



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A62D 3/00, C22B 7/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/15355 (43) Date de publication internationale: 1er mai 1997 (01.05.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01662 (22) Date de dépôt international: 24 octobre 1996 (24.10.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/12505 24 octobre 1995 (24.10.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CERNIX [FR/FR]; 6, rue Bobby-Lapointe, F-35235 Thorigné-Fouillard (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): TURMEL, Jean-Michel [FR/FR]; Le Guicry, F-22800 Saint-Donan (FR). ROCHERULLE, Jean [FR/FR]; 5, rue Jacques-Prévert, F-35340 Liffre (FR). GRANGE, Paul [BE/FR]; 13, avenue des Hêtres, B-1301 Bierges (FR). RAZAFINDRAKOTO, John [FR/FR]; 6, rue Bobby-Lapointe, F-35235 Thorigné-Fouillard (FR). VERDIER, Patrick [FR/FR]; La Percais, F-35690 Acigne (FR). LAURENT, Yves [FR/FR]; Les Landes de Bille, F-35235 Thorigné-Fouillard (FR). (74) Mandataires: MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet Regimbeau, 26, avenue Kléber, F-75116 Paris (FR).		(81) Etats désignés: CA, CZ, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: METHOD FOR PROCESSING WASTE CONTAINING METAL CONTAMINANTS USING A REDUCING AGENT		
(54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT DE DECHETS CONTENANT DES CONTAMINANTS METALLIQUES AU MOYEN D'UN REDUCTEUR		
(57) Abstract		
<p>A method for processing waste containing metal contaminants in the form of metals modified by carbon, oxygen, phosphorus or sulphur, wherein the powdered waste is mixed with an ionic reducing agent (not aluminium nitride) in an inert liquid medium, the mixture is melted to give a first liquid phase and a second metal phase, and the two phases are separated and solidified to enable disposal or temporary storage of the first phase and recycling of the second phase. The method is useful for inerting or reclaiming waste containing metal contaminants.</p>		
(57) Abrégé		
<p>L'invention concerne un procédé de traitement de déchets contenant des contaminant métalliques, sous forme de métaux modifiés par du carbone, de l'oxygène, du phosphore ou du soufre. Ce procédé consiste à: mélanger lesdits déchets à l'état pulvérulent avec un réducteur ionique en milieu liquide inerte, le réducteur étant autre que du nitruire d'aluminium; porter à fusion le mélange jusqu'à obtention d'une première phase liquide et d'une seconde phase métallique, et séparer et solidifier les deux phases en vue de la mise en décharge ou du stockage temporaire de la première et du recyclage de la seconde. Il est utilisé pour l'inertage ou la valorisation des déchets contenant des contaminants métalliques.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

" Procédé de traitement de déchets contenant des contaminants métalliques au moyen d'un réducteur"

L'invention a pour objet un procédé de traitement de déchets contenant des contaminants métalliques. Elle
5 vise également des applications de ce procédé, notamment dans l'industrie sidérurgique, automobile ou dans le domaine de la récupération des ordures ménagères.

Les contaminants métalliques dont il est question dans le cadre de la présente invention sont notamment les
10 métaux modifiés par du carbone, de l'oxygène, du phosphore ou du soufre, en vue de leur inertage et de leur récupération pour leur valorisation.

On connaît déjà des procédés destinés à traiter les déchets contenant des contaminants métalliques.

15 A titre d'exemple, on peut citer les procédés de traitements pyrométallurgiques basés sur une réduction des contaminants métalliques par le carbone à haute température, tels que les procédés IMS - Tetronics ou Waelz.

20 Cependant, ces procédés ne donnent pas entière satisfaction dans la mesure où ils sont essentiellement coûteux, difficiles à mettre en oeuvre et ne permettent pas toujours de récupérer tous les métaux valorisables.

Il existe donc un besoin de fournir un procédé de
25 traitement de tels déchets qui soit plus économique, plus simple à exploiter et plus rentable que ceux qui existent déjà, ce procédé garantissant en outre de manière sûre l'inertage des contaminants métalliques.

