

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 930 892

②① N° d'enregistrement national : **08 02545**

⑤① Int Cl⁸ : **A 62 D 3/36** (2006.01), **C 04 B 14/40**, **B 09 B 3/00**

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 07.05.08.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 13.11.09 Bulletin 09/46.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE INPT Etablissement public à caractère scientifique et culturel — FR.

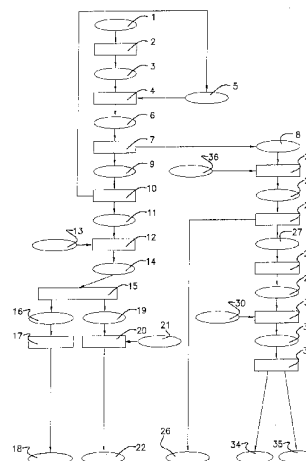
⑦② Inventeur(s) : DENIS GHISLAIN et DELMAS MICHEL.

⑦③ Titulaire(s) : INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE INPT Etablissement public à caractère scientifique et culturel.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET BARRE LAFORGUE ET ASSOCIES.

⑤④ PROCÉDE DE TRAITEMENT D'UN DÉCHET INDUSTRIEL COMPRENANT DE L'AMIANTE ET UN LIANT HYDRAULIQUE.

⑤⑦ Procédé de traitement d'un déchet industriel (1) comprenant de l'amiante et un liant hydraulique, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de traitement, dit traitement acide à froid (4), dudit déchet industriel (1) par une solution aqueuse (5) d'acide chlorhydrique à température ambiante, adapté pour former une solution, dite solution non amiantée (9), d'au moins un constituant non silicique du liant hydraulique (1) dans la solution aqueuse (5) d'acide chlorhydrique et un solide, dit solide amianté (8), comprenant l'amiante du déchet industriel (1).



FR 2 930 892 - A1



PROCÉDÉ DE TRAITEMENT D'UN DÉCHET INDUSTRIEL COMPRENANT DE L'AMIANTE ET UN LIANT HYDRAULIQUE

L'invention concerne un procédé de traitement d'un déchet
5 industriel formé d'amiante et d'un liant hydraulique adapté pour en réaliser le
recyclage total en espèces chimiques séparées directement utilisables comme
matières premières dans des applications industrielles.

Les déchets industriels contenant de l'amiante et un liant
hydraulique sont constitués, au niveau mondial, d'une part de stocks invendus de
10 l'industrie de la construction et du négoce et d'autre part de déchets issus du
démontage et de la dépose de tôles, de plaques et de conduites en fibrociment dans
le secteur du bâtiment et des réseaux.

L'amiante désigne des roches d'origine métamorphique, qui
sont naturellement fibreuses et qui ont été utilisées dans l'industrie, notamment
15 dans l'industrie de la construction, en raison de leur point de fusion élevé, de leur
résistance à la traction, de leur stabilité chimique et de leur aptitude au filage.

Cependant, les pathologies respiratoires humaines dues à
l'utilisation et à l'exposition à l'amiante ont été décrites. Ces pathologies sont liées
à la nature de l'amiante et à son aptitude à libérer des particules microscopiques,
20 dites fibres d'amiante, susceptibles d'être véhiculées par voie aérienne et
d'atteindre, par inhalation, les alvéoles pulmonaires et de migrer jusqu'à la plèvre
en induisant des pathologies bénignes ou malignes.

Bien que l'interdiction visant l'utilisation de l'amiante dans les
matériaux de construction remonte à plus de dix ans, il reste des quantités
25 importantes de ces matériaux de construction contenant de l'amiante, qui doivent
être éliminées des constructions anciennes ou qui sont déjà stockées dans des
centres d'enfouissements sécurisés, en attente d'être traitées pour en neutraliser la
dangerosité et les risques pour la santé humaine.

On connaît différents procédés visant à traiter des déchets
30 d'amiante adaptés pour modifier les propriétés physiques de l'amiante, notamment
les caractéristiques agressives des fibres d'amiante, et pour transformer ces

déchets industriels en matériaux ne présentant pas la toxicité de l'amiante.

Ainsi, on a proposé de réaliser une vitrification totale de déchets d'amiante par traitement thermique à une température supérieure à 1000°C. On a aussi proposé un traitement de déchets d'amiante par vitrification superficielle de
5 granulats adapté pour isoler un déchet contenant de l'amiante résiduel par une épaisseur de lave. De telles solutions sont coûteuses en énergie et ne permettent pas de recycler les composants chimiques de ces déchets d'amiante sous la forme de matériaux valorisables. Ces solutions posent également des problèmes de réalisation pratique. En particulier, elles exigent des installations de chauffage à
10 haute température et une consommation d'énergie qui ne peut pas être compensée par la valeur du produit généré.

Un deuxième type de solution connue consiste à attaquer chimiquement une épaisseur superficielle des déchets d'amiante pour modifier en surface la morphologie des fibres d'amiante afin de les rendre moins toxiques en
15 isolant par enrobage les particules solides de déchet d'amiante.

WO97/27902 décrit un traitement d'un déchet contenant de l'amiante par un acide et des ions potassium pour la neutralisation dudit déchet contenant de l'amiante. Ce procédé permet de former un mélange complexe à traiter et ne permet pas de séparer les constituants élémentaires d'un déchet
20 industriel contenant de l'amiante et un liant hydraulique, notamment les espèces chimiques du fer, les espèces chimiques du magnésium, les espèces chimiques de l'aluminium, les espèces chimiques du calcium et la silice, en produits de haute valeur ajoutée en vue de les recycler sous la forme d'espèces chimiques séparées dans différentes applications industrielles.

25 L'invention vise à pallier ces inconvénients en proposant un procédé de traitement d'un déchet industriel contenant de l'amiante en vue de le décomposer en matières premières ne présentant pas la toxicité de l'amiante, et qui soient aptes à être recyclées pour des utilisations industrielles.

L'invention vise également à proposer un tel procédé dans
30 lequel le déchet industriel contenant de l'amiante et un liant hydraulique sert de matière première pour la production de matériaux de base pour l'industrie, sans

laisser de déchet solide ultime.

L'invention vise également à proposer un tel procédé de traitement permettant le recyclage d'un déchet industriel contenant de l'amiante et un liant hydraulique dans lequel les éléments chimiques oxydés de l'amiante et du
5 liant hydraulique sont dissociés et isolés sous la forme d'espèces chimiques de grande pureté directement utilisables dans l'industrie, notamment dans l'industrie lourde et dans l'industrie chimique fine.

L'invention vise en outre à proposer un tel procédé de traitement d'un déchet industriel formé d'amiante et d'un liant hydraulique par
10 décomposition chimique du déchet industriel comprenant de l'amiante et un liant hydraulique en espèces chimiques ne présentant pas la toxicité des fibres d'amiante, notamment sur les voies respiratoires.

L'invention vise également à proposer un tel procédé de traitement dans lequel les réactifs non consommés lors du traitement sont recyclés
15 et sont susceptibles d'être utilisés dans des applications industrielles variées, et en particulier mais non exclusivement dans un même traitement d'un déchet industriel comprenant de l'amiante et un liant hydraulique.

Un autre objectif de l'invention est de proposer un tel procédé de traitement d'un déchet industriel ne produisant aucun déchet solide ultime non
20 recyclé ou nécessitant un stockage sécurisé.

L'invention vise également à proposer un tel procédé de traitement qui est simple, économique à l'installation et à l'utilisation et ne nécessite pas la construction d'installations complexes de traitement.

L'invention vise également à proposer un procédé de traitement
25 qui soit économiquement rentable et permette la production de composés à haute valeur ajoutée pour l'industrie.

L'invention vise en particulier à proposer un tel procédé de traitement qui n'induit qu'une dépense énergétique modérée.

L'invention vise également à atteindre tous ces objectifs à
30 moindre coût, en proposant un procédé de faible coût de revient, réalisé à partir de réactifs chimiques usuels et peu onéreux.

L'invention vise également à proposer un tel procédé de traitement privilégiant la préservation de l'environnement et le développement durable.

L'invention vise de surcroît à proposer un tel procédé qui
5 préserve les habitudes de travail des personnels, soit facile à utiliser, et n'implique pour sa mise en oeuvre que peu de manipulations.

Dans tout le texte, le terme « déchet industriel contenant de l'amiante et un liant hydraulique » désigne les déchets solides principalement formés de fibres d'amiante et d'un liant hydraulique, notamment de ciment. Il
10 s'agit, en particulier, des tôles, des plaques, des ardoises, des tuyaux et conduites en amiante-ciment, aussi appelé généralement fibrociment, contenant une proportion massique minoritaire d'amiante pur, souvent comprise entre 10% et 15%.

L'invention concerne donc un procédé de traitement d'un déchet
15 industriel comprenant de l'amiante et un liant hydraulique, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de traitement, dit traitement acide à froid, dudit déchet industriel par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à température ambiante, adapté pour former :

- une solution, dite solution non amiantée, d'au moins un constituant non
20 silicique du liant hydraulique dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique,
- un solide, dit solide amianté, comprenant l'amiante du déchet industriel.

