



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 887 088 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
01.10.2003 Bulletin 2003/40

(51) Int Cl.7: **A62D 3/00**

(21) Numéro de dépôt: **98202155.2**

(22) Date de dépôt: **25.06.1998**

(54) **Procédé et installation de traitement de masses absorbantes contenant de l'amiante dans les bouteilles de gaz**

Verfahren und Anlage zur Behandlung von Asbestos enthaltenden absorbierenden Massen in Gasflaschen

Process and installation for the treatment of asbestos-containing absorbing mass in gas bottles

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(72) Inventeur: **Debailleul, Gérard**
1703 Schepdaal (BE)

(30) Priorité: **27.06.1997 BE 9700553**
08.04.1998 BE 9800270

(74) Mandataire: **Claeys, Pierre et al**
Gevers & Vander Haeghen,
Intellectual Property House,
Brussels Airport Business Park
Holidaystraat 5
1831 Diegem (BE)

(43) Date de publication de la demande:
30.12.1998 Bulletin 1998/53

(73) Titulaire: **Debailleul, Gérard**
1703 Schepdaal (BE)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 559 051 **WO-A-94/08661**
WO-A-97/00099 **FR-A- 1 191 237**

EP 0 887 088 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention est relative à un procédé de destruction de fibres d'amiante contenues dans des masses absorbantes présentes à l'intérieur de bouteilles de gaz acétylène.

[0002] Les bouteilles de gaz acétylène réformées sont actuellement stockées en grand nombre dans les parcs des sociétés gazières, sans solution fiable et surtout écologique de recyclage. En effet, les gaziers souhaitent remplacer les masses absorbantes contenant de l'amiante contenues dans ces bouteilles par d'autres masses ne contenant plus d'amiante. Ce souhait n'est actuellement pas réalisable, les seules méthodes connues à ce jour conduisant à détruire les bouteilles ce qui est une charge financière qui fait barrage à ce souhait.

[0003] Il y a actuellement deux méthodes de traitement des masses absorbantes contenant de l'amiante, contenues en quantités réduites dans les bouteilles de gaz.

[0004] La méthode la plus répandue consiste à couper l'extrémité des bouteilles, d'en extraire la masse absorbante dans une zone confinée, d'emballer ladite masse dans des sacs réglementaires et de stocker les sacs dans des décharges appropriées. Le métal est dirigé vers la sidérurgie après un important rinçage pour enlever les particules adhérant au métal. L'eau de rinçage contenant de l'amiante est évacuée dans le circuit public.

[0005] L'autre méthode consiste à introduire les bouteilles dans des fours dont la température est supérieure à 1500°C. La fusion du métal et des fibres d'amiante est obtenue, il en sort un substrat de métal et de silice considéré inerte; cette méthode est efficace, mais d'un coût très élevé.

[0006] Ces deux méthodes sont onéreuses et ne sont pas sécurisantes au niveau des manipulations, l'amiante pouvant se répandre dans l'atmosphère pendant le transport, le stockage ou les manipulations.

[0007] Il faut savoir que ces masses absorbantes sont légères, la matière de base étant de la famille des silicates de calcium (xonotlite). Hors de la protection de la bouteille en acier, elles sont friables et à considérer comme les panneaux en plâtre contenant de l'amiante, qui sont classés sous la rubrique de déchets dangereux, identiques au flocage d'amiante.

[0008] Dans les deux méthodes prédécrites, la bouteille est détruite. Quant au déchet à base d'amiante, soit il est stocké et n'est pas détruit, en apportant une pollution dans le réseau d'évacuation des eaux usées, soit il est détruit, mais à grands frais et sans valorisation.

[0009] On connaît un procédé dans lequel on introduit par l'ouverture des bouteilles un acide inorganique contenant du fluor ou un sel d'un tel acide pour décomposer les masses absorbantes (v. EP-A-0559051).

[0010] La présente invention a pour but d'éviter ces inconvénients et en particulier de sortir les masses absorbantes contenant de l'amiante hors des bouteilles

métalliques, de préférence par leurs orifices d'origine, c'est-à-dire sans détruire lesdites bouteilles, ni empêcher leur réemploi. Avantageusement, à aucun moment, les masses absorbantes contenant de l'amiante ne seront en contact avec l'atmosphère.