L'invention a pour but de fournir un procédé de
30 traitement de déchets contenant des contaminants métalliques, qui cumule les avantages précités et par lequel il est possible en outre de récupérer la plupart des métaux valorisables.

On y parvient, selon l'invention, en réalisant les
35 opérations suivantes :

- . le mélange desdits déchets à l'état pulvérulent avec un réducteur ionique en milieu liquide inerte, en

particulier du verre fondu, le réducteur étant moins électronégatif que l'oxygène et, le cas échéant, un complément de charge minérale de vitrification à base de silice (SiO_2) et/ou d'alumine (Al_2O_3),

- 5 . la fusion du mélange jusqu'à obtention d'une première phase liquide et d'une seconde phase métallique, et
 . la séparation et solidification des deux phases en vue de la mise en décharge ou du stockage temporaire de la première et du recyclage de la seconde.

10 Selon l'invention, on exclut la mise en oeuvre de nitrure d'aluminium comme réducteur.

De préférence, on mélange les déchets à l'état pulvérulent avec un réducteur présentant un pourcentage de caractère ionique compris entre 20 et 50 %.

15 Selon l'invention, le pourcentage de caractère ionique du réducteur est calculé selon la méthode de Pauling. En effet, Pauling a proposé une évaluation du pourcentage du caractère ionique dans les composés à partir de la différence d'électronégativité entre les
20 éléments. Ainsi, par exemple dans le cas du nitrure de bore BN, la différence d'électronégativité entre l'azote et le bore est :

$$\Delta = \chi_N - \chi_B$$

où χ_N et χ_B sont respectivement les électronégativités
25 de l'azote et du bore.

Dans le présent cas de BN,

$$\Delta = 3,04 - 2,04$$

$$\Delta = 1.$$

Il en résulte un pourcentage de caractère ionique
30 de 22 %, et par voie de conséquence un pourcentage de caractère covalent de 78 %.

Le tableau I ci-dessous donne la différence d'électronégativité de différents composés et le pourcentage de caractère ionique :

5

Tableau I

	Famille de réducteur	Formule chimique du réducteur	Δ	Pourcentage de caractère ionique
10	Hydrures salins	Li H Ca H ₂ LiAlH ₄	1,22 1,20 0,90	31 30 19
15	Carbures salins	Al ₄ C ₃ Ca C ₂	0,94 1,55	20 45
	Sulfures salins	Na ₂ S Ca S Fe S Zn S	1,65 1,58 0,75 0,93	49 46 14 20
20	Nitrures salins	Li ₃ N Ca ₃ N ₂ Mg ₃ N ₂ Be ₃ N ₂ LaN Si ₃ N ₄ BN	2,06 2,04 1,73 1,47 1,94 1,14 1,00	65 65 52 42 61 28 22

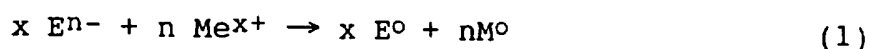
25

On rappelle dans le tableau II ci-après les électronégativités χ de divers éléments.

Tableau II

5	Eléments	X
	Hydrogène	2,20
	Soufre	2,58
10	Carbone	2,55
	Azote	3,04
	Oxygène	3,44

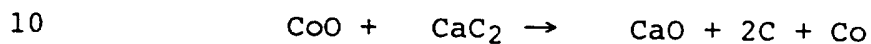
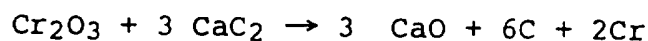
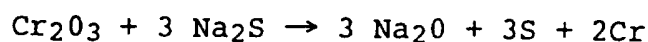
15 Le procédé conforme à l'invention fait apparaître le métal ou la phase métallique par réaction en phase liquide entre des cations métalliques présents dans les déchets et les ions réducteurs. Les cations métalliques sont représentés ci-après par Me^{x+} , x étant compris entre 1 et 8. Les ions réducteurs sont, quant à eux, symbolisés par En^{-} , n étant compris entre 1 et 4. Le schéma réactionnel est le suivant :