Les inventeurs ont observé que le traitement d'un déchet industriel comprenant de l'amiante et un liant hydraulique dans une solution
25 aqueuse d'acide chlorhydrique à température ambiante, c'est-à-dire sans nécessiter la mise en œuvre de moyens de chauffage ou de refroidissement du milieu de traitement acide à froid, permet de former un solide amianté comprenant la totalité de l'amiante du déchet industriel et la totalité de la silice contenue dans l'argile constitutive du liant hydraulique du déchet industriel. Cela étant, il est possible
30 que dans un procédé selon l'invention, la température du traitement acide à froid augmente au cours dudit traitement en raison de l'échauffement de la solution non

amiantée lors de l'attaque acide des constituants du liant hydraulique.

Le solide amianté obtenu par un tel traitement acide à froid d'un déchet industriel est une composition formée de l'amiante solide du déchet industriel et de la silice solide initialement contenue dans l'argile constitutive du
5 liant hydraulique du déchet industriel.

Un tel traitement permet en outre de former une solution, dite solution non amiantée, totalement dépourvue d'amiante, mais comprenant au moins un constituant non silicique du liant hydraulique du déchet industriel, notamment sous la forme de chlorure. En particulier la solution non amiantée
10 comprend au moins un des composés choisis dans le groupe formé du chlorure de calcium, du chlorure d'aluminium et du chlorure de fer.

Les inventeurs ont observé qu'un tel traitement acide à froid d'un déchet industriel comprenant de l'amiante et un liant hydraulique à température ambiante permet de séparer un solide amianté contenant la totalité de
15 l'amiante dudit déchet industriel et une solution non amiantée contenant environ 75% de la masse du déchet industriel.

Avantageusement, le déchet industriel comprend une proportion massique d'amiante inférieure à 20%, particulièrement comprise entre 10% et 15%. Le déchet industriel est notamment formé d'amiante-ciment, aussi appelé
20 fibrociment, comprenant entre 10% et 15% d'amiante et de 85% à 90% d'un liant hydraulique comprenant majoritairement du carbonate de calcium (CaCO_3) et de l'alumine (Al_2O_3) ainsi que de la silice (SiO_2) et des composés du fer.

Avantageusement, le liant hydraulique comprend au moins une espèce chimique choisie dans le groupe formé des oxydes et des hydroxydes de
25 l'aluminium, des oxydes et des hydroxydes du fer, des oxydes du silicium, du carbonate de calcium, des oxydes et des hydroxydes du magnésium.

Avantageusement et selon l'invention, la concentration d'acide chlorhydrique dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique du traitement acide à froid est supérieure à 200 g/L, notamment de l'ordre de 250 g/L. Ainsi, on
30 réalise un traitement acide à froid du déchet industriel comprenant de l'amiante et un liant hydraulique de façon à former une solution non amiantée contenant au

moins un constituant, notamment sous la forme de chlorure, du liant hydraulique du déchet industriel, et un solide amianté formé d'amiante et de la silice constitutive du liant hydraulique. Une telle concentration d'acide chlorhydrique dans la solution aqueuse du traitement acide à froid est adaptée pour permettre
5 l'attaque acide des constituants non siliciques du liant hydraulique du déchet industriel, sans permettre une attaque acide quantifiable ni de l'amiante du déchet industriel, qui reste sous forme d'amiante solide, ni de la silice du liant hydraulique du déchet industriel.

Avantageusement et selon l'invention, pour le traitement acide à
10 froid, on plonge le déchet industriel dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique pendant une durée supérieure à 1 h, notamment comprise entre 2 h et 3 h. On réalise le traitement acide à froid d'un déchet industriel dans l'acide chlorhydrique pendant une durée suffisante pour permettre l'attaque acide et la dissolution sensiblement complète des fragments formant le déchet industriel,
15 notamment les fragments les plus gros. En outre, et avantageusement, pour le traitement acide à froid, on maintient une agitation du déchet industriel dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Par exemple, pour des applications industrielles d'un traitement acide à froid d'un déchet industriel, on utilise un malaxeur, ou tout autre type de mélangeur solide-liquide, dans lequel on introduit
20 une quantité de déchet industriel comprenant de l'amiante et un liant hydraulique et une quantité d'une solution d'acide chlorhydrique, et on maintient le mélange sous agitation pendant une durée supérieure à 1 h, notamment comprise entre 2 h et 3 h. Avantageusement, on réalise le traitement acide à froid à la pression atmosphérique, notamment sans utiliser de moyen particulier permettant
25 l'augmentation ou la diminution de la pression. En particulier, on réalise le traitement acide à froid à la pression atmosphérique, notamment à une pression sensiblement de l'ordre de 1000 hPa.

Avantageusement et selon l'invention, on réalise le traitement acide à froid à partir d'un déchet industriel comprenant de l'amiante et un liant
30 hydraulique présentant une granulométrie inférieure à 20 mm, notamment comprise entre 1 mm et 10 mm. On obtient une telle granulométrie par des

moyens connus en soi, notamment par fragmentation dudit déchet industriel. Une telle granulométrie favorise la déstructuration dudit déchet industriel lors de l'attaque acide à froid du déchet industriel en augmentant l'aire de la surface du déchet industriel susceptible de subir cette attaque acide. Ainsi, dans un procédé
5 selon l'invention, préalablement au traitement acide à froid, on prépare un granulat formé d'un déchet industriel par fragmentation du déchet industriel à sec ou, de préférence, en présence d'une quantité d'eau de façon à éviter la production de poussières du déchet industriel. On réalise cette fragmentation avec des dispositifs sécurisés de broyage mécanique connus en soi et notamment équipés de filtres
10 adaptés pour retenir les éventuelles poussières d'amiantes toxiques à l'intérieur du dispositif ou encore selon la technique du moulin humide, plus connue sous le vocable « wetmild », c'est-à-dire en milieu humide ne produisant pas de poussière.

Avantageusement et selon l'invention, le traitement acide à froid est adapté pour que la solution non amiantée soit exempte d'amiante. Ainsi,
15 un traitement acide à froid d'un déchet industriel comprenant de l'amiante et un liant hydraulique dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique permet de dissocier, lors de l'attaque acide à froid du déchet industriel, un solide amianté, comprenant la totalité de l'amiante du déchet industriel, et une solution non amiantée comprenant au moins une espèce chimique constitutive du liant
20 hydraulique dudit déchet industriel. Avantageusement, la solution non amiantée comprend la totalité des espèces chimiques constitutives du liant hydraulique qui sont solubles dans la solution d'acide chlorhydrique. Ainsi, la silice entrant dans la composition de l'argile constitutive du liant hydraulique du déchet industriel qui est insensible à l'attaque acide à froid reste sous forme solide dans le solide
25 amianté.

Ainsi, on réalise une attaque acide à froid du liant hydraulique du déchet industriel, apte à entraîner une dissolution d'une partie des composés non amiantés du déchet industriel, et on préserve de cette attaque acide et de cette dissolution les composants des fibres d'amiante et la silice naturellement présente
30 dans le liant hydraulique qui restent sous forme solide. Il est à noter que le traitement acide à froid du déchet industriel n'attaque pas sensiblement l'amiante

et n'entraîne que très peu la dissolution des composants de l'amiante qui reste sous forme solide dans le solide amianté. En outre, le traitement acide à froid du déchet industriel n'attaque pas la silice contenue dans le liant hydraulique du déchet industriel qui reste sous forme solide dans le solide amianté.

5 Avantageusement et selon l'invention, on soumet ladite solution non amiantée obtenue à un traitement, dit traitement de précipitation, dans lequel on réalise une précipitation des espèces cationiques du fer et des espèces cationiques de l'aluminium.

De façon surprenante, les inventeurs ont constaté qu'il est
10 possible d'effectuer un traitement de précipitation sélective des espèces cationiques du fer et des espèces cationiques de l'aluminium, permettant de séparer les espèces cationiques du fer et les espèces cationiques de l'aluminium qui précipitent sous forme solide dans la solution non amiantée, des espèces cationiques du calcium qui restent en solution dans la solution non amiantée.

15 Avantageusement et selon l'invention, on réalise le traitement de précipitation en ajustant le pH de la solution non amiantée à une valeur comprise entre pH 5 et pH 7, notamment de l'ordre de pH 6. On réalise le traitement de précipitation en ajustant le pH de la solution non amiantée à une valeur sensiblement neutre, mais cependant légèrement acide. En effet, les
20 inventeurs ont observé que l'ajustement du pH de la solution non amiantée à une valeur comprise entre pH 5 et pH 7, notamment de l'ordre de pH 6 permet de précipiter de façon sélective les espèces cationiques du fer et les espèces cationiques de l'aluminium de la solution non amiantée, sans entraîner significativement la précipitation des espèces cationiques du calcium qui restent en
25 solution dans la solution non amiantée. En particulier, on réalise ce traitement de précipitation à température ambiante et à pression atmosphérique.

