée. La Figure 14 montre les résultats obtenus pour le sédiment C.



A : Aragonite, AI : Albite, C : Calcite,  $C_{Mg}$  : Calcite Magnésienne, CI : Clinocllore, D : Dolomite,  $D_{Fe}$  : Dolomite Ferrique, G : Gypse, H : Halite, K : Kaolinite, M : Muscovite, O : Orthoclase, P : Pyrite, Q : Quartz,

Figure 14 - Diffractogrammes de la fraction <math>< 10 \mu\text{m}</math>, lot C.

La composition de la fraction argileuse est pratiquement identique dans les trois lots d'échantillons. Elle est constituée de smectites, d'argiles interstratifiées (smectites + illite), kaolinite, illite et chlorite.

#### *Analyse de la fraction organique*

Les résultats sont présentés avec ceux du sédiment A (§ 3.3, p. 37).

## 5.4. POTENTIEL DE VALORISATION DE LA FRACTION < 80 µM

La distribution granulométrique de cette fraction issue d'une classification précise en station pilote est telle que plus de 72 % de la masse est inférieure à 10 µm et environ 80 % est inférieure à 20 µm. Ces ultrafines particules sont inaccessibles à des techniques séparatives gravimétriques ou densimétriques, y compris du type centrifuge. Il reste donc 20 à 30 % de matière traitable.

Les résultats de la granulochimie montrent que toutes les fractions granulométriques du produit sont excessivement riches en MO et en HCT (Tableau 36 et Tableau 37) et qu'une simple classification, par microcyclones par exemple, ne peut permettre de séparer une part décontaminée du sédiment. Un traitement densimétrique a donc été évalué.

### 5.4.1. Traitement densimétrique

Les essais d'orientation par table Mozley ont montré qu'il était possible de déplacer 89 à 97 % de la MO et des HCT qui lui sont associés, dans la fraction légère issue de ce mode de traitement. Cette fraction légère qui porte l'essentiel de la contamination du sédiment représente 70 % à 82 % de la masse traitée (en Matière Sèche). C'est presque exactement la part que pouvait laisser espérer la distribution granulodensimétrique du produit « Fin » (Tableau 38) : sur ce sédiment bien classé et pauvre en MO, il y a moins de disparités entre les densités des particules. La part pondérale des particules légères de MO contenues dans les fractions grossières et récupérées par la table Mozley, est faible et modifie peu le rendement massique d'une simple classification granulométrique entre 10 et 20 µm.

Néanmoins, le tablage densimétrique permet bien d'épurer les fractions grossières du sédiment surtout en MO. Mais l'épuration en HCT reste insuffisante lorsque la part pondérale de ces fractions dépasse 20 %. Le traitement densimétrique du sédiment C apparaît donc possible mais il convient de l'améliorer par des techniques plus performantes que la table Mozley.

## 6. Conclusion

La granulométrie des trois sédiments sélectionnés est très proche. Les trois sédiments ont une fraction sableuse très pauvre en éléments grossiers, moins de 0,4 % de particules > 0,5 mm sur les trois produits Bruts. Par contre, ils sont riches en particules fines : les particules de taille < 20 µm représentent entre 42 % et 51 % des fractions Brutes. Les différences de classification (classification industrielle pour les lots A et B et classification par tamisage pour le lot C) entre les trois lots aboutissent à la production de produits Fins sensiblement différents. Les fractions ultra-fines (< 20 µm) représentent 72 % pour le lot A, 56 % pour le lot B et 80 % pour le lot C. Ce qui veut dire que la fraction « propre » récupérable des produits Fins correspond à environ 44 % pour le lot B, ce qui représente une marge de progression importante mais seulement 20 % pour le lot C (en considérant que la coupure de nos séparations est autour de 20 µm). Seuls les essais et l'étude du procédé (phase 3) montreront si l'opération s'avère techniquement et économiquement valable sur tous les lots.

