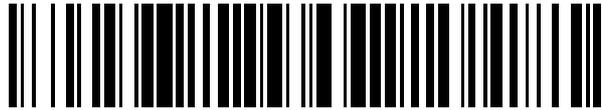


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 928**

51 Int. Cl.:

A62D 3/00

(2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2007 E 07290486 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2012 EP 1849503**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de desechos sólidos contaminados con mercurio**

30 Prioridad:

24.04.2006 FR 0603618

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

18.02.2013

73 Titular/es:

**TREDI (100.0%)
31-33 RUE DE MOGADOR
75009 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**PETIT, MARIE-TÉRÈSE y
DURECU, SYLVAIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 395 928 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento de desechos sólidos contaminados con mercurio

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de desechos cargados de metales, especialmente de mercurio, y a su uso para el tratamiento de desechos contaminados con mercurio, por ejemplo, los desechos de unidades de electrolisis en la industria del cloro y/o originarios del desmantelamiento de unidades de electrolisis de mercurio, especialmente en la industria del cloro o la sosa.

10 La mayor parte del mercurio utilizado actualmente proviene del reciclado de desechos que contienen este elemento, reduciendo así la demanda de mercurio primario. A pesar de la reducción del uso del mercurio, ciertas industrias utilizan todavía grandes cantidades, como es el caso de la industria del cloro, de la que resultan desechos cargados de mercurio.

Así pues, el mercurio es un metal tóxico, muy volátil, cuyos efectos contaminantes deben controlarse limitando especialmente la volatilización del Hg elemental o el carácter lixiviable de los desechos, fijando el mercurio presente, disuelto o adsorbido (Hg particulado) sobre o en los sólidos contaminados, y transformando las formas de mercurio contaminantes en formas menos solubles y más estables. Es uno de los objetos de la invención.

15 El tratamiento de especies de mercurio en solución acuosa o en suspensión mediante precipitación con la ayuda de soluciones sulfuradas se describe especialmente en las patentes US 3.674.428, US 3.790.370, US 4.147.626 y US 4.614.592.

20 Otros procedimientos hacen referencia al tratamiento de gases que contienen mercurio. La patente US 4.786.483 describe el uso de una solución de peroxomonosulfato en contacto directo con los gases emitidos formando óxidos de mercurio, reaccionando estos a continuación con los sulfuros igualmente presentes en los gases dando sulfuros de mercurio. La patente US 4.834.953 describe la exposición directa de polisulfuros a los gases de mercurio.

25 Los procedimientos industriales de tratamiento de sólidos contaminados con mercurio pueden tener objetivos diversos. Para la eliminación y recuperación total del contaminante contenido en los sólidos, se trata principalmente de procedimientos de desorción térmica que consisten en volatilizar el mercurio y sus compuestos y condensar entonces los gases. Con respecto a la inmovilización del contaminante dispersado en un material que lo contiene, el material puede encapsularse en una membrana impermeable. El documento US 5.360.632 describe, después de una eventual extracción con alcohol, de preferencia a alta temperatura, o un eventual tratamiento oxidante de tamicas moleculares y entonces un secado, la encapsulación de impurezas de mercurio con la ayuda de un polímero de polisulfuro de tipo polímero de bis(etileno)metano con puentes disulfuro y grupos terminales reactivos -SH, polímero que se retícula y endurece con la ayuda de un agente de reticulación oxidante. Finalmente, para la concentración e inmovilización del contaminante, se pueden emplear tratamientos físicos originarios de la industria minera, con la ayuda de concentradores, centrifugas y flotadores, por ejemplo, y tratamientos químicos. Para estos últimos, se trata especialmente de amalgamación por enlace con ciertos metales (Ni, Cu, Sn, Au, Ag) y azufre para formar un compuesto menos peligroso que el mercurio elemental. Este procedimiento se practica a menudo en casos de emergencia. La estabilización, que constituye otro enfoque, se efectúa mediante la adición de cemento o cenizas flotantes al desecho a tratar.

Tratándose de desechos sólidos o de materiales contaminados por especies de mercurio, la patente US 3.804.751 refiere un procedimiento de almacenamiento de desechos que contienen mercurio metálico mediante tratamiento con ácido sulfúrico seguido de neutralización con cal para convertirlo en una especie menos soluble.

40 La patente US 4.354.942 describe por otro lado la adición de sulfuro inorgánico que presenta una solubilidad superior a 1 g/l a materiales impregnados de mercurio para prevenir la lixiviación de las especies de mercurio solubles. Se postula el uso de condiciones ácidas. Se evita la formación de polisulfuros metálicos más solubles que el sulfuro mercúrico mismo gracias al uso de bisulfito.