Les inventeurs pensent que les espèces cationiques du fer et les espèces cationiques de l'aluminium présentes dans la solution non amiantée sous la forme de chlorures sont spécifiquement transformées respectivement en
30 hydroxydes de fer et en hydroxydes d'aluminium par un mécanisme réactionnel impliquant une substitution ionique des ions chlorures par les ions hydroxydes,

ladite substitution ionique des ions chlorures des espèces cationiques du fer et des espèces cationiques de l'aluminium par les ions hydroxydes étant spécifiquement assistée par le pH, notamment compris entre pH 5 et pH 7, notamment à une valeur de l'ordre de pH 6 et entraînant spécifiquement la précipitation des espèces
5 cationiques du fer et des espèces cationiques de l'aluminium sous la forme d'hydroxydes de fer et d'hydroxydes d'aluminium dans leur quasi-totalité, sans entraîner la précipitation des espèces cationiques du calcium. En particulier, lors d'un traitement de précipitation, on ajuste le pH de la solution non amiantée à une valeur comprise entre pH 5 et pH 7, notamment à une valeur de l'ordre de pH 6,
10 de façon que la concentration en ions hydroxydes libres dans la solution non amiantée soit suffisamment faible et ne permette pas la précipitation des espèces cationiques du calcium.

Avantageusement et selon l'invention, pour le traitement de précipitation, on ajoute, dans la solution non amiantée, une quantité d'au moins un
15 composé, dit composé basique, susceptible d'augmenter la concentration des ions hydroxydes dans la solution non amiantée.

En particulier, on ajoute dans la solution non amiantée une quantité d'au moins un composé basique susceptible de générer des ions hydroxydes dans la solution non amiantée, sous la forme d'une quantité d'une
20 solution aqueuse dudit composé basique, ou sous la forme d'une quantité d'une suspension dudit composé basique dans l'eau, ou encore sous la forme d'une quantité dudit composé basique sous la forme solide, que l'on ajoute directement dans la solution non amiantée.

Avantageusement et selon l'invention, on choisit le composé
25 basique dans le groupe formé des oxydes des métaux alcalino-terreux, des hydroxydes des métaux alcalins et des hydroxydes des métaux alcalino-terreux. En effet, les inventeurs ont observé que les oxydes et les hydroxydes des métaux alcalino-terreux et les hydroxydes des métaux alcalins, qui sont des composés susceptibles de produire des ions hydroxydes, sont notamment adaptés pour
30 réaliser une substitution ionique à une valeur de pH comprise entre pH 5 et pH 7, notamment de l'ordre de pH 6.

En outre, il est d'un intérêt particulier de choisir le composé basique de façon qu'il soit adapté pour libérer dans la solution non amiantée, outre des ions hydroxydes, des cations métalliques appartenant à la composition atomique élémentaire d'au moins un des composants du liant hydraulique. Ainsi, 5 l'addition du (des) composé(s) basique(s) à la solution non amiantée n'apporte pas une quantité significative d'un élément atomique nouveau en regard de la composition atomique du liant hydraulique.

Avantageusement et selon l'invention, le composé basique est choisit dans le groupe formé de l'oxyde de calcium et de l'hydroxyde de calcium. 10 En particulier, l'addition d'une quantité d'oxyde de calcium ou d'hydroxyde de calcium, aussi appelé lait de chaux, à la solution amiantée permet de neutraliser au moins une partie de la quantité d'acide chlorhydrique non consommé lors du traitement acide à froid du déchet industriel comprenant de l'amiante et un liant hydraulique. Cette neutralisation s'accompagne en outre de la transformation de 15 l'oxyde de calcium sec ou hydraté ajouté, à titre de composé basique, en chlorure de calcium. En particulier, l'addition d'une quantité supplémentaire d'oxyde de calcium sec ou hydraté à la solution amiantée permet la neutralisation de la quantité résiduelle d'acide chlorhydrique non consommé lors de la phase de traitement acide à froid du déchet industriel, ainsi que la neutralisation du 20 caractère acide des composés cationiques du fer et des composés cationiques de l'aluminium. La quantité d'oxyde de calcium sec ou hydraté ajoutée est choisie pour que, à l'issue de cette addition supplémentaire, le pH de la solution non amiantée soit compris entre pH 5 et pH 7, notamment de l'ordre de pH 6, et que la totalité des espèces cationiques du fer et des espèces cationiques de l'aluminium 25 de la solution non amiantée précipitent sous la forme d'hydroxydes de fer et d'hydroxydes d'aluminium.

En outre, il est d'un intérêt particulier de choisir l'oxyde de calcium sec ou hydraté qui est adapté pour libérer, dans la solution non amiantée, outre des ions hydroxydes, des ions calcium appartenant à la composition 30 atomique élémentaire d'au moins un des composants non siliciques du liant hydraulique. Ainsi, l'addition de l'oxyde de calcium sec ou hydraté à la solution

non amiantée n'apporte pas une quantité significative d'un élément atomique nouveau en regard de la composition atomique du liant hydraulique.

La transformation de l'oxyde de calcium (CaO) ou de l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2) hydraté (lait de chaux) en chlorure de calcium dans la solution non amiantée dont la valeur du pH est comprise entre pH 5 et pH 7, notamment de l'ordre de pH 6, permet la conversion sélective des espèces cationiques du fer sous forme de chlorure de fer et des espèces cationiques de l'aluminium sous forme de chlorure d'aluminium qui sont dissous dans la solution non silicique, en espèces cationiques du fer, sous forme d'hydroxydes, et en espèces cationiques de l'aluminium, sous forme d'hydroxydes qui sont insolubles dans cette solution et qui forment un précipité.

Ainsi, corrélativement à la transformation des espèces cationiques du fer initialement sous forme de chlorure de fer et des espèces cationiques de l'aluminium sous forme de chlorure d'aluminium dans la solution non amiantée en espèces cationiques du fer et en espèces cationiques de l'aluminium sous forme d'hydroxydes de fer et d'hydroxydes d'aluminium qui précipitent, on convertit l'oxyde de calcium sec ou hydraté en une espèce chimique, notamment en chlorure de calcium, qui est elle-même soluble dans la solution non amiantée, et qui est d'ailleurs déjà présente dans la solution non amiantée avant l'étape de précipitation. Ainsi le traitement de la solution non amiantée par une quantité d'oxyde de calcium sec ou hydraté, conduisant à la précipitation de la totalité des espèces cationiques du fer et des espèces cationiques de l'aluminium, ne conduit pas à l'apparition dans la solution non amiantée de composés nouveaux autres que les espèces cationiques du fer et d'aluminium qui précipitent. Ainsi, le traitement de la solution non amiantée avec une quantité d'oxyde de calcium n'affecte pas le niveau de pureté des espèces cationiques du fer, des espèces cationiques de l'aluminium et des espèces cationiques du calcium présentes dans la solution non amiantée.

Il est à noter en particulier qu'un précipité contenant les espèces cationiques du fer et les espèces cationiques de l'aluminium du liant hydraulique d'un déchet industriel dans lequel les espèces cationiques du fer et les espèces

cationiques de l'aluminium sont sous la forme d'hydroxydes de fer et d'hydroxydes d'aluminium est adapté pour une utilisation ultérieure, après acidification par une solution d'acide chlorhydrique, notamment comme flocculant dans un procédé de traitement visant à l'assainissement des eaux.

5 Avantageusement et selon l'invention, on réalise ensuite un traitement, dit traitement acide à chaud, du solide amianté à pression atmosphérique par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, dite solution de traitement à chaud, à une température de l'ordre de la température d'ébullition de ladite solution de traitement à chaud, de façon à obtenir :

- 10 - une solution, dite solution non silicique, d'au moins un constituant non silicique de l'amianté dans la solution de traitement à chaud et,
 - un solide, dit solide silicique, formé de silice amorphe issue de l'amianté et du liant hydraulique du déchet industriel.

 Le traitement du solide amianté par une solution de traitement à
15 chaud, à la pression atmosphérique et à une température de l'ordre de la température d'ébullition de la solution de traitement à chaud permet la formation, d'une part, d'une solution aqueuse contenant des composants de nature non silicique de l'amianté et, d'autre part, d'un solide silicique constitué pour
20 l'essentiel par les constituants siliciques de l'amianté et par les constituants siliciques du liant hydraulique du déchet industriel. Ainsi, le traitement acide à chaud d'un solide amianté par une solution de traitement à chaud permet de conserver les composants siliciques de l'amianté et du liant hydraulique sous forme solide et d'extraire les composants non siliciques du solide amianté sous forme soluble dans la solution de traitement à chaud.

25 Ainsi, le traitement du solide amianté par une solution de traitement à chaud permet de décomposer les fibres d'amianté qui sont elles-mêmes toxiques par inhalation, en composants ne présentant pas la toxicité des fibres d'amianté de départ. En particulier, la silice amorphe poreuse divisée obtenue par traitement acide à chaud de l'amianté du solide amianté ne présente
30 pas sensiblement de toxicité.