25

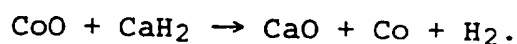
Pour que cette réaction se produise, il est nécessaire que le réducteur En^{-} présente un pourcentage de caractère ionique suffisamment élevé. Toutefois, il est bon que ce pourcentage ne dépasse tout de même pas une certaine valeur. En effet, à partir d'un certain seuil, la réaction conduit à la formation de composés très sensibles à l'humidité de l'air. Il s'agit donc de composés difficiles à manipuler puisqu'ils se décomposent rapidement en donnant naissance à des corps parfois explosifs et pour le moins dangereux. La réaction ayant

lieu lors du procédé selon l'invention est illustrée ci-après pour différents types d'oxydes métalliques et de réducteurs. Lorsqu'on choisit des sulfures ou des carbures comme réducteurs, ceux-ci donnent lieu à la formation de soufre ou de carbone :



Le soufre ou le carbone formé par cette réaction migre essentiellement vers l'intérieur de la phase vitreuse. Toutefois, il est également vraisemblable qu'une faible proportion de soufre ou de carbone migre dans la phase métallique. En d'autres termes, le procédé selon l'invention peut conduire à l'introduction de soufre ou de carbone dans le réseau métallique.

Lorsque l'on choisit, en tant que réducteur, un composé de type hydrure, on obtient par exemple la réaction suivante :

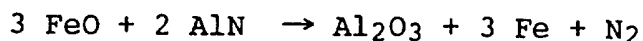


On observe que cette réaction conduit à un dégagement d'hydrogène. A l'évidence, un tel dégagement gazeux est indésirable, compte-tenu du nombre important de précautions à prendre pour la manipulation de ce gaz.

Lorsque l'on choisit, en tant que réducteur, un composé de type nitrure, la réaction entre ce nitrure et l'oxyde métallique conduit, entre autres, à la formation d'azote. Lors de la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, l'azote apparaît sous forme de bulles dans le mélange en fusion. Naturellement, de telle bulles ont pour

effet, sinon d'empêcher, au moins de ralentir la vitesse d'agglomération des particules de la phase métallique.

On notera que l'utilisation de nitrure d'aluminium comme réducteur conduit, par exemple avec l'oxyde de fer,
5 à la réaction



En réalité, la réaction du nitrure d'aluminium avec un contaminant métallique engendre généralement la formation d'alumine Al_2O_3 . Ce composé présente
10 l'inconvénient de réagir avec certains oxydes métalliques pour former des aluminates très stables. Dans la plupart des cas, ces aluminates retiennent les métaux concernés et empêchent de ce fait leur récupération. Ainsi, par exemple, l'oxyde de zinc (ZrO) réagit in situ avec Al_2O_3 ,
15 pour conduire à la phase spinelle ZnAl_2O_4 , qui subsiste dans la phase vitrocéramique.

A ce propos, on remarque d'ailleurs que la mise en oeuvre de composés réducteur comprenant de l'aluminium, notamment de AlN ou de Al_4C_3 , pourra avantageusement être
20 évitée lorsque les déchets contiennent du zinc. En effet, ces réducteurs conduisent justement aussi, de manière générale, avec ces déchets à la formation de la phase spinelle ZnAl_2O_4 à l'intérieur même de la phase vitrocéramique.

25 La notation utilisée ci-dessus pour les réactions chimiques présente l'avantage de faciliter la détermination de l'énergie libre de la réaction ΔG . En effet, on se réfère aux grandeurs thermodynamiques déjà calculées pour des composés définis.

30 La variation d'énergie libre standard ΔG_0 des réactions du type précédent est négative dans une large plage de température pour de nombreux métaux tels que V,

Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Ag. La théorie prévoit donc l'apparition du métal par réaction d'un réducteur de type carbure ou autre et d'oxyde métallique dans une plage de température.