45 Tratándose de desechos de la industria del cloro, los lodos originarios de procedimientos de fabricación (cloro, sosa, etc.) que contienen cloruro de sodio y/o potasio pueden estabilizarse mediante la adición de cemento y sulfuros con el fin de prevenir la liberación de metales, especialmente mercurio. En la patente US 4.786.483, se describe la obtención de un umbral de lixiviación inferior a 20 ppb después del tratamiento.

50 Fuera del campo de la industria del cloro, la patente US 5.173.286 describe varias reacciones que pueden intervenir para fijar el mercurio elemental contenido en tamicas moleculares. La primera reacción se refiere al uso de tiosulfato de sodio en presencia de ácido clorhídrico para iniciar la generación de especies sulfuradas con el fin de formar sulfuro mercúrico insoluble. La segunda reacción, con idénticas finalidades, se desarrolla en presencia de sulfuro de sodio en medio clorhídrico pero con formación de sulfuro de hidrógeno volátil. Finalmente, la tercera reacción química descrita utiliza peroxomonosulfato de potasio para llegar a óxidos mercúricos insolubles.

55 En otro contexto, la patente US 6.403.044 de la compañía ADA Technologies se refiere al empleo de un procedimiento y de un equipo para la amalgamación de mercurio elemental mediante la adición de azufre y/o sulfuro a diversos desechos. La granulometría postulada para el azufre está comprendida entre 10 y 500 μm . En la

- formación de amalgama, la presencia de sulfuro actuaría como activador del azufre, especialmente al nivel del calor de reacción. En contraposición, en una patente más reciente US 6.911.570 de la misma compañía, se observa que no está disponible actualmente ningún procedimiento eficaz para tratar el mercurio elemental. La formación de amalgama a partir de azufre requiere, efectivamente, una energía de activación alta para la formación de cinabrio.
- 5 En el procedimiento descrito, el mercurio elemental se fija en primer lugar en forma de amalgama metálica, y entonces se precipita en forma de sulfuro. Se añaden agentes dispersantes en la primera etapa para fraccionar los materiales, así como un activador en forma de ácido. Es igualmente necesaria una fuerte agitación en presencia de oxígeno. Finalmente, se prevé la adición de cloruro férrico para eliminar el exceso de sulfuro.
- 10 Estas soluciones no son satisfactorias y por tanto existe la necesidad, especialmente en los emplazamientos industriales de la industria del cloro, incluyendo en su desmantelamiento, y más generalmente en cualquier industria que produzca desechos contaminados con mercurio y metales pesados, de un procedimiento de tratamiento de desechos que asegure una inmovilización eficaz de todas las formas de mercurio en un tiempo de tratamiento de desechos corto, compatible con las consideraciones económicas, especialmente de reactivos poco costosos.
- 15 La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de desechos sólidos contaminados con mercurio que comprende al menos una etapa de oxidación de las especies de mercurio y, en medio alcalino acuoso, una etapa de sulfuración de las especies de mercurio oxidadas.
- 20 Así, según la invención, las especies de mercurio tratadas, como el mercurio elemental, forman óxidos mercúricos transformados en sulfuros mercúricos estables e insolubles. Se sucede una estabilización de los desechos. Como aparecerá en los ejemplos, la descontaminación obtenida según la invención permite el almacenamiento de los desechos después de su tratamiento.
- 25 Además, la invención se refiere a un procedimiento de fijación de mercurio elemental, de formas de mercurio y de metales asociados presentes en los desechos sólidos, que se tratan mediante una etapa de oxidación de las especies metálicas contenidas y entonces una etapa de sulfuración alcalina que transforma los óxidos obtenidos anteriormente en sulfuros metálicos insolubles y estables.
- 30 La invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción detallada y los ejemplos siguientes.
- Se entiende por desecho sólido contaminado con mercurio según la invención los sólidos procedentes especialmente de la destrucción de unidades de fabricación de la industria del cloro; estos desechos sólidos pueden comprender, de forma homogénea o en mezcla, partículas y trozos de hormigón, fibrocemento, viguetas metálicas, polvos, materiales de demolición sólidos y suelos contaminados tales como pueden provenir de cámaras de electrolisis. Pueden tratarse igualmente lodos.
- 35 Por ejemplo, el mercurio se encuentra particularmente al nivel de los desechos sólidos en forma de Hg⁰, en los lodos originarios del tratamiento de aguas y en los residuos de medios filtrantes en forma metálica, oxidada o particulada. El Hg elemental se acumula también en las estructuras, infraestructuras, depósitos de contención, tuberías y zonas de almacenamiento de desechos. Afecta igualmente a los suelos que soportan las baldosas directamente debajo de los talleres. Los desechos pueden ser residuos de desmontaje de una unidad de producción de cloro o sosa por electrolisis.
- 40 De forma más general, puede tratarse según la invención de cualquier sólido portador de mercurio elemental y/o de formas de mercurio potencialmente contaminantes, es decir, volátiles o solubles y susceptibles de arrastrarse por la lixiviación de los materiales.
- 45 Son especies de mercurio particularmente pretendidas según la invención las formas inorgánicas de grado de oxidación 0, 1 o 2, compuestos mercuriosos y mercúricos y mercurio particulado, especialmente mercurio elemental y las sales de mercurio inorgánicas. Sin embargo, el procedimiento se aplica a cualquier desecho sólidos que comprenda una especie de mercurio cualquiera susceptible de fijarse gracias al procedimiento de la invención.
- 50 Las especies de mercurio que se pueden tratar particularmente según la invención son por una parte mercurio elemental y por otra parte sales y formas inorgánicas de mercurio, especialmente sales de mercurio y más particularmente cloruro mercúrico. La invención está muy particularmente adaptada a la reducción de la toxicidad de desechos cargados con mercurio metal.
- 55 Por otro lado, pueden estar presentes otros metales al mismo tiempo que el mercurio en los desechos a tratar, y puede tratarse especialmente de antimonio, arsénico, bario, cadmio, cromo, cobre, mercurio, molibdeno, níquel, plomo, selenio y cinc, en todas las formas metálicas que convenga fijar.
- El cloruro mercúrico presenta una solubilidad elevada en agua, y los cristales de esta sal emiten vapores a temperatura ambiente. Por otro lado, el óxido mercúrico poco soluble en agua, se descompone en mercurio y oxígeno bajo el efecto de la luz o la temperatura. El sulfato mercúrico se hidroliza desde que entra en contacto con agua. En contraposición, en las condiciones habituales de pH, el ión sulfuro precipita el mercurio divalente en forma de sulfuro mercúrico HgS (cinabrio). El cinabrio HgS es la forma estable pretendida.