 En outre, les inventeurs ont constaté que la solution non

silicique contenant au moins une partie des composants non siliciques de l'amiante du solide amianté, contient non seulement des espèces cationiques du magnésium, mais qu'elle contient en outre des espèces cationiques du fer issues de l'attaque acide de l'amiante par l'acide chlorhydrique et de la solubilisation, dans la
5 solution non silicique, des constituants non siliciques du solide amianté résultant de cette attaque acide. En outre, le traitement acide à chaud selon l'invention permet d'extraire de l'amiante du solide amianté sensiblement la totalité des espèces cationiques du magnésium ainsi que sensiblement la totalité des espèces cationiques du fer qui passent en solution dans la solution non silicique. Les
10 espèces cationiques du magnésium et les espèces cationiques du fer de la solution non silicique acide sont sous la forme de chlorure de magnésium et de chlorure de fer qui sont parfaitement solubles dans la solution non silicique.

Avantageusement, la concentration d'acide chlorhydrique de la solution de traitement à chaud est supérieure à 100 g/L, notamment comprise entre
15 100 g/L et 150 g/L. Une telle concentration est adaptée pour que la solution reste acide à la fin de l'attaque acide des constituants non siliciques de l'amiante du solide amianté et pour que les constituants non siliciques de la solution non silicique restent en solution dans la solution de traitement à chaud.

Avantageusement, lors du traitement acide à chaud, on prépare
20 une suspension du solide silicique dans la solution de traitement acide et on chauffe la suspension du solide silicique dans la solution de traitement à chaud à une température comprise entre 70°C et 110°C, notamment à une température de l'ordre de 95°C. Avantageusement, on chauffe ladite suspension du solide silicique dans la solution de traitement acide, notamment à une température
25 adaptée pour provoquer le reflux de la solution de traitement à chaud, de façon à permettre une attaque acide des constituants non siliciques de l'amiante du solide amianté et une dissolution des produits de cette attaque acide dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Il est à noter que la concentration de l'acide chlorhydrique de la solution de traitement à chaud diminue au cours du traitement
30 acide à chaud par consommation d'une partie dudit acide chlorhydrique lors de l'attaque acide et que, par conséquence, la température d'ébullition de la solution

de traitement à chaud augmente lors de ladite attaque acide.

Dans un mode de mise en œuvre particulier d'un procédé selon l'invention, on réalise le traitement acide à chaud du solide amianté en utilisant un réacteur comprenant un récipient, par exemple un récipient en verre, permettant la
5 réalisation dudit traitement acide à chaud, à la pression atmosphérique, ce récipient étant adapté pour permettre le chauffage de la suspension du solide amianté dans la solution de traitement à chaud à une température adaptée pour permettre l'ébullition et le reflux de la solution de traitement à chaud. Le réacteur comprend en outre un condenseur adapté pour permettre la condensation de la
10 totalité des vapeurs formées par le chauffage de la suspension du solide amianté dans la solution de traitement à chaud, et un circuit de recyclage de ces vapeurs condensées dans ladite suspension de façon que les vapeurs de la solution de traitement à chaud restent confinées à l'intérieur du réacteur.

Avantageusement, lors du traitement acide à chaud, on chauffe
15 la suspension du solide amianté dans la solution de traitement à chaud à une température de l'ordre de la température d'ébullition de la solution de traitement à chaud.

Avantageusement, on chauffe ladite suspension amiantée pendant une durée comprise entre 30 min et 300 min, notamment de l'ordre de
20 150 min. Avantageusement, le traitement acide à chaud est adapté pour que la solution non silicique reste exempte de composé silicique. En particulier, on ajuste les conditions opératoires du traitement acide à chaud, notamment la concentration d'acide chlorhydrique dans la solution de traitement à chaud, la durée et la température du traitement acide à chaud, de façon que la solution non silicique soit
25 exempte de constituant silicique en solution et que le solide silicique obtenu à l'issue du traitement acide à chaud soit exempt d'oxyde de fer, d'oxyde de magnésium et d'espèces cationiques du magnésium et/ou du fer non solubilisés.

En particulier, on ajuste les conditions opératoires de façon à obtenir de la silice de grande qualité, de grande pureté et qui soit industriellement
30 valorisable, et de façon à obtenir une solution non silicique qui soit exempte de silice.

Avantageusement et selon l'invention, on soumet la solution non silicique à un traitement, dit traitement de neutralisation, d'ajustement du pH de la solution non silicique à une valeur comprise entre pH 5 et pH 7, notamment de l'ordre de pH 6.

5 Les inventeurs ont constaté qu'il est possible d'effectuer un traitement de neutralisation adapté pour entraîner la précipitation sélective des espèces cationiques du fer de la solution non silicique et permettant avantageusement de séparer les espèces cationiques du fer, qui précipitent sous forme solide dans la solution non silicique, et les espèces cationiques du
10 magnésium qui demeurent en solution dans la solution non silicique.

Les inventeurs pensent que les espèces cationiques du fer présentes dans la solution non silicique sous la forme de chlorures de fer sont spécifiquement transformées en hydroxydes de fer par un mécanisme réactionnel impliquant une substitution ionique des ions chlorures par les ions hydroxydes,
15 ladite substitution ionique des ions chlorures des espèces cationiques du fer par les ions hydroxydes étant spécifiquement assistée par le pH et entraînant la précipitation de la totalité des espèces cationiques du fer sous la forme d'hydroxydes de fer, sans entraîner la précipitation des espèces cationiques du magnésium.

20 Ainsi, dans un procédé selon l'invention, on réalise une séparation des composés siliciques, notamment de la silice, des composés du fer et des composés du magnésium contenus dans l'amiante du solide amianté, sans avoir recours à des étapes de broyage, d'attrition, de traitement chimique visant à réduire les composés cationiques du fer en fer métallique et de séparation
25 magnétique du fer métallique formé.

En outre, un procédé selon l'invention permet de transformer la totalité d'un déchet industriel comprenant de l'amiante et un liant hydraulique en une pluralité de matières premières toutes utilisables dans l'industrie, notamment en silice, en espèces cationiques du fer, en espèces cationiques du magnésium, en
30 espèces cationiques du calcium et en espèces cationiques de l'aluminium.

Avantageusement et selon l'invention, le traitement de

neutralisation comprend un ajout, dans la solution non silicique, d'une quantité d'un composé, dit composé de neutralisation, adapté pour augmenter la concentration des ions hydroxydes dans la solution non silicique. Avantageusement, on choisit le composé de neutralisation dans le groupe formé de
5 l'oxyde de magnésium et de l'hydroxyde de magnésium. En particulier, le traitement de neutralisation comprend un ajout, dans la solution non silicique, d'une quantité d'oxyde de magnésium sec ou hydraté, notamment sous la forme de lait de magnésie.

Avantageusement, préalablement au traitement de précipitation
10 des espèces cationiques du fer et des espèces cationiques de l'aluminium de la solution non amiantée, on réalise une séparation solide/liquide du solide amianté et de la solution non amiantée. On sépare d'une part le solide amianté contenant l'amiante du déchet industriel et la silice du liant hydraulique du déchet industriel et d'autre part la solution non amiantée contenant la totalité des constituants non
15 siliciques du liant hydraulique du déchet industriel. On peut réaliser cette séparation solide/liquide en utilisant tout dispositif connu en soi.

A titre d'exemple, dans un premier mode particulier de réalisation de l'invention, on sépare le solide amianté et la solution non amiantée par filtration avec un filtre adapté pour retenir le solide amianté et pour laisser
20 s'écouler la solution non amiantée. On obtient sur le filtre un résidu de filtration contenant l'amiante du déchet industriel et la silice du liant hydraulique du déchet industriel. Pour éliminer les traces résiduelles d'acide provenant de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique, on lave le solide amianté obtenu par filtration avec une quantité d'eau, ladite quantité d'eau étant adaptée pour que le pH de la
25 solution de lavage à la sortie du filtre poreux soit proche du pH de l'eau avant le lavage.

Dans un autre mode particulier de réalisation de l'invention, on sépare le solide amianté et la solution non amiantée par filtration sous pression réduite, avec un dispositif de filtration comprenant un filtre adapté pour retenir le
30 solide amianté et un réceptacle, sous pression réduite, dans lequel la solution non amiantée s'écoulant par le dispositif de filtration est aspirée. On obtient un résidu

de filtration égoutté sur le filtre poreux contenant l'amiante du déchet industriel et la silice du liant hydraulique dudit déchet industriel. Pour éliminer les traces résiduelles d'acide dans le solide amianté, on lave le solide amianté, avec une quantité d'eau adaptée pour que le pH de la solution s'écoulant du dispositif de
5 filtration soit proche du pH de l'eau utilisée pour le lavage.