Afin de limiter la caractérisation à l'essentiel, elle s'est attachée aux valeurs limites d'acceptation des produits en « déchets inertes » (arrêté du 15/03/2006). Ce sont les valeurs utilisées actuellement par EXTRACT pour la valorisation des sables en travaux publics. Sur les trois échantillons fournis, la pollution principale vient de polluants organiques de type HCT et HAP. Les concentrations en métaux lixiviables ne dépassent pas les limites d'acceptation. Il n'est donc pas envisagé de suivre les métaux lors des essais préliminaires. Le lot A et le lot C sont pollués respectivement en HCT à hauteur de 9 700 mg/Kg et 2 700 mg/kg sur l'échantillon Brut et 15 500 mg/Kg et 3 850 mg/kg sur l'échantillon Fin. Le lot B est pollué en HCT et HAP à hauteur de 4 300 mg/Kg en HCT et 133 mg/Kg en HAP pour le Brut et 5 600 mg/Kg en HCT et 140 mg/Kg en HAP pour le produit Fin.

Les sédiments A et B Fins sont relativement riches en Matière Organique, plus de 10% tandis que le sédiment marin C Fins ne contient 3,5 % de MO. Les fractions fines issues de ces sédiments à la suite de l'hydrocyclonage industriel concentrent la quasi-totalité de la MO, et des contaminants associés (Tableau 44). Ce sont ces fractions fines qui font l'objet de l'étude PROPSSED d'un traitement complémentaire.

Sédiments	COT %	Hydrocarbures Tot. (HCT) mg/Kg	M.O. (hors HCT) %	HAP mg/Kg
<b>A</b>	7,2	15 500	10,2	
<b>B</b>	6,7	5 600	11,2	140
<b>C</b>	2,4	3 871	3,6	

Tableau 44 - Qualités des fractions fines, objet de l'étude de traitement.

Les essais sur la table densimétrique montrent que 95 % à 99 % de la pollution en HCT se retrouve dans les légers pour le lot A, 89 % à 94 % pour le lot B et 93 % à 98 % pour le lot C. Ce rendement élevé permet de mettre en évidence que le tri densimétrique est une technologie efficace sur ce produit. La quantité potentielle de lourds pouvant être isolée est comprise entre 20 % et 30 % en masse pour les trois lots, cela ne représente pas un gain conséquent par rapport à la totalité du produit Fins, en raison de la distribution granulométrique très particulière de ce sédiment. Cependant, cela peut être rentable si les Fins sont classés en produit dangereux et nécessite une évacuation en Centre de Stockage de Déchets Ultimes (CSDU) de classe I. Malgré ces rendements, les teneurs des produits lourds ne permettent pas de les classer en produits inertes (HCT < 500 mg/kg). La séparation n'est pas assez performante. De nombreux inclassés polluent la fraction lourde. L'observation visuelle des produits a permis de constater que les particules plurimillimétriques de MO n'étaient pas évacuées avec les légers. Ces particules se comportent comme des particules lourdes à cause de leur volume important. Pour qu'un tri densimétrique soit efficace (séparation en fonction de la masse volume uniquement) il est nécessaire que la gamme de taille soit restreinte, ce qui n'est pas le cas de la fraction fine (0-80 µm + particules plurimillimétriques de MO). Il est donc nécessaire d'opter pour une séparation densimétrique plus performante que celle de la table. En effet l'application de techniques gravimétriques classiques (type table) sur des produits aussi fins s'avère difficile car les masses des particules en jeu sont trop faibles. C'est pourquoi, dans cette étude nous proposons d'ajouter la force centrifuge à celle due à la gravité.

L'étude des caractéristiques de sédimentation et de filtration réalisées sur les sédiments fins < 80 µm et ultrafins < 10 µm montre la nécessité d'utiliser la floculation et la filtration pour obtenir une siccité acceptable tant pour le stockage que pour le transport de ces matériaux. La fraction ultrafine a une résistance à la filtration deux fois plus élevée que le sédiment fin (sédiment A), mais les analyses minéralogiques montrent que cela est dû uniquement à l'augmentation de la part argileuse et pas à la nature de la Matière Organique.



**Centre scientifique et technique**  
**Service environnement et procédés**  
3, avenue Claude-Guillemin

BP3 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34