5 Par ailleurs, le calcul de la variation d'énergie libre standard ΔG_0 de la réaction en fonction de la température a montré que les valeurs de ΔG_0 sont toujours négatives dans une large gamme de températures comprises entre 1000 et 2000 K. Les valeurs de ΔG_0 pour ces deux
10 températures sont respectivement voisines de -50 et de -100 kcal.mole⁻¹. Les valeurs utilisées pour ces déterminations sont indiquées par exemple par Elliot et Gleiser (Thermochemistry for Steelmaking-Massachussetts Institute of Technology - Addison Wesley publishing-London
15 1960). Les principales sources de ces tables sont le National Bureau of Standards et l'US Bureau of Mines.

Selon un mode de mise en oeuvre préférentiel du procédé selon l'invention, on mélange les déchets à l'état pulvérulent avec un réducteur choisi dans le groupe
20 comprenant les nitrures, les sulfures, les hydrures et les carbures, les carbures étant préférés.

La mise en oeuvre d'un carbure, en tant que réducteur, présente l'intérêt de donner lieu à la formation de carbone graphitique, c'est-à-dire d'un
25 composé solide, thermodynamiquement stable, qui sera présent essentiellement dans la phase vitreuse, et facile à manipuler.

En revanche, la mise en oeuvre de nitrures, de sulfures ou d'hydrures conduit à des dégagements gazeux, d'azote, de soufre ou d'hydrogène. De tels composés gazeux
30 sont naturellement plus délicats à manipuler que des composés solides de type carbone graphitique.

Plus préférentiellement, on met en oeuvre, en tant que nitrure, un nitrure choisi dans le groupe comprenant

le nitrure de calcium, le nitrure de magnésium, le nitrure de béryllium, les nitrures de lanthanides, le nitrure de silicium et le nitrure de bore. On peut mettre en oeuvre, avantageusement en tant que sulfure, un sulfure choisi
5 dans le groupe comprenant le sulfure de sodium, le sulfure de fer, le sulfure de calcium et le sulfure de zinc. On peut également mettre en oeuvre, avantageusement en tant qu'hydrure, un hydrure choisi dans le groupe comprenant l'hydrure de lithium, l'hydrure de calcium ou l'hydrure
10 double de lithium et d'aluminium. De même, on peut mettre en oeuvre, avantageusement en tant que carbure, un carbure choisi dans le groupe comprenant le carbure d'aluminium et le carbure de calcium, le carbure de calcium étant préféré.

15 Si le carbure de calcium est particulièrement préféré pour réaliser le procédé conforme à l'invention, c'est parce qu'il présente intrinsèquement un certain nombre de propriétés physico-chimiques susceptibles d'être exploitées dans le cadre de ce procédé.

20 Tout d'abord, il possède un pourcentage de caractère ionique égal à 45 %. Cette valeur est pratiquement idéale pour l'obtention d'un rendement de réaction optimal.

25 Ensuite, les produits formés lors de la réaction de réduction des oxydes métalliques sont essentiellement de l'oxyde de calcium et du carbone. L'oxyde de calcium présente l'avantage d'être présent dans la phase liquide, ce qui en augmente la qualité.

30 Le carbone, quant à lui, est également majoritairement présent dans la phase liquide. De ce fait, après l'étape de refroidissement conforme au procédé, on aboutit à la réalisation d'une vitrocéramique de couleur noire et d'aspect brillant. Une telle vitrocéramique peut présenter un intérêt potentiel d'un point de vue
35 industriel.

Enfin, la mise en oeuvre de carbure de calcium conduit uniquement à des composés liquides ou solides. Là encore, ces composés sont plus faciles à manipuler que des composés gazeux.

- 5 On donne ci-après la réaction d'oxydo-réduction d'ions métalliques par des ions carbures :



- 10 Le procédé selon l'invention peut donner lieu, soit à l'obtention d'un substrat vitreux à la surface duquel migre une couche métallique Me, ou à l'obtention d'un véritable matériau biphasé comportant une phase métallique et une phase amorphe. Dans l'éventualité où les déchets comportent plusieurs métaux, ils peuvent donner
15 lieu, selon la valeur de l'énergie libre relative à chacun des métaux, à la formation d'une ou plusieurs phases métalliques plus ou moins complexes.