Avantageusement et selon l'invention, préalablement au traitement de précipitation, on extrait de la solution non amiantée au moins une partie de l'acide chlorhydrique non consommé lors du traitement acide à froid. En particulier, préalablement au traitement de précipitation, on réalise une extraction
10 par évaporation/condensation sous pression réduite, d'une quantité d'acide chlorhydrique non consommé restant dans la solution non amiantée. Dans ce mode particulier de réalisation de l'invention, l'acide chlorhydrique extrait par cette évaporation/condensation qui n'est pas un déchet, est une matière première susceptible d'être réutilisée lors de traitements ultérieurs. En outre, l'acide
15 chlorhydrique est extrait lors de cette étape d'évaporation/condensation sous la forme d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique contenant une quantité d'acide chlorhydrique.

Avantageusement et selon l'invention, on utilise ladite partie d'acide chlorhydrique non consommé, extrait de la solution non amiantée, dans la
20 solution acide d'un traitement acide à froid ultérieur. En particulier, on utilise l'acide chlorhydrique résiduel lors d'un traitement acide à froid d'un déchet industriel comprenant de l'amiante et un liant hydraulique. Avantageusement, l'acide chlorhydrique résiduel est recyclé dans la solution de traitement à chaud du traitement acide à chaud d'un solide silicique comprenant de l'amiante et la silice
25 du liant hydraulique d'un déchet industriel.

Avantageusement et selon l'invention, après l'étape de précipitation, on réalise une séparation solide/liquide du précipité formé des espèces cationiques du fer et des espèces cationiques de l'aluminium et de la solution résiduelle, dite solution calcique, contenant une quantité d'au moins une
30 espèce ionique du calcium. En particulier, on réalise l'étape de séparation solide/liquide des espèces cationiques du fer et de l'aluminium précipitées et de la

solution calcique par filtration des espèces cationiques du fer et de l'aluminium au moyen d'un dispositif de filtration, notamment un dispositif de filtration à pression atmosphérique ou à pression supérieure à la pression atmosphérique, ou sous pression réduite, ou encore par sédimentation accélérée des espèces cationiques du fer et de l'aluminium, notamment par centrifugation, et prélèvement de la solution calcique.

Avantageusement, on extrait l'eau de la solution calcique de façon à former une composition de sels de calcium cristallisés. On réalise cette extraction de l'eau de la solution calcique par des moyens connus en soi, notamment par évaporation de l'eau par chauffage, par distillation de l'eau, en particulier par distillation sous pression réduite. En particulier, on utilise cette composition de sels de calcium cristallisés dans l'industrie textile comme mordant pour la fixation des couleurs. On utilise en outre cette composition pour ses propriétés hygroscopiques notamment comme desséchant ou encore comme additif pour le déneigement des routes.

Avantageusement, on réalise une séparation des espèces cationiques du fer précipitées et des espèces cationiques de l'aluminium précipitées au moyen d'un procédé connu en soi adapté pour solubiliser spécifiquement les espèces cationiques de l'aluminium et pour conserver les espèces cationiques du fer sous forme solide. Par exemple on utilise la méthode connue en soi d'extraction des espèces cationiques de l'aluminium contenues dans la bauxite par dissolution spécifique de ces espèces cationiques de l'aluminium par la soude caustique, séparation des espèces cationiques de l'aluminium dissoutes et des espèces cationiques du fer non dissoutes et solides.

Un procédé selon l'invention permet de séparer et de recycler non seulement la totalité des constituants chimiques de l'amiante, notamment la silice, les espèces cationiques de l'aluminium, les espèces cationiques du magnésium, les espèces cationiques du calcium et les espèces cationiques du fer, mais aussi les réactifs utilisés mais non consommés, notamment l'acide chlorhydrique en excès. En particulier, un procédé selon l'invention permet de recycler les constituants chimiques de l'amiante en réactifs

de grande pureté directement utilisables comme matières premières dans l'industrie. Il est à noter que les matières premières issues de la décomposition du déchet industriel comprenant de l'amianté et un liant hydraulique ne sont plus des déchets présentant la toxicité de l'amianté et qu'ils peuvent être réglementairement
5 transportés sur leur site d'utilisation.

Ainsi, dans un procédé selon l'invention, on traite d'abord le déchet industriel comprenant de l'amianté et un liant hydraulique, notamment des tôles et conduites en fibrociment, contenant une proportion massique de 10% à 15% d'amianté pur, par une solution d'acide chlorhydrique à froid, puis on sépare
10 la solution ainsi obtenue contenant les produits de l'attaque acide à froid des constituants du liant hydraulique du déchet industriel et un solide amianté contenant l'amianté du déchet industriel et la silice constitutive du liant hydraulique dudit déchet industriel, et on dissocie ultérieurement, par un traitement acide à chaud du solide amianté, la silice constitutive du déchet
15 industriel et les composés non siliciques de l'amianté.

Ainsi, on réalise d'abord une séparation de l'amianté d'un déchet amianté comprenant un traitement du déchet amianté dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à température ambiante, appelé traitement acide à froid, dans des conditions adaptées pour permettre la dissolution des composés
20 non siliciques du liant hydraulique sans permettre la dissolution de l'amianté du déchet industriel puis on réalise une décomposition de l'amianté, obtenue lors du traitement acide à froid préalable, par un traitement acide à chaud.

L'invention concerne également un procédé caractérisé en combinaison par tout ou partie des caractéristiques mentionnées ci-dessus ou ci-
25 après.

D'autres buts, caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante qui se réfère à la figure unique annexée, qui est un schéma synoptique illustrant un mode de réalisation d'un procédé selon l'invention, et de ses exemples de mise en œuvre donnés à titre non
30 limitatif.

Dans une première variante représentée sur la figure d'un

procédé selon l'invention, on transforme par fragmentation 2 un déchet industriel 1 constitué d'amiante et d'un liant hydraulique, notamment des plaques ou des tôles en amiante-ciment, aussi appelé fibrociment, pour former un granulat 3 dudit déchet industriel 1 dont la granulométrie moyenne est inférieure à 20 mm, 5 notamment comprise entre 1 mm et 10 mm. On réalise cette fragmentation 2 du déchet industriel 1 par broyage à sec ou, de préférence, en présence d'eau en utilisant des dispositifs mécaniques de broyage connus en soi.

Pour le traitement d'un déchet industriel à l'échelle expérimentale, on met en contact le granulat 3 humide et fragmenté du déchet 10 industriel 1 avec une solution aqueuse 5 d'acide chlorhydrique dans un récipient, notamment un récipient en verre, adapté pour permettre le traitement acide à froid 4 du déchet industriel 1, et dans lequel le granulat 3 du déchet industriel 1 et la solution 5 acide sont mélangés par agitation mécanique ou par agitation magnétique. La concentration d'acide chlorhydrique dans la solution aqueuse 5 est 15 de l'ordre de 250 g/L. On réalise ce traitement acide à froid 4 à température ambiante sans utiliser de moyen de chauffage ou de refroidissement du mélange du granulat 3 et de la solution 5 acide et on maintient le traitement acide à froid 4 du granulat d'amiante dans la solution aqueuse 5 d'acide chlorhydrique pendant une durée, notamment de l'ordre de 150 min, adaptée pour former une suspension 20 6 d'un solide amianté 8 dans une solution non amiantée 9. A l'échelle industrielle, on réalise, de préférence, le traitement acide à froid 4 dans un dispositif mélangeur, aussi appelé malaxeur, adapté pour homogénéiser le mélange du granulat 3 dudit déchet industriel 1 dans la solution 5 acide en évitant de rejeter les vapeurs d'acide dans l'atmosphère. A l'issue du traitement acide à froid 4, par 25 attaque acide à froid et dissolution des espèces chimiques non siliciques constitutives du liant hydraulique, on obtient une suspension 6 d'un solide amianté 8 dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, exempte d'amiante, et contenant les composants non siliciques du liant hydraulique.

On réalise une séparation 7 solide/liquide du solide amianté 30 8 et de la solution non amiantée 9, notamment par filtration sur un filtre inerte adapté pour que la solution non amiantée 9 s'écoule du filtre et que le solide

amianté 8 soit totalement retenu sur le filtre. On réalise cette séparation 7 solide/liquide par filtration en utilisant des moyens de filtration connus en soi, sous pression atmosphérique, ou sous pression supérieure à la pression atmosphérique, ou sous pression réduite. A l'issue de cette séparation 7
5 solide/liquide, on obtient, séparément un solide amianté 8 formé d'amiante et de silice du liant hydraulique, et une solution non amiantée 9 des constituants non siliciques du liant hydraulique du déchet industriel 1 et contenant une quantité d'acide chlorhydrique non consommé au cours du traitement acide à froid 4.