[0011] Pour résoudre ces problèmes, on prévoit suivant l'invention un procédé de traitement des bouteilles de gaz usagées, en particulier de gaz acétylène, qui présentent une ouverture d'origine et dans lesquelles se trouvent des masses absorbantes contenant de l'amiante, comprenant

un dégazage préalable de la bouteille par l'intermédiaire de ladite ouverture, avec formation d'une dépression dans la bouteille,

une formation d'une solution basique concentrée présentant une température supérieure à 180°C et une pression de vapeur de 2,5 à 7 bars,

une introduction de cette solution à l'intérieur de chaque bouteille sous dépression, par ladite ouverture,

une première attaque, par la solution basique, des masses absorbantes contenant de l'amiante à l'intérieur de la bouteille fermée, jusqu'à l'obtention d'une boue fluide de masses absorbantes dans laquelle se trouvent des fibres d'amiante en suspension,

une évacuation de cette boue fluide par ladite ouverture d'origine, et son transfert d'une manière étanche vers un réacteur de traitement,

un traitement de la boue fluide évacuée dans ledit réacteur de traitement pour éliminer l'amiante, et

un recyclage des bouteilles de gaz vers une réutilisation.

[0012] Ce procédé permet de manière avantageuse d'attaquer les masses absorbantes l'intérieur des bouteilles et de les fluidifier in situ. Cela permet leur extraction sans toucher à l'intégrité physique des bouteilles et sans mettre en danger l'environnement par dégagement de poussières contenant de l'amiante. Cette boue fluide peut alors être conduite, de manière étanche vis-à-vis du milieu extérieur, dans un appareillage connu du type de celui décrit dans la demande de brevet internationale WO-A-97/00099. Dans cet appareillage, les fibres d'amiante et fibres minérales encore en suspension dans les boues liquides et déjà une première fois attaquées dans les bouteilles mêmes sont à nouveau attaquées et complètement détruites par une solution basique concentrée.

[0013] L'installation placée sur deux plateaux, par exemple d'une dimension maritime de 20 pieds, permet le traitement mobile in situ sur la zone de stockage des gaziers sans dispositifs particuliers.

[0014] Tous les produits issus de ce traitement sont dépourvus de toutes fibres d'amiante et autres fibres minérales, le personnel ne devant pas être équipé d'une protection respiratoire. Toutes les étapes de traitement peuvent être effectuées dans un circuit fermé particulièrement efficace et sécurisant. Aucune fibre ne peut s'échapper dans l'atmosphère, toutes les matières pouvant être réemployées et/ou valorisées.

[0015] En cas d'incident, de panne du matériel, les fibres ne pourraient pas se libérer étant donné que la première opération destructive de l'amiante se passe dans la bouteille elle-même, et que, à la sortie de la matière hors de la bouteille, l'amiante se trouve dans une boue de silicate qui ne permet pas aux fibres de se libérer dans l'atmosphère. De plus, l'agression sur les fibres est telle qu'elles ne pourraient plus provoquer une pathologie en cas d'introduction improbable dans un circuit respiratoire.

[0016] Suivant un mode de réalisation de l'invention, le procédé comprend, préalablement à ladite introduction de solution basique, un dégazage de la bouteille par mise en communication de celle-ci avec une source de dépression, par l'intermédiaire de l'ouverture.

[0017] Suivant un mode de réalisation avantageux de l'invention, le procédé comprend, après le traitement de la boue fluide, une séparation de celle-ci en une phase liquide recyclable dans la solution basique et en une phase solide valorisable. La phase liquide est ainsi recyclée au maximum, ce qui réduit notablement toute pollution de l'environnement et diminue le coût en matière basique fraîche nécessaire à la réalisation de la solution d'attaque. La phase solide, totalement dépourvue de fibres d'amiante ou de fibres minérales, peut par exemple être recyclée dans des compositions silico-calcaires, utilisables dans la construction, ou sous la forme d'un adjuvant à de l'argile destinée à la fabrication de produits céramiques.

[0018] D'autres modes de réalisation de l'invention sont indiqués dans les revendications.

[0019] D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre non limitatif et avec référence à la figure unique annexée.

[0020] La figure unique représente de manière schématique une installation pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention.

[0021] Dans cette installation, on prévoit une cuve de préparation de solution basique 1, susceptible d'être chauffée par un élément chauffant 2 à une température de l'ordre de 160°C. Dans l'exemple illustré, pour former la solution basique on utilise un agent générateur d'ions OH⁻ en solution aqueuse, comme une base alcaline ou alcalino-terreuse, notamment du NaOH.