- 20 Par ailleurs, il est possible que toutes ces phases métalliques soient produites à la surface de la substance vitreuse. Il est également envisageable qu'elles soient toutes contenues ou bien piégées dans le réseau vitreux. Au bout d'un certain temps, en raison des différences de densité entre la phase métallique et la phase vitreuse, on observera généralement l'apparition de
25 la phase métallique au fond du réacteur. Ces phases seront séparées par des moyens connus de l'homme du métier, tels qu'une flottation, une centrifugation ou tout autre procédé approprié.

- 30 Selon un mode de mise en oeuvre préférentiel du procédé selon l'invention, le réducteur est ajouté audit mélange en excès stoechiométrique par rapport aux contaminants métalliques. D'une part, on augmente ainsi la probabilité de réduire l'ensemble des oxydes métalliques mis en jeu. D'autre part, on facilite de cette manière la
35 formation de la deuxième phase.

Selon le procédé conforme à l'invention, il n'est pas forcément utile d'apporter une charge minérale de vitrification. En effet, si les déchets comportent eux-mêmes suffisamment de SiO_2 et de Al_2O_3 , la mise en oeuvre
5 d'une telle charge est absolument superflue.

De préférence, la fusion dudit mélange est obtenue en portant ledit mélange à une température de l'ordre de 1200 à 1600°C. Ce chauffage est maintenu pendant une durée de l'ordre de 15 minutes. Cette température est accessible
10 avec la plupart des fours disponibles dans l'industrie. Il n'est donc pas nécessaire, pour la mise en oeuvre de ce procédé, de faire appel à des moyens particuliers.

Cela étant, on peut aussi faire appel à un mode de chauffage localisé. En général, ces modes sont plus
15 complexes à mettre en oeuvre. Par exemple on chauffe à l'aide d'un LASER ou d'un canon à électrons le mélange de déchets et de réducteur.

Plus préférentiellement, le mélange pulvérulent des déchets est mis en oeuvre avec une granulométrie
20 comprise entre 0,5 et 200 μm .

De cette manière, la surface de contact entre les déchets et la charge minérale est optimale et le rendement de la réaction est optimisé.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé
25 sous atmosphère exempte d'oxygène et d'eau, afin d'éviter toute réaction parasite d'oxydation. Cette atmosphère neutre peut être par exemple constituée par un gaz inerte, tel que l'argon, ou encore par de l'azote.

Par ailleurs, toujours en vue d'éviter des
30 phénomènes parasites résultant de réactions d'oxydation, on peut déposer le mélange de produits réactionnels dans une nacelle en molybdène. Le chauffage des produits réactionnels peut bien évidemment être effectué par tout moyen approprié, par exemple dans un four à haute
35 fréquence.

Avantageusement, la seconde phase métallique est récupérée par flottation, sous la forme d'un alliage, notamment à base de chrome et de nickel.

De préférence, le complément de charge minérale de vitrification à base de silice et d'alumine est constitué par un autre déchet tel qu'un mâchefer d'incinération d'ordures ménagères ou d'autres déchets verriers tels que les calcins verriers rebutés.

On peut également utiliser une combinaison de ces déchets. Par exemple, on peut mettre en oeuvre une combinaison à base de Résidus des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères (REFIOM) comportant du calcium et des cendres de centrales thermiques. On mélange ces déchets avec un alliage à base de SiO_2 et de Al_2O_3 .

On peut encore utiliser avantageusement ce procédé dans le but de traiter des poussières comportant des éléments de transition.

Le procédé conforme à l'invention peut être utilisé préférentiellement pour le traitement de déchets sidérurgiques tels que des poussières de centrales électriques ou thermiques. Il peut aussi être utilisé plus préférentiellement pour le traitement des catalyseurs de pot d'échappement de véhicules automobiles ou autres catalyseurs à base de métaux comme : V, Cr, Co, Ni, Cu, Ag, Mo, W à l'état d'oxydes ou de sulfures sur des supports tels que SiO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2 .