Dans cette première variante représentée d'un procédé selon
10 l'invention, on extrait de la solution non amiantée 9, exempte d'amiante et de silice, par évaporation/condensation 10 sous pression réduite, tout ou partie de l'acide chlorhydrique non consommé lors du traitement acide à froid 4 et restant dans la solution non amiantée 9. Pour réaliser cette évaporation/condensation 10, on utilise un dispositif de distillation sous pression réduite, hermétiquement clos
15 aux vapeurs comprenant un récipient muni d'un système de chauffage adapté pour élever la température de la solution non amiantée 9 dans ledit récipient et pour permettre l'évaporation de la quasi-totalité de l'acide chlorhydrique non consommé lors du traitement acide à froid 4 ainsi que de l'eau, un condenseur adapté pour permettre la condensation des vapeurs de ladite partie d'acide
20 chlorhydrique et de l'eau dans un réceptacle, séparé du récipient de chauffage, dans lequel la solution d'acide chlorhydrique s'écoule, et d'un dispositif de pompage raccordé au dispositif hermétiquement clos et adapté pour établir, à l'intérieur du dispositif hermétiquement clos, une pression dont la valeur est comprise entre 100 et 150 hPa, notamment une pompe à vide, en particulier une
25 trompe à eau.

On recycle cette quantité d'acide chlorhydrique non consommé, extrait par distillation 10, dans une solution aqueuse 5 d'acide chlorhydrique d'un traitement acide à froid 4 ultérieur. On recycle cette quantité d'acide chlorhydrique pour un traitement acide à froid 4 d'un granulat 3 d'un
30 déchet industriel 1 comprenant de l'amiante et un liant hydraulique ou dans une solution aqueuse 36 d'acide chlorhydrique d'un traitement 23 acide à chaud d'un

solide amianté 8.

En outre, par évaporation/condensation 10 d'une quantité d'acide chlorhydrique d'une solution non amiantée 9, on obtient, outre cette quantité d'acide chlorhydrique, une quantité d'un résidu 11 sensiblement
5 dépourvu d'acide chlorhydrique et contenant des constituants non siliciques du liant hydraulique du déchet industriel 1, notamment les espèces cationiques du calcium, de l'aluminium et du fer sous forme de chlorures.

On soumet ce résidu 11 non silicique à un traitement de précipitation 12 dans lequel on ajoute au résidu 11, une quantité d'une suspension
10 aqueuse 13 contenant au moins un composé basique susceptible d'augmenter la concentration en ions hydroxydes dans le résidu 11. Au cours du traitement de précipitation 12 par le composé basique 13, l'acide chlorhydrique résiduel non extrait de la solution non amiantée 9 lors de la distillation 10 est neutralisé et les espèces cationiques du fer et les espèces cationiques de l'aluminium forment un
15 précipité 19 d'hydroxydes de fer et d'hydroxydes d'aluminium dans une solution aqueuse 16 des espèces cationiques du calcium. On réalise cette précipitation 12 à température ambiante et à pression atmosphérique.

On réalise une séparation 15 solide/liquide du précipité 19 des espèces cationiques et des espèces cationiques de l'aluminium et de la solution
20 16 des espèces cationiques du calcium, par filtration sur un filtre inerte adapté pour que la solution 16 des espèces cationiques du calcium s'écoule du filtre et que le précipité 19 constitué des espèces cationiques du fer et des espèces cationiques de l'aluminium soit retenu sur le filtre. Ainsi, on collecte le précipité 19 formé des hydroxydes de fer et des hydroxydes d'aluminium précipités sur le
25 filtre. On peut en outre réaliser cette séparation 15 solide/liquide par tout autre moyen de séparation connu en soi, adapté pour permettre une séparation à pression atmosphérique, ou à une pression inférieure à la pression atmosphérique, ou à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Dans cette variante représentée d'un procédé selon
30 l'invention, on lave le précipité 19 des hydroxydes de fer et des hydroxydes d'aluminium avec une quantité d'eau et on réalise une attaque acide du précipité

19 avec une quantité d'une solution aqueuse 21 d'acide chlorhydrique adaptée pour réaliser une solubilisation 20 des hydroxydes de fer et des hydroxydes d'aluminium du précipité 19 et pour former une solution aqueuse 22 de chlorure de fer et de chlorure d'aluminium, notamment sous la forme de FeCl_3 et de AlCl_3 .

5 D'autre part, on élimine l'eau de la solution 16 des espèces cationiques du calcium par évaporation 17 et séchage à chaud et sous pression réduite. A l'issue de cette évaporation 17, les espèces cationiques du calcium de la solution 16 forment un précipité 18 de chlorure de calcium CaCl_2 hydraté ou anhydre, selon les conditions de température et de durée de séchage.

10 En outre, on soumet le solide amianté 8 obtenu à l'étape de séparation 7 solide/liquide, après traitement acide à froid 4 du déchet industriel 1, à un traitement acide à chaud 23 de ce solide amianté 8 avec une quantité d'une solution aqueuse 36 d'acide chlorhydrique, adapté pour réaliser une attaque acide à chaud et la dissolution des espèces cationiques du fer et des espèces cationiques
15 du magnésium du solide amianté 8. On obtient une suspension 24 d'un solide silicique 26 contenant la silice amorphe poreuse divisée de l'amiante et de la silice de l'argile du liant hydraulique dans une solution 27 non silicique, exempte de silice. Ainsi on réalise un traitement 23 acide à chaud du solide amianté 8 à reflux de la solution d'acide chlorhydrique 36 pendant une durée suffisante pour
20 permettre l'attaque acide de la totalité des espèces cationiques du fer et du magnésium du solide amianté 8. On soumet la suspension 24 de la silice 26 dans la solution non silicique 27 à un traitement de séparation solide/liquide 25 adapté pour séparer la silice 26 de la solution non silicique 27 contenant de l'acide chlorhydrique non consommé en solution dans l'eau et les espèces cationiques du
25 fer et du magnésium. Par distillation 28 sous pression réduite, au moyen d'une trompe à eau, de la solution non silicique 27, on obtient un distillat contenant une quantité d'acide chlorhydrique, séparé d'un résidu de distillation 29 contenant les espèces cationiques du magnésium et du fer.

On soumet le résidu de distillation 29 contenant les espèces
30 cationiques du fer et les espèces cationiques du magnésium à un traitement 31 de neutralisation du pH du résidu de distillation 29 à une valeur comprise entre pH 5

et pH 7. On ajoute au résidu 29, une quantité d'une suspension aqueuse 30 comprenant au moins un composé basique susceptible d'augmenter la concentration en ions hydroxydes dans le résidu de distillation 29 de façon que le pH soit compris entre pH 5 et pH 7. Lors du traitement 31 de neutralisation, les
5 espèces cationiques du fer forment un précipité 35 d'hydroxydes de fer dans une solution aqueuse 34 acide contenant les espèces cationiques du magnésium sous forme de chlorure. On sépare le précipité 35 des espèces cationiques du fer et la solution acide 34 des espèces cationiques du magnésium de la suspension 32 par un moyen connu en soi, notamment par une étape de séparation solide/liquide, en
10 particulier par filtration sur support poreux.

Dans une deuxième variante, non représentée, d'un procédé selon l'invention, on recycle la quantité d'acide chlorhydrique non consommé extrait par distillation 10 dans une solution aqueuse 5 d'acide chlorhydrique d'un traitement acide à froid 4 additionnel d'un solide amianté.

15 Dans une troisième variante, non représentée, d'un procédé selon l'invention, on recycle la quantité d'acide chlorhydrique résiduel formée lors de l'étape de distillation 28 dans la solution 36 aqueuse d'acide chlorhydrique d'un traitement acide à chaud d'un solide amianté.

Dans une quatrième variante, non représentée, d'un procédé
20 selon l'invention, on lave le solide amianté 8 retenu sur le filtre poreux d'un traitement 7 de séparation solide/liquide avec une quantité d'eau qui s'écoule dans la solution non amiantée 9. Ainsi on élimine du solide amianté sensiblement la totalité de l'acide chlorhydrique non consommé lors du traitement acide à froid 4 et on récupère cet acide chlorhydrique non consommé dans la solution non
25 amiantée 9. On obtient ainsi un solide amianté 8, constitué d'amiant et de silice, sensiblement exempt de trace d'acide chlorhydrique et de constituant non amianté du déchet industriel 1.

Dans une cinquième variante, non représentée, d'un procédé selon l'invention, on soumet le précipité 19 des hydroxydes de fer et des
30 hydroxydes d'aluminium à un traitement de séparation solide/liquide des espèces cationiques de l'aluminium et des espèces cationiques du fer par dissolution

spécifique des espèces cationiques de l'aluminium par la soude caustique, séparation des espèces cationiques de l'aluminium dissoutes et des espèces cationiques du fer non dissoutes et solides.

Dans une sixième variante, non représentée, d'un procédé selon l'invention, on réalise directement l'étape de précipitation 12 des espèces cationiques du fer et des espèces cationiques de l'aluminium de la solution non amiantée 9, sans réaliser d'extraction 10 par distillation de l'acide chlorhydrique. Ainsi, on adapte la quantité de composé basique 12 susceptible d'augmenter la concentration en ions hydroxydes dans la solution 9 non amiantée de façon que cette quantité soit suffisante pour neutraliser l'acide chlorhydrique non consommé et non extrait de la solution non amiantée 9 et pour réaliser la précipitation des espèces cationiques 22 du fer et de l'aluminium. Ainsi, on ne recycle pas la quantité d'acide chlorhydrique non consommé dans la solution non amiantée 9 sous la forme d'une solution aqueuse 5 d'acide chlorhydrique, mais on transforme cette quantité d'acide chlorhydrique non consommé en chlorure et en eau par addition d'une quantité d'un composé basique 13 lors de la précipitation 12.