[0022] Des paillettes de NaOH sont par exemple stockées dans le silo 3 et alimentées d'une manière intermittente et connue en soi à la cuve de préparation 1. Celle-ci est aussi raccordée en 4 à une source d'eau.

[0023] Un conduit de sortie 5 met en communication le fond de la cuve de préparation 1 avec une cuve de chauffage 6. Lorsque la vanne 7 est fermée, la solution basique préparée est recyclée au haut de la cuve par une dérivation 8, à l'aide d'un mélangeur statique 9.

[0024] Dans la cuve de chauffage 6 on prévoit un élément chauffant 10. La solution basique y est chauffée par exemple à une température de l'ordre de 260°C sous une pression de vapeur d'environ 5 bars.

[0025] Une série de bouteilles de gaz 11 sont mainte-

nues, tête en bas, dans un gabarit désigné d'une manière générale par la référence 12. Ce gabarit comprend des logements 13, un par bouteille, dans lesquels les bouteilles sont retenues par une plaque amovible 14 présentant des perforations de diamètre plus petit que le corps des bouteilles et permettant un passage des têtes 18 des bouteilles à l'extérieur.

[0026] Chaque logement 13 peut être garni d'un échangeur de chaleur 15 pour maintenir la température à l'intérieur des bouteilles à un niveau suffisant notamment pour le dégazage. Le gabarit 12 peut être supporté sur un bâti non représenté par un axe 16, de manière à pouvoir osciller sur cet axe. Un moteur 17 commande ce mouvement d'oscillation d'une manière connue.

[0027] A la tête de chaque bouteille, est raccordé de manière étanche un tuyau souple 19 qui peut être détaché de la bouteille après nettoyage de celle-ci. Chaque tuyau souple 19 est raccordé à un embranchement à multiples voies obturables chacune par une vanne 20 à respectivement 23.

[0028] La cuve 6 est en communication avec les bouteilles par un conduit à solution d'attaque 24 muni d'un embranchement 25 vers chaque bouteille et raccordé à la vanne 21 de l'embranchement à voies multiples.

[0029] Cet embranchement à voies multiples est en outre raccordé à un conduit à gaz 26 par la vanne 22 et à un conduit à boue 27 par la vanne 23.

[0030] Le conduit à gaz 26 est raccordé à une pompe à vide 28, par exemple une pompe à anneaux d'eau, par l'intermédiaire d'un piège à froid 29. La sortie de la pompe 28 est raccordée à une cuve de récupération d'eau polluée au gaz 30, qui peut ensuite être évacuée par une pompe 31 vers un traitement des eaux usées, notamment un filtrage.

[0031] Les conduits à boue 27 sont chacun raccordés à une pompe à boue 32 qui par le conduit 48 mène les boues de masses absorbantes à un réacteur 33, par l'intermédiaire d'une vanne à trois voies 38 et d'un tuyau souple 37.

[0032] Le réacteur 33 est monté sur une plate-forme oscillante 34 supportée par un axe 35 autour de laquelle elle est capable de basculer. Le mouvement de basculement est engendré d'une manière connue sous l'action d'un système constitué d'un vérin hydraulique ou pneumatique et de bielles et désigné d'une manière générale par la référence 36.

[0033] Le réacteur est enveloppé au moins partiellement par une enceinte chauffante 39 et il est monté sur la plate-forme 34 de manière à pouvoir tourner autour de son axe longitudinal sous l'action d'un moteur d'entraînement 40.

[0034] Le réacteur est raccordé en 41 directement à un conduit d'alimentation provenant par exemple de la cuve de préparation (en 42).

[0035] La vanne à trois voies 38 donne accès également à un conduit de sortie 43 qui mène à un dispositif de séparation des phases liquide et solide. Dans l'exemple illustré, il s'agit d'un filtre-pressé 44. Les gâteaux so-

lides sont récupérés dans un bac de collecte 45 et le filtrat est recyclé par le conduit de recyclage 46 vers une cuve tampon 49, à son tour en communication avec la cuve de préparation 1, par un conduit de liaison 47.

[0036] L'installation suivant l'invention fonctionne de la manière suivante

[0037] Les bouteilles à gaz acétylène 11 sont installées, ouvertes, dans les logements 13 du gabarit 12 qui est ensuite fermé par la plaque 14. Un tuyau souple 19 est raccordé à l'ouverture d'origine de chaque bouteille et les vannes 20 et 22 de l'embranchement à voies multiples sont ouvertes, tandis que les vannes 21 et 23 sont fermées. La pompe 28 est mise en marche et on procède ainsi à une aspiration des résidus de gaz encore contenus dans les bouteilles dans un piège à froid 29. Une solution aqueuse d'acétone est récupérée dans la cuve 30 pour être ensuite menée à une utilisation ou traitement ultérieur, par la pompe 31.