On peut également traiter des oxydes ou sulfures métalliques de type $\text{M}_1\text{M}_2\text{PONH}$, dans lesquels M_1 et M_2 sont des métaux, tels que notamment Cr, Zr, Al, Ga. On peut encore utiliser ce procédé pour séparer par exemple le vanadium, dans AlVONH . En somme, le procédé conforme à l'invention peut être utilisé soit avec le seul objectif d'un traitement des déchets, soit encore avec le double objectif de traiter les déchets et de valoriser des substances métalliques.

Le procédé selon l'invention peut avantageusement servir pour le traitement des tubes cathodiques en vue de leur inertage, par séparation d'une phase métallique à base de plomb et d'une phase vitreuse.

5 Il peut encore être mis en oeuvre de façon avantageuse pour le traitement de Résidus des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères (REFIOM) en vue de leur inertage.

10 L'invention pourra être mieux comprise à l'aide de l'exemple non limitatif qui suit et qui constitue un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention.

Exemple

15 A titre d'illustration, on peut mettre en oeuvre le procédé conforme à l'invention pour traiter des déchets provenant de l'industrie sidérurgique. Ces déchets qui sont des poussières d'aciérie, comprennent des oxydes de métaux contaminants ainsi que des oxydes entrant normalement dans la composition d'un verre.

20 La composition relative en poids des poussières est indiquée ci-après :

i) oxydes de métaux contaminants

	Cr ₂ O ₃	15 à 20%
	FeO	30 à 55%
25	NiO	1 à 5%
	MnO	3 à 5%
	ZnO	5 à 10%
	PbO	0,5 à 2%

30 ii) le reste de la composition étant constitué par des oxydes entrant normalement dans la composition d'un verre, notamment les oxydes de sodium, de potassium, de calcium, de magnésium, de silicium et d'aluminium, correspondant à une teneur globale comprise entre 10 et 30 %.

35

Pour traiter ces déchets, on réalise un mélange dont la composition massique est la suivante :

- i) 15 à 30% des poussières de fumée d'aciérie de composition indiquée précédemment,
- 5 ii) 45 à 70% de silicate de calcium,
- iii) 5 à 25% de SiO_2 ,
- iv) 10 à 20% de réducteur, en particulier CaC_2 .

Ce mélange peut être porté à fusion à une température comprise entre 1200 et 1600°C pendant 10 minutes à 1 heure. On obtient ainsi un solide, dont l'examen au microscope à balayage révèle qu'il est constitué par deux phases distinctes, à savoir une première phase apparemment vitreuse et une deuxième phase métallique. Ces deux phases sont séparées l'une de 15 l'autre, la phase métallique se retrouvant au fond du réacteur.

On a mis en oeuvre le procédé selon l'invention en réalisant le mélange de composition massique approximative indiquée ci-après :

- 20 i) 20% de poussières d'aciérie de composition indiquée précédemment,
- ii) 55% de CaSiO_3 ,
- iii) 10% de SiO_2 et
- iv) 15% de CaC_2 .

25 On a chauffé le mélange à 1550°C pendant 15 à 30 minutes jusqu'à apparition des phases attendues.

Par conséquent, le procédé selon l'invention donne lieu à la transformation des éléments métalliques sous forme d'oxydes, en éléments métalliques.

30 On peut donc en tirer profit non seulement en vue d'un simple traitement de déchets, mais aussi pour récupérer ou recycler des métaux.

De plus, la mise en oeuvre de réducteurs de type nitrure donne lieu à la formation d'un verre azoté. Celui-

ci présente l'avantage d'avoir une très faible tendance à la lixiviation. Ainsi, les traces de contaminants qui ne sont pas passés dans la phase métallique séparée du verre resteront piégées dans la masse du verre azoté. On obtient
5 ainsi un excellent inertage, ce qui constitue l'un des objectifs majeurs de la présente invention.

On peut envisager de réaliser un premier traitement avec un réducteur ionique précité, en particulier un réducteur autre qu'un nitrure, pour obtenir
10 un verre comprenant des traces de contaminants. On peut réaliser ensuite, un deuxième traitement additionnel avec un nitrure.