5 Según la invención, la etapa de oxidación se realiza en presencia de al menos un reactivo de oxidación elegido entre peroxomonosulfato, peroxodisulfato, bicromato, permanganato y perclorato de un metal alcalino como sodio o potasio, perclorato de amonio, agua oxigenada y similares y sus mezclas. El medio de oxidación puede ser alcalino, neutro o ácido, eligiéndose el pH según la naturaleza del oxidante u oxidantes utilizados. Así, el agua oxigenada es oxidante en medio ácido. De preferencia, se oxida en presencia de peroxodisulfato, como persulfato de potasio, empleado de preferencia en medio alcalino.

10 Según la invención, la etapa de sulfuración se realiza en medio acuoso en presencia de al menos un sulfuro de metal alcalino, una mezcla de sulfuros de metales alcalinos o compuestos similares. Son sulfuros alcalinos especialmente sulfuro de sodio, potasio o calcio. De preferencia, la etapa de sulfuración se realiza en presencia de sulfuro de sodio. Sin embargo, puede utilizarse cualquier compuesto similar, especialmente polisulfuros minerales como, por ejemplo, Na_2S_4 o CaS_4 . Estos sulfuros y polisulfuros minerales de metales alcalinos utilizables según la presente invención se distinguen claramente de los polisulfuros orgánicos habitualmente utilizados especialmente para encapsulación.

15 Los medios alcalinos de oxidación y/o sulfuración están constituidos de preferencia por cal. Se trata de un medio líquido esencialmente acuoso que comprende de 0,1 g/l a 20 g/l de cal apagada, de preferencia de 0,1 a 5 g/l, de forma preferida de 0,2 a 0,7 g/l. No obstante, pueden utilizarse otros agentes alcalinos, en mezcla o como alternativa a la cal, a concentraciones del orden de 10^{-3} a 10^{-2} mol/l, por ejemplo. El pH alcalino es superior a 10, de preferencia superior a 11, por ejemplo comprendido entre 11 y 12.

20 El medio de oxidación o el medio de sulfuración se obtienen mediante dilución o disolución de los reactivos de oxidación y sulfuración hasta las concentraciones convenientes.