[0038] Dans la cuve de préparation 1, une solution basique concentrée d'attaque est préparée. Elle est chauffée à une température de 160 à 240°C à une pression de 2 à 10 bars et elle présente une concentration molaire de NaOH de 12,5.

[0039] La solution de préparation est alimentée de manière discontinue à la cuve de chauffage 6 dans laquelle elle est amenée à une température supérieure à 180°C, avantageusement de l'ordre de 190 à 270°C, de préférence de 260°C. Dans cette cuve la solution d'attaque est maintenue de préférence sous une pression de vapeur de 2,5 à 7 bars, avantageusement de l'ordre de 5 bars.

[0040] Après fermeture de la vanne 22 et ouverture de la vanne 21, sous la pression de vapeur de la cuve 6 et l'appel de la dépression créée par le dégazage dans les bouteilles 11, la solution d'attaque pénètre dans les bouteilles. Les vannes 20 et 21 sont alors fermées et la solution d'attaque est laissée pendant environ 10 à 20 minutes dans les bouteilles qui sont soumises à un mouvement d'oscillation autour de l'axe 16. Pendant ce temps, les masses absorbantes sont totalement liquéfiées et les fibres d'amiante et les fibres minérales qu'elles contiennent subissent une première attaque.

[0041] Les vannes 20 et 23 sont alors ouvertes et les boues fluidifiées sont évacuées des bouteilles à l'aide des pompes à boue 32. Il est possible d'envisager une succession d'ouvertures et de fermetures alternées des vannes pour nettoyer une dernière fois l'intérieur des bouteilles par de la solution d'attaque sous pression.

[0042] Les boues sont alors dirigées vers le réacteur 33 qui est alimenté en solution basique de concentration 35 molaires. Cette solution peut être formée des solutions basiques ayant servi à l'attaque et au rinçage des bouteilles. Elle peut aussi partiellement provenir directement de la cuve de préparation 1.

[0043] Dans le réacteur, la solution basique d'attaque est sous une pression de 2 à 10 bars, avantageusement de 2,5 à 7 bars, et de préférence de 3 à 4 bars, et à une température supérieure à 180°C, avantageusement de

l'ordre de 190 à 270°C, de préférence de 240°C.

[0044] Les boues sont agitées dans le réacteur qui est amené en rotation par exemple à 24 tours/minute autour de son axe longitudinal. On peut prévoir à l'intérieur du réacteur des chaînes battantes pour obtenir un bon traitement. Après 30 minutes, les fibres sont fondues.

[0045] Le contenu du réacteur est alors amené au filtre-pressé 44 où a lieu la séparation phase solide-phase liquide.

[0046] Les liquides sont dirigés vers la cuve tampon 46 pour une remise à température et une introduction dans la cuve de préparation 1.

[0047] Les matières solides issues des gâteaux démontés du filtre-pressé sont dirigées vers des traitements de valorisation.

[0048] Les bouteilles vides, nettoyées, sont réutilisables. Celles présentant des défaillances sont dirigées vers une récupération en sidérurgie.

[0049] Quelques avantages du procédé suivant l'invention sont les suivants

- Le transport onéreux des bouteilles à traiter vers un centre de destruction est évité.
- Destruction totale et irréversible des fibres d'amiante et minérales.
- Aucun rejet dans l'atmosphère.
- Aucun rejet dans les décharges.
- Aucun rejet toxique dans les eaux usées.
- Métaux de récupération entièrement propres pour la sidérurgie.
- Aucune altération de la bouteille destinée au réemploi.
- Méthode simple et économique.
- Emploi d'autres déchets dans le recyclage valorisant.

[0050] Pour la valorisation des matières solides venant du traitement des masses absorbantes et devenues sans fibres d'amiante et sans fibres minérales, on peut prévoir entre autres les deux possibilités suivantes :

- a) les formules silico-calcaires
- b) les adjuvants à l'argile en remplacement du Feldspath dans les formules céramiques.

[0051] Les matières de récupération peuvent être considérées comme matières premières dans les deux systèmes de valorisation par augmentation des liaisons interstitielles et amélioration sensible des critères techniques des divers matériaux de ces familles. Il s'agit donc d'une matière première qui a toute son utilité et donc pas d'une valorisation de second choix comme c'est souvent le cas.