Le procédé selon l'invention a également été mis en oeuvre sur des verres provenant de tubes cathodiques à
15 base de plomb. Il s'agit d'un verre CORNING type 0138 de composition relative en poids :

	SiO ₂	54%
	Al ₂ O ₃	2%
	Na ₂ O	6%
20	K ₂ O	8%
	CaO	3,5%
	MgO	2,5%
	PbO	23%
	TiO ₂	1-2%
25	Sb ₂ O ₃	0,1%

On a mis en oeuvre, avec ce verre CORNING, le procédé conforme à l'invention. Pour cela, on a réalisé un mélange comprenant approximativement en poids :

- 30 i) 90% de verre CORNING et
ii) 10% de CaC₂

On a chauffé le mélange à 1300°C pendant 10 à 30 minutes, jusqu'à apparition, là encore, des phases prévues selon l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de déchets contenant des contaminants métalliques, sous forme de métaux modifiés par du carbone, de l'oxygène, du phosphore ou du soufre, en vue de leur inertage et de leur récupération pour leur valorisation, caractérisé par le fait qu'il implique les opérations suivantes :
- . mélange lesdits déchets à l'état pulvérulent avec un réducteur ionique en milieu liquide inerte, en particulier du verre fondu, le réducteur étant moins électro-négatif que l'oxygène et, le cas échéant, un complément de charge minérale de vitrification à base de silice (SiO_2) et/ou d'alumine (Al_2O_3),
 - . fusion du mélange jusqu'à obtention d'une première phase liquide et d'une seconde phase métallique,
 - . séparation et solidification des deux phases en vue de la mise en décharge ou du stockage temporaire de la première et du recyclage de la seconde,
- le nitrure d'aluminium étant exclu en tant que réducteur ionique lors de l'opération de mélange.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que lors de l'opération de mélange, on mélange les déchets à l'état pulvérulent avec un réducteur présentant un pourcentage de caractère ionique compris entre 20 et 50 %.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que, lors de l'opération de mélange, on utilise un réducteur choisi dans le groupe comprenant les nitrures, les sulfures, les hydrures et les carbures, les carbures étant préférés.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'on utilise un nitrure choisi dans le groupe comprenant le nitrure de calcium, le nitrure de magnésium, le nitrure de béryllium, les nitrures de

lanthanides, le nitrure de silicium, le nitrure de bore ou un sulfure choisi dans le groupe comprenant le sulfure de sodium, le sulfure de fer, le sulfure de calcium et le sulfure de zinc ou un hydrure choisi dans le groupe
5 comprenant l'hydrure de lithium, l'hydrure de calcium ou l'hydrure double de lithium et d'aluminium ou un carbure choisi dans le groupe comprenant le carbure d'aluminium et le carbure de calcium, le carbure de calcium étant préféré.

10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le réducteur est ajouté audit mélange en excès stoechiométrique par rapport aux contaminants métalliques.

15 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la fusion dudit mélange est obtenue en portant ledit mélange à une température de l'ordre de 1200 à 1600°C.

20 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le mélange pulvérulent des déchets est mis en oeuvre avec une granulométrie comprise entre 0,5 et 200 µm.

25 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la seconde phase métallique est récupérée par flottation, sous la forme d'un alliage, notamment à base de chrome et de nickel.

30 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le complément de charge minérale de vitrification à base de silice et d'alumine est constitué par un autre déchet tel qu'un mâchefer d'incinération d'ordures ménagères ou d'autres déchets verriers tel les calcins verriers rebutés.

35 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que

ledit mélange, soumis à la fusion, est obtenu à partir de la composition massique suivante :

- i) 15 à 30% d'une poussière de fumée d'aciérie
- ii) 45 à 70% de silicate de calcium
- 5 iii) 5 à 25% de SiO_2
- iv) 10 à 20% de réducteur, en particulier de CaC_2 .