Según la invención, se utilizan concentraciones de reactivo de oxidación del orden de $0,5 \times 10^{-3}$ a 1 mol/l, en los límites de la solubilidad según el reactivo, de preferencia de 2×10^{-3} a 0,2 mol/l en el medio de oxidación. Se utiliza agua oxigenada a concentraciones del orden de 1 a 10% en el medio de oxidación.

25 En particular, se pueden utilizar concentraciones de persulfato de potasio que van de 0,5 a 50 g/l, de preferencia entre 5 y 20 g/l del medio alcalino, especialmente 10 g/l.

Para la etapa de sulfuración según la invención, se utilizan concentraciones de sulfuro de sodio que van de 0,01 a 50 g/l, de preferencia de 0,1 a 10 g/l del medio alcalino, especialmente de 0,5 g/l.

30 Desde el punto de vista de los tiempos de reacción, estos dependen de las condiciones de reacción y de la naturaleza de los medios de oxidación y sulfuración, especialmente de la alcalinidad del medio o medios alcalinos y de las concentraciones de agente de oxidación y sulfuración en estos medios. Pueden ser del orden de 5 minutos a 24 horas, de preferencia de 10 minutos a 3 horas para la oxidación y de 5 minutos a 3 horas para la sulfuración.

La puesta en contacto del desecho puede tener lugar mediante inmersión de los desechos en los medios implicados para cada una de las etapas de oxidación y sulfuración. Puede tener lugar igualmente mediante aspersión directa de los desechos con el medio de oxidación o sulfuración.

35 El tamaño de los desechos puede variar en muy grandes proporciones. Pueden tratarse polvos de tamaño submicroscópico. Pueden tratarse igualmente placas de fibrocemento. Las modalidades mecánicas de tratamiento (aspersión, inmersión, agitación, mezclado) podrán adaptarse al tipo de desechos tratados.

40 Los resultados obtenidos para la limitación de la lixiviación de las formas solubles y la limitación de la volatilización del mercurio elemental hacen a los procedimientos de la presente invención particularmente útiles para la mejora de la seguridad y el cumplimiento de los requisitos del almacenamiento de desechos.

Los procedimientos de la invención pueden permitir especialmente conseguir o reforzar la estabilidad de ciertas especies. A modo indicativo, los umbrales de aceptación en centros de almacenamiento de tipo I son actualmente los siguientes para los metales siguientes: (en mg/kg) $\text{Sb} < 5$, $\text{As} < 25$, $\text{Ba} < 300$, $\text{Cd} < 5$, $\text{Cr} < 70$, $\text{Cu} < 100$, $\text{Hg} < 2$, $\text{Mo} < 30$, $\text{Ni} < 40$, $\text{Pb} < 50$, $\text{Se} < 7$, $\text{Zn} < 200$.

45 **Ejemplo 1**

50 Se introduce una gota de mercurio metálico en un vaso de precipitados en presencia de una solución de agua oxigenada con agitación que presenta un potencial rédox de +523 mV y un pH de 2,14; la superficie de la gota se vuelve negra y la reacción provoca igualmente una desgasificación que conlleva la vaporización del mercurio. Después de 1 h y 30 minutos de reacción, se fragmenta la gota y entonces el precipitado formado se vuelve rojo intenso, se intensifica el color de herrumbre después de 12 horas de reacción y la gota de mercurio desaparece. El color denota la formación de óxido mercúrico.

Ejemplo 2

Se introduce una gota de mercurio en un vaso de precipitados en presencia de una solución de persulfato de potasio 50 g/l con agitación, potencial rédox +800 mV, pH 3,35. La gota de mercurio no se fragmenta, hay formación de un

precipitado amarillo, achacable al sulfato mercúrico. Después de 12 horas de reacción, el pH es de 1,84 pero la gota de mercurio sigue presente. Esta reacción solo se vuelve eficaz en medio básico. Efectivamente, la adición de cal apagada al medio de reacción para la obtención de un pH comprendido entre 9 y 12 permite la formación de un precipitado negro, identificado como óxido mercúrico. El mercurio elemental desaparece.