[0052] Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre, tel qu'indiqué

dans les revendications annexées.

Revendications

1. Procédé de traitement des bouteilles de gaz usagées, en particulier de gaz acétylène, qui présentent une ouverture d'origine et dans lesquelles se trouvent des masses absorbantes contenant de l'amiante, comprenant

un dégazage préalable de la bouteille par l'intermédiaire de ladite ouverture, avec formation d'une dépression dans la bouteille,

une formation d'une solution basique concentrée présentant une température supérieure à 180°C et une pression de vapeur de 2,5 à 7 bars,

une introduction de cette solution à l'intérieur de chaque bouteille sous dépression, par ladite ouverture,

une première attaque, par la solution basique, des masses absorbantes contenant de l'amiante à l'intérieur de la bouteille fermée, jusqu'à l'obtention d'une boue fluide de masses absorbantes dans laquelle se trouvent des fibres d'amiante en suspension,

une évacuation de cette boue fluide par ladite ouverture d'origine, et son transfert d'une manière étanche vers un réacteur de traitement, un traitement de la boue fluide évacuée dans ledit réacteur de traitement pour éliminer l'amiante, et

un recyclage des bouteilles de gaz vers une réutilisation.

2. Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que** la solution basique concentrée issue de l'étape de formation présente une pression de vapeur de 5 bars et une température de l'ordre de 190 à 270°C, de préférence de 260°C.

3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** le traitement de la boue fluide évacuée dans le réacteur comprend une deuxième attaque de cette boue fluide par une solution basique concentrée à une pression de vapeur de de 2 à 10 bars, avantageusement de 2,5 à 7 bars, de préférence de 3 à 4 bars, et à une température supérieure à 180°C, avantageusement de l'ordre de 190 à 270°C, de préférence de 240°C, et une agitation jusqu'à l'obtention d'une masse dépourvue d'amiante.

4. Procédé suivant la revendication 3 **caractérisé en ce que** la solution basique du traitement de la boue fluide évacuée est une solution aqueuse de NaOH 30 à 40 molaires, de préférence 35 molaires.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il** comprend ladite première attaque par la solution basique de plusieurs bouteilles simultanément et un traitement dans un même réacteur des boues fluides issues de ces bouteilles.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la boue fluide obtenue à la suite de ladite première attaque dans la bouteille est exempte de masses absorbantes solides.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'il** comprend, après le traitement de la boue fluide, une séparation de celle-ci en une phase liquide recyclable dans la solution basique et en une phase solide valorisable.

8. Procédé suivant la revendication 7, **caractérisé en ce que** la phase solide est valorisée dans des compositions silico-calcaires ou sous la forme d'un adjuvant à de l'argile destinée à des produits céramiques.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** comprend, après l'évacuation de la boue fluide hors de la bouteille, une introduction supplémentaire de solution basique concentrée à l'intérieur de chaque bouteille, un lavage final de la bouteille, et un traitement de la solution de lavage analogue à celui subi par la boue fluide précitée.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von verbrauchten Gasflaschen, insbesondere für Acetylen, welche eine Ursprungsöffnung aufweisen und in welchen sich Amiant enthaltende absorbierende Massen befinden, welches folgendes umfaßt:

vorläufige Entgasung der Flasche mit Hilfe der Öffnung unter Bildung eines Unterdrucks in der Flasche,

Herstellen einer konzentrierten basischen Lösung, die eine Temperatur von größer als 180 °C und einen Dampfdruck von 2,5 bis 7 bar aufweist,

Zuführen dieser Lösung durch die Öffnung in das Innere einer jeden unter Unterdruck stehenden Flasche,

erstes Angreifen der Amiant enthaltenden absorbierenden Massen im Inneren der geschlossenen Flasche durch die basische Lösung, bis zum Erhalt eines flüssigen Schlamms aus absorbierenden Massen, in dem sich Amiantfa-