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que la poussière de fumée d'aciérie répond à la composition relative en poids suivante :

- 10 i) oxydes de métaux contaminants

	Cr_2O_3	15 à 20%
	FeO	30 à 55%
	NiO	1 à 5%
	MnO	3 à 5%
15	ZnO	5 à 10%
	PbO	0,5 à 2%

- ii) le reste de la composition étant constitué par des oxydes entrant normalement dans la composition d'un verre, notamment les oxydes de sodium, de potassium, de calcium, de magnésium, de silicium et d'aluminium, correspondant à une teneur globale comprise entre 10 et 30 %.
- 20

12. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes au traitement de déchets sidérurgiques tels que des poussières de centrales électriques ou thermiques.

25

13. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 11 au traitement des catalyseurs de pot d'échappement de véhicules automobiles ou autres catalyseurs à base de métaux comme : V, Cr, Co, Ni, Cu, Ag, Mo, W à l'état d'oxydes ou de sulfures sur des supports tels que SiO_2 , Al_2O_3 , et ZrO_2 .

30

14. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 11 au traitement des tubes cathodiques en vue de leur inertage, par séparation d'une phase

35

métallique à base de plomb et d'une phase vitreuse.

15. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 11 au traitement de Résidus des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères (REFIOM) en vue de leur
5 inertage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC/FR 96/01662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A62D3/00 C22B7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A62D C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 395 367 A (ROHRMANN CHARLES A ET AL) 26 July 1983 see the whole document ---	1-15
X	EP 0 551 056 A (SULZER AG) 14 July 1993 see claims ---	1-3,5-15
X	DE 41 24 101 A (KOECHER PETER DR ; FAULSTICH MARTIN DIPL ING (DE); KLEY GERD DR (DE) 21 January 1993 see example 1 ---	1,2,5-15
A	WO 93 22001 A (MOLTEN METAL TECHNOLOGY INC ; NAGEL CHRISTOPHER J (US); BACH ROBERT) 11 November 1993 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 February 1997

Date of mailing of the international search report

13-03-1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dalkafouki, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01662

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4395367 A	26-07-83	NONE	
EP 0551056 A	14-07-93	NONE	
DE 4124101 A	21-01-93	NONE	
WO 9322001 A	11-11-93	US 5324341 A	28-06-94
		AT 139904 T	15-07-96
		AU 673527 B	14-11-96
		AU 4113493 A	29-11-93
		CA 2135082 A	11-11-93
		DE 69303482 D	08-08-96
		DE 69303482 T	31-10-96
		EP 0639091 A	22-02-95
		ES 2089821 T	01-10-96
		JP 7507229 T	10-08-95
		US 5358549 A	25-10-94
		US 5322547 A	21-06-94
		ZA 9303002 A	05-11-93

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 96/01662

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A62D3/00 C22B7/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A62D C22B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 395 367 A (ROHRMANN CHARLES A ET AL) 26 Juillet 1983 voir le document en entier ---	1-15
X	EP 0 551 056 A (SULZER AG) 14 Juillet 1993 voir revendications ---	1-3,5-15
X	DE 41 24 101 A (KOECHER PETER DR ; FAULSTICH MARTIN DIPL ING (DE); KLEY GERD DR (DE) 21 Janvier 1993 voir exemple 1 ---	1,2,5-15
A	WO 93 22001 A (MOLTEN METAL TECHNOLOGY INC ; NAGEL CHRISTOPHER J (US); BACH ROBERT) 11 Novembre 1993 -----	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 Février 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13-03-1997

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Dalkafouki, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à : nombres de familles de brevets

Demande Internationale No

PLI/FR 96/01662

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4395367 A	26-07-83	AUCUN	
EP 0551056 A	14-07-93	AUCUN	
DE 4124101 A	21-01-93	AUCUN	
WO 9322001 A	11-11-93	US 5324341 A	28-06-94
		AT 139904 T	15-07-96
		AU 673527 B	14-11-96
		AU 4113493 A	29-11-93
		CA 2135082 A	11-11-93
		DE 69303482 D	08-08-96
		DE 69303482 T	31-10-96
		EP 0639091 A	22-02-95
		ES 2089821 T	01-10-96
		JP 7507229 T	10-08-95
		US 5358549 A	25-10-94
		US 5322547 A	21-06-94
		ZA 9303002 A	05-11-93