5 **Ejemplo 3**

Se trataron 250 g de fibrocemento contaminado con 400 mg/kg de mercurio, con una emisión de vapores de mercurio superior a 2.000 µg/m³ medida por HG MONITOR 2000, mediante una solución de persulfato de potasio 50 g/l que contiene cal 0,5 g/l, relación de material/solución 1:1, pH 12,31, rédox +403 mV. Después de 12 horas, los vapores emitidos se han reducido claramente: son inferiores a 200 µg/m³. Se observa un comportamiento idéntico con una solución de agua oxigenada al 3,5% a pH 4,4, rédox +408 mV. La descarbonatación del desecho conlleva no obstante un desprendimiento un poco mayor de vapores de mercurio.

Ejemplo 4

Se introdujo una muestra de hormigón contaminado con 100 mg/kg de mercurio, con una emisión de vapores de mercurio superior a 150 µg/m³, en un vaso de precipitados con una solución de agua oxigenada al 3,5%, pH 4,21, rédox +578 mV por una parte y por otra parte con una solución de persulfato de potasio, estando ajustado el pH a 9 con cal, rédox +555 mV. Después de 12 horas de incubación, los vapores emitidos son inferiores a 15 µg/m³ en los dos casos.

Ejemplo 5

Sulfuración de óxido mercúrico

20 Se sulfuraron las muestras preparadas en los ejemplos 1 y 2 con una solución de sulfuro de sodio 0,5 g/l que contenía cal 0,5 g/l, pH 11. Se transforma el precipitado herrumbroso o negro obtenido anteriormente en un precipitado negro correspondiente al cinabrio o sulfuro mercúrico, lo que se confirmó por observación en microscopio electrónico de barrido acoplado con una sonda de identificación de las especies químicas formadas.

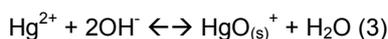
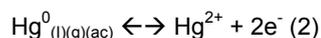
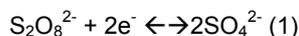
Ejemplo 6

25 Se sulfuraron las muestras tratadas en el ejemplo 3 con una solución de sulfuro de sodio ajustada a pH 11 con cal, potencial rédox -454 mV, tiempo de reacción 9 h. Aparece un precipitado negro sobre toda la superficie del fibrocemento tratado. Las emisiones de vapores de mercurio son respectivamente inferiores a 10 y 40 µg/m³ para los fibrocementos tratados con persulfato de potasio y agua oxigenada. Para los hormigones tratados del ejemplo 4, las observaciones son idénticas: formación de un precipitado negro, después del tratamiento con sulfuro de sodio a pH 30 11,75 ajustado con cal, rédox -400 mV, y los vapores emitidos encierran menos de 15 µg/m³ de Hg.

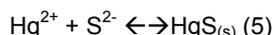
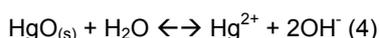
Oxidación-sulfuración de especies de mercurio

En el plano de la reacción, los equilibrios químicos son los siguientes: el persulfato de potasio en solución se reduce a sulfato según la ecuación (1); los dos electrones se intercambian con el mercurio, que se encuentra oxidado a ión mercúrico (2), que en medio alcalino da lugar a óxido mercúrico (3). La etapa de sulfuración permite la estabilización del óxido mercúrico formado anteriormente (4) mediante precipitación como sulfuro mercúrico según la reacción (5).

Etapa I:



40 Etapa II:



Ejemplo 7

45 Se ha ensayado la cinética de oxidación de las especies de mercurio. Se pusieron soluciones de persulfato de potasio 50 g/l a pH 12,18, rédox +586 mV en presencia de fibrocemento contaminado con mercurio a 400 mg/kg, con una emisión de vapores de mercurio de concentración superior a 2.000 µg/m³, a una relación de desechos/solución de 1:1 durante 10, 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 4 horas y 12 horas. Esta etapa fue seguida por una sulfuración a pH básico con sulfuro de sodio, rédox -400 mV. Después de los tratamientos aplicados, las emisiones de vapores de mercurio son inferiores al VME (valor medio de exposición) del mercurio (50 µg/m³), cualquiera que sea el tiempo de contacto aplicado.

Ejemplo 8

Se evaluó el agotamiento de las soluciones de persulfato de potasio y sulfuro de sodio y los resultados se mencionan en la tabla 1 siguiente, aplicándose las condiciones siguientes: tratamiento de fibrocemento con 400 mg/kg de mercurio, contacto desecho/solución por inmersión total, relación de desechos/solución 1:1, tiempo de contacto desecho/persulfato de potasio 50 g/l, cal 0,5 g/l durante 30 minutos, desecho/sulfuro de sodio 0,50 g/l + cal 0,5 g/l durante 15 minutos para una relación de desechos/solución de 1:1. La solución de persulfato no se agota después de 8 operaciones de tratamiento de fibrocemento contaminado con mercurio, pudiendo evaluarse el control de su potencia oxidante mediante la evolución de su concentración de sulfato o, más simplemente, mediante papel de yodo almidonado. Su carácter básico se debió mantener mediante la adición de cal. Tratándose de la solución de sulfuro de sodio, su pH debió ajustarse regularmente mediante la adición de cal. Después de 8 operaciones, su cambio de color muestra un agotamiento simultáneo a una evolución de su potencial rédox.