sem in Suspension befinden,
Entfernen dieses flüssigen Schlammes über die
Ursprungsöffnung und dessen Transport zu ein-
em Behandlungsreaktor in einer abgedichte-
ten Weise und
Rückführen der Gasflaschen zu einer Wieder-
verwendung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die konzentrierte, basische Lösung am Ende des Herstellungsschrittes einen Dampfdruck von 5 bar und eine Temperatur in der Größenordnung von 190 bis 270 °C, vorzugsweise 260 °C, aufweist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung des entfernten flüssigen Schlammes in dem Reaktor ein zweites Angreifen dieses flüssigen Schlammes durch eine konzentrierte basische Lösung mit einem Dampfdruck von 2 bis 10 bar, vorzugsweise von 2,5 bis 7 bar, insbesondere von 3 bis 4 bar, und mit einer Temperatur von über 180 °C, vorzugsweise in der Größenordnung von 190 bis 270 °C, insbesondere von 240 °C, und ein Ausschütteln bis zur Erlangung einer Masse ohne Amiant umfasst.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die basische Lösung zur Behandlung des entfernten flüssigen Schlammes eine wässrige Lösung aus NaOH von 30 bis 40 Mol, vorzugsweise 35 Mol ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es das erste Angreifen von mehreren Flaschen gleichzeitig durch die basische Lösung und eine Behandlung der aus diesen Flaschen hervorgegangenen flüssigen Schlämme in einem gleichen Reaktor umfasst.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der als Folge vom ersten Angreifen in der Flasche erhaltene flüssige Schlamm frei von festen absorbierenden Massen ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es nach der Behandlung des flüssigen Schlammes ein Trennen dessen in eine rückführbare flüssige Phase in der basischen Lösung und in eine feste, verwertbare Phase umfasst.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die feste Phase in kalkhaltigen Silico-Zusammensetzungen oder in der Form eines Aufbaumittels für Ton, das für keramische Produkte bestimmt ist, verwertbar ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es nach dem Entfernen des flüssigen Schlammes aus der Flasche ein zusätzliches Zuführen konzentrierter, basischer Lösung in das Innere einer jeden Flasche, ein abschließendes Waschen der Flasche und eine Behandlung der Waschlösung analog zu jener umfasst, welche bei dem zuvor genannten flüssigen Schlamm eingesetzt wurde.

Claims

1. A process for the treatment for used gas cylinders, in particular for acetylene gas, which has an original aperture and in which are disposed absorbent materials containing asbestos, comprising
 - prior degassing of the cylinder via said aperture, forming an underpressure in the cylinder, forming a concentrated basic solution having a temperature above 180°C and a vapour pressure of 2.5 to 7 bar,
 - introducing this solution into each cylinder at underpressure, through said aperture,
 - a first attack, with said basic solution, of the absorbent materials containing asbestos inside the closed cylinder, until a fluid sludge of absorbent materials is obtained, in which asbestos fibres are present in suspension,
 - removing said fluid sludge through said original aperture and transferring it in a fluidtight manner to a treatment reactor,
 - treatment of the removed fluid sludge in said treatment reactor so as to eliminate the asbestos, and
 - recycling the gas cylinders for reuse.
2. A process according to claim 1, **characterised in that** the concentrated basic solution originating from the formation stage has a vapour pressure of 5 bar and a temperature of the order of 190 to 270°C, preferably 260°C.
3. A process according to either one of claims 1 and 2, **characterised in that** the treatment of the removed fluid sludge in the reactor comprises a second attack on said fluid sludge with a concentrated basic solution at a vapour pressure of 2 to 10 bar, advantageously 2.5 to 7 bar, preferably 3 to 4 bar, and at a temperature above 180°C, advantageously of the order of 190 to 270°C, preferably 240°C, and agitation until a material devoid of asbestos is obtained.
4. A process according to claim 3, **characterised in that** the basic solution for the treatment of the removed fluid sludge is an aqueous 30 to 40 molar

solution of NaOH, preferably 35 moles.

5. A process according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** it comprises said first attack with the basic solution of a plurality of cylinders simultaneously and a treatment in the same reactor of the fluid sludges originating from these cylinders. 5
6. A process according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the fluid sludge obtained following said first attack in the cylinder is free of solid absorbent materials. 10
7. A process according to any one claims 1 to 6, **characterised in that** it comprises, after the treatment of the fluid sludge, a separation of the latter into a liquid phase which can be recycled in the basic solution, and into a recoverable solid phase. 15
8. A process according to claim 7, **characterised in that** the solid phase is recovered in silico-calcareous compositions or in the form of an adjuvant to the clay intended for ceramic products. 20
9. A process according to any one of claims 1 to 8, **characterised in that** it comprises, after the removal of the fluid sludge from the cylinder, additionally introducing concentrated basic solution inside each cylinder, final washing of the cylinder and a treatment of the washing solution which is analogous to that undergone by the aforementioned fluid sludge. 25
30

35

40

45

50

55