EXEMPLE 1 – Traitement de déchet industriel formé d'amiante-ciment

100 g de fibrociment provenant de tôles et de conduites sont humidifiés à l'eau, fragmentés en granulats de fibrociment dont la granulométrie moyenne est comprise entre 1 mm et 10 mm, puis placés dans un réacteur agité dans lequel on ajoute 200 mL d'eau puis 300 mL d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique à 37%. La concentration initiale d'acide chlorhydrique dans la solution aqueuse est de 25% environ. On maintient l'agitation pendant 150 min à température ambiante et sous pression atmosphérique.

On filtre le mélange ainsi obtenu de façon à séparer un solide contenant de l'amiante et de la silice provenant du ciment d'une solution d'acide chlorhydrique non consommé et contenant les espèces cationiques issues de la décomposition du ciment sous la forme de chlorures. On extrait de la solution acide contenant les produits issus de la décomposition du ciment, par distillation sous pression réduite, un distillat contenant 45 g de chlorure

d'hydrogène non consommé en solution aqueuse.

On ajuste le pH de la solution résiduelle de distillation à une valeur de l'ordre de pH 6 par addition de 1,3 g d'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en suspension dans l'eau. Les hydroxydes de fer et les hydroxydes d'aluminium formés précipitent dans la solution aqueuse de chlorure de calcium (CaCl_2). On sépare par filtration le précipité et la solution de chlorure de calcium. Après séchage, on pèse 7 g d'hydroxyde de fer et d'hydroxyde d'aluminium. On évapore, sous pression réduite d'une trompe à eau, l'eau de la solution de chlorure de calcium. On obtient 92 g de chlorure de calcium $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ qui cristallisent.

On place le solide contenant l'amiante et la silice provenant de la décomposition du ciment dans un réacteur dans lequel on introduit 200 mL d'eau puis 80 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 37%. La concentration initiale d'acide chlorhydrique dans la suspension est d'environ 107 g/L. On place la suspension obtenue sous agitation à pression atmosphérique et on chauffe le réacteur à une température apte à entretenir le reflux de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique pendant 150 min.

On filtre le mélange obtenu de façon à séparer un solide silicique retenu sur le filtre d'une solution acide contenant les espèces cationiques du magnésium sous forme de chlorure de magnésium (MgCl_2) et on lave avec 250 mL d'eau le solide silicique retenu sur le filtre. Le solide silicique sec pèse 23 g.

Par distillation sous pression réduite, on récupère 28 g de chlorure d'hydrogène en solution aqueuse, alors que 2 g de $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ cristallisent.

Le traitement de 100 g de fibrociment avec 166 g d'acide chlorhydrique et 1,3 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produit 2 g de chlorure de magnésium, 7 g d'hydroxyde de fer et d'aluminium que l'on peut séparer selon la méthode appliquée au traitement de la bauxite, 92 g de $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ et 23 g de silice amorphe poreuse. En outre, 93 g d'acide chlorhydrique ont été consommés et 73 g d'acide chlorhydrique ont été recyclés à l'issue de ce traitement de fibrociment.

EXEMPLE 2 – Traitement de plaques isolantes d'amiante

On prépare, par fragmentation de plaques isolantes usagées, un granulât d'amiante dont la granulométrie est sensiblement comprise entre 1 et 10 mm. On place 100 g du granulât d'amiante obtenu dans un réacteur dans lequel on ajoute 1 L d'une solution aqueuse contenant de l'acide chlorhydrique à une concentration de 105 g/L. On place la suspension obtenue sous agitation et on chauffe le réacteur à une température apte à provoquer et entretenir le reflux de la solution chlorhydrique aqueuse pendant 150 min à pression atmosphérique.

On filtre le mélange obtenu de façon à séparer un solide silicique retenu sur le filtre et un filtrat liquide acide. On lave le solide silicique retenu sur le filtre avec 0,250 L d'eau. On collecte l'eau de lavage avec le filtrat liquide acide qui contient l'acide chlorhydrique non consommé, l'eau ainsi que les sels de fer et de magnésium sous la forme de chlorures. On extrait du filtrat liquide acide, par distillation sous une pression réduite au moyen d'une trompe à eau, un distillat contenant environ 40 grammes de chlorure d'hydrogène non consommés lors de la phase de solubilisation ainsi que de l'eau. On récupère, en outre, un résidu sirupeux de distillation contenant les sels de fer et de magnésium sous la forme de chlorures.

On ajoute au résidu de distillation, une suspension contenant environ 2 g de magnésie (MgO) dans l'eau de façon à ajuster le pH du résidu de distillation à une valeur de l'ordre de 6 unités de pH. Les hydroxydes de fer formés par substitution ionique à pH de l'ordre de 6 précipitent. On filtre, on lave à l'eau, et on sèche le précipité ainsi formé. On pèse 1,4 g de ces composés de fer.

On élimine l'eau du filtrat par évaporation sous pression réduite au moyen d'une trompe à eau. Le sel de magnésium $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ainsi cristallisé, est séché puis pesé. On récupère ainsi 171 g de chlorure de magnésium hydraté.

Par ailleurs, dans le but d'accroître la pureté de la silice contenue dans le solide de filtration, on reprend le solide retenu sur le filtre et lavé à l'eau. On place ce solide dans un réacteur dans lequel on ajoute 1 L d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 105 g/L. On place le mélange obtenu sous agitation et on chauffe le réacteur à une température apte à entretenir le reflux

de la solution chlorhydrique aqueuse pendant 150 min.

On filtre le mélange obtenu et on obtient un solide, constitué exclusivement de silice amorphe, retenu sur le filtre et une solution acide éluée du filtre. On lave le solide de silice retenu sur le filtre avec 250 mL d'eau. Après 5 séchage à l'étuve, on pèse 42 g de silice amorphe poreuse divisée. La silice produite est caractérisée par diffraction des rayons X au moyen d'un modèle de diffractomètre XRD 3000TT de marque SEIFERT et présente un caractère de silice amorphe. La surface spécifique de la silice produite est mesurée par la méthode BET à 5 points au moyen d'un porosimètre ASAP2010 de marque 10 MICROMETRICS. On mesure que la surface spécifique de la silice produite est de $186 \text{ m}^2/\text{g}$ de silice.

L'eau de lavage est collectée avec la solution acide qui contient l'acide chlorhydrique non consommé, l'eau ainsi que des sels de magnésium sous la forme de chlorures. On obtient, par évaporation de la solution 15 acide sous une pression réduite au moyen d'une trompe à eau et condensation 104 g de chlorure d'hydrogène non consommé, ainsi que 0,6 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui cristallise.

Le traitement de 100 g de plaques isolantes d'amiante avec 210 g d'acide chlorhydrique dans l'eau conduit à la production de 171,6 g de 20 chlorure de magnésium, 1,4 g d'hydroxyde de fer et 42 g de silice amorphe poreuse. En outre, 66 g d'acide chlorhydrique ont été consommés et 144 g d'acide chlorhydrique ont été recyclés à l'issue de ce traitement de plaques isolantes.

REVENDECATIONS

1/ Procédé de traitement d'un déchet industriel (1) comprenant de l'amiante et un liant hydraulique, caractérisé en ce qu'il comprend
5 au moins une étape de traitement, dit traitement acide à froid (4), dudit déchet industriel (1) par une solution aqueuse (5) d'acide chlorhydrique à température ambiante, adapté pour former :

- une solution, dite solution non amiantée (9), d'au moins un constituant non silicique du liant hydraulique (1) dans la solution aqueuse (5)
10 d'acide chlorhydrique et,
- un solide, dit solide amianté (8), comprenant l'amiante du déchet industriel (1).

2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration d'acide chlorhydrique dans la solution aqueuse (5) d'acide
15 chlorhydrique du traitement acide à froid (4) est supérieure à 200 g/L, notamment de l'ordre de 250 g/L.

3/ Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, pour le traitement acide à froid (4), on plonge le déchet industriel (1) dans la solution aqueuse (5) d'acide chlorhydrique pendant une
20 durée supérieure à 1 h, notamment comprise entre 2 h et 3 h.

4/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on réalise le traitement acide à froid (4) à partir d'un déchet industriel (1) présentant une granulométrie inférieure à 20 mm, notamment comprise entre 1 mm et 10 mm.

25 5/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le traitement acide à froid (4) est adapté pour que la solution non amiantée (9) soit exempte d'amiante.

6/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on soumet ladite solution non amiantée (9) obtenue à un
30 traitement, dit traitement de précipitation (12), dans lequel on réalise une précipitation des espèces cationiques du fer et des espèces cationiques de

l'aluminium.

7/ Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on réalise le traitement de précipitation (12) en ajustant le pH de la solution non amiantée (9) à une valeur comprise entre pH 5 et pH 7, notamment de l'ordre
5 de pH 6.

8/ Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que pour le traitement de précipitation (12) on ajoute, dans la solution non amiantée (9), une quantité d'au moins un composé, dit composé basique (13), susceptible d'augmenter la concentration en ions hydroxydes dans la
10 solution non amiantée (9).

9/ Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on choisit le composé basique (13) dans le groupe formé des oxydes des métaux alcalino-terreux, des hydroxydes des métaux alcalins et des hydroxydes des métaux alcalino-terreux.

10/ Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que le composé basique (12) est choisit dans le groupe formé de l'oxyde de calcium et de l'hydroxyde de calcium.
15

11/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on réalise ensuite un traitement, dit traitement acide à chaud
20 (23), du solide amianté (8) à pression atmosphérique par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, dite solution de traitement à chaud (36), à une température de l'ordre de la température d'ébullition de ladite solution de traitement à chaud (36), de façon à obtenir :

- une solution, dite solution non silicique (27), d'au moins
25 un constituant non silicique de l'amiante dans la solution de traitement à chaud (36) et,

- un solide, dit solide silicique (26), formé de silice amorphe issue de l'amiante et du liant hydraulique du déchet industriel (1).

12/ Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce
30 qu'on soumet la solution non silicique (27), à un traitement, dit traitement de neutralisation (31), d'ajustement du pH de la solution non silicique (27) à une

valeur comprise entre pH 5 et pH 7, notamment de l'ordre de pH 6.

13/ Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le traitement de neutralisation (31) comprend un ajout, dans la solution non silicique (27), d'une quantité d'un composé, dit composé de neutralisation (30),
5 adapté pour augmenter la concentration des ions hydroxydes dans la solution non silicique (27).

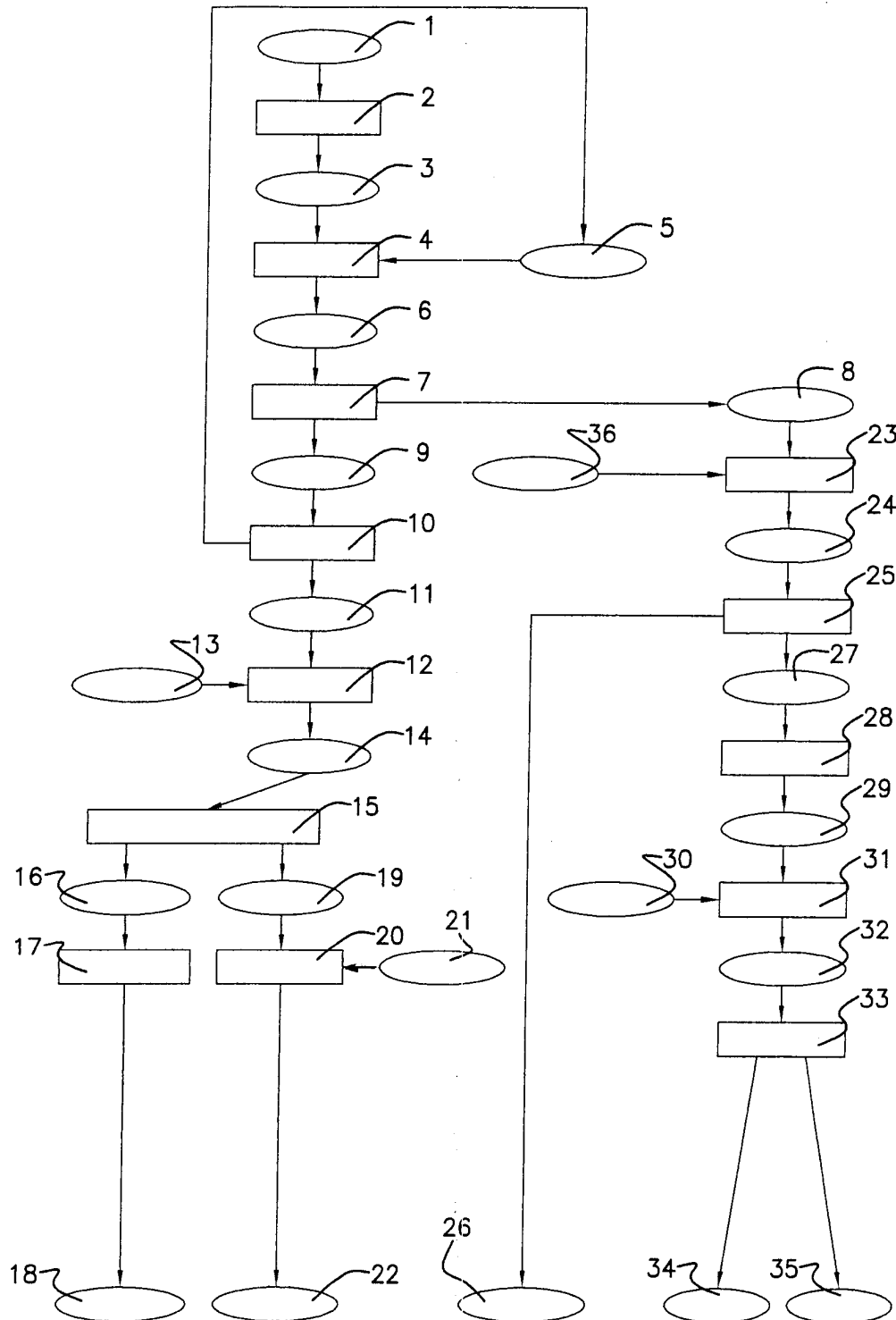
14/ Procédé selon l'une des revendications 6 à 13, caractérisé en ce que, préalablement au traitement de précipitation (12), on extrait de la solution non amiantée (9) au moins une partie de l'acide chlorhydrique non
10 consommé lors du traitement acide à froid (4).

15/ Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'on utilise ladite partie de l'acide chlorhydrique non consommé, extrait de la solution non amiantée (9), dans la solution aqueuse (5) d'acide chlorhydrique d'un traitement acide à froid (4) ultérieur.

15 16/ Procédé selon l'une des revendications 6 à 15, caractérisé en ce que après l'étape de précipitation (12), on réalise une séparation solide/liquide (15) du précipité (19) formé des espèces cationiques du fer et de l'aluminium et de la solution résiduelle, dite solution calcique (16), contenant une quantité d'au moins une espèce ionique du calcium.

1/1

Figure unique





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 710560
FR 0802545

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	LEAO VERSIANE A ET AL: "Recovering magnesium from soapstone and asbestos tailings" LIGHT METALS 1997. PROCEEDINGS OF THE TECHNICAL SESSIONS PRESENTED BY THE TMS ALUMINIUM COMMITTEE AT THE 126TH. TMS ANNUAL MEETING, ORLANDO, FEB. 9 - 13, 1997; [PROCEEDINGS OF THE TMS ANNUAL MEETING], WARRENDALE, TMS, US, 13 février 1997 (1997-02-13), pages 511-521, XP008102009 ISBN: 978-0-87339-362-1 [extrait le 1997-02-13]	1	A62D3/36 C04B14/40 B09B3/00
Y	* page 513 - page 514; tableaux III,IV * * page 515, ligne 14-16,20-25 * * page 517, ligne 11-22 * * page 518, ligne 11-17 *	1-16	
Y	US 2001/051121 A1 (BARNETT ROBERT J [US] ET AL) 13 décembre 2001 (2001-12-13) * colonne 1, alinéas 3,13,17 * * colonne 2, alinéas 21,25-27 * * colonne 2, alinéa 21 * * colonne 3, alinéas 30,31 *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A62D C22B
Y	CA 2 235 424 A1 (CERMINCO INC [CA]) 15 novembre 1999 (1999-11-15) * revendications * * page 9; tableau III * * page 15, ligne 6-11 *	11-16	
X	US 3 708 014 A (WALLY R) 2 janvier 1973 (1973-01-02) * colonne 3; tableau I *	1	
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 février 2009		Dalkafouki, A	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 710560
FR 0802545

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	PATERMARAKIS G ET AL: "THE LEACHING OF IRON OXIDES IN BOEHMITIC BAUXITE BY HYDROCHLORIC ACID" HYDROMETALLURGY, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING CY. AMSTERDAM, NL, vol. 23, no. 1, 1 octobre 1989 (1989-10-01), pages 77-90, XP000084133 ISSN: 0304-386X * le document en entier *	1	
A	CA 2 610 918 A1 (GROUPE CONSEIL PROCD INC [CA]) 22 février 2008 (2008-02-22)	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 février 2009		Dalkafouki, A	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0802545 FA 710560**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **17-02-2009**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2001051121 A1	13-12-2001	AUCUN	
CA 2235424 A1	15-11-1999	AUCUN	
US 3708014 A	02-01-1973	AUCUN	
CA 2610918 A1	22-02-2008	US 2008159935 A1	03-07-2008