Tabla 1: Agotamiento de las soluciones de tratamiento

Pasada	Persulfato de potasio					Sulfuro de sodio				Vapores de mercurio en µg/m ³
	Rédox (mV)	pH	Sulfato (g/l)	Mercurio (mg/l)	Observaciones	Rédox (mV)	pH	Mercurio (mg/l)	Observaciones	
0	+480	11,5	0,00	0,0	-			0,00	Solución amarilla	>2000
1	+464	11,1	0,87	20,0	-	-454	11,24	-	Solución amarilla	3
2	+418	10,8	1,20	-	-	-435	10,81	-	Solución amarilla	11
3	+482	10,7	1,38	-	-	-382	8,10	-	Solución turbia	8
4	+455	10,5	1,57	-	-	-498	11,19	-	Solución amarilla- reajuste de pH	11
5	+466	10,4	1,71	43,0	-	-420	8,76	-	Solución amarilla- reajuste de pH	9
6	+422	12,2	1,90	-	Ajuste de pH con cal	-371	12,89	-	Solución amarilla, reajuste de pH	13
7	+475	12,1	2,02	-	-	-352	11,98	-	Solución turbia	17
8	+514	11,9	2,22	70,0	Solución aún oxidante: control con papel de yodo almidonado	+185	11,93	0,15	Solución blanca lechosa agotada	21

Ejemplo 9

Se evaluó la eficacia del tratamiento mediante un ensayo de lixiviación según la norma X-30-402-2. Para ello, se lixiviaron trozos de varios centímetros de fibrocemento contaminado con 400 mg/kg de mercurio en presencia de agua durante 24 h a una relación 1:10 de desechos secos, y se compararon con trozos de tamaño similar tratados en las condiciones siguientes: 30 minutos de persulfato de potasio 50 g/l ajustado a pH 11 con cal, y entonces 15 minutos de sulfuro de sodio 0,5 g/l ajustado a pH 11 con cal, tratamiento por lotes mediante inmersión, relación de desecho/solución 1:1. Los resultados se indican en la tabla 2.

Tabla 2

Parámetros	Fibrocemento no tratado	Fibrocemento tratado
pH del lixiviado	11,00	10,62
Conductividad (µS/cm)	508	337
Mercurio (mg/kg)	20	0,3

- 5 El tratamiento aplicado conduce a la formación de sulfuro mercuríco insoluble. Un tratamiento complementario con ácido clorhídrico a pH 2,2 durante 24 horas de los fibrocementos tratados no altera el precipitado formado, más de un 95% del mercurio es estable mientras que para un ataque oxidante en presencia de agua oxigenada, la estabilidad alcanza el 92%.

Oxidación-sulfuración de las especies metálicas en hormigones

Ejemplo 10

- 10 Se trató hormigón contaminado con 88 mg/kg de mercurio siguiendo el protocolo optimizado siguiente: se sometió a aspersion este hormigón con persulfato de potasio 10 g/l, seguido de sulfuración con sulfuro de sodio 0,5 g/l, todo esto en medio básico (cal 0,5 g/l).

- 15 Antes del tratamiento, las emisiones de vapores de mercurio eran cercanas a 150 µg/m³, a continuación, eran muy inferiores al VME del mercurio. Se evaluó la estabilidad de las especies metálicas antes y después del tratamiento mediante un ensayo de lixiviación siguiendo la norma X-30-402-2. El carácter eluible del mercurio y el del cromo se redujeron un 83%, como aparece en la tabla 3.

Tabla 3

Parámetros medidos	Lixiviación de hormigón patrón no tratado (mg/kg de desecho seco)	Lixiviación de hormigón tratado según las dos etapas (mg/kg de desecho seco)
Antimonio	0,14	<0,10
Arsénico	<0,50	<0,50
Bario	<0,50	<0,50
Cadmio	<0,10	<0,10
Cromo	1,72	0,27
Cobre	<0,10	<0,10
Mercurio	1,53	0,26
Molibdeno	<0,10	<0,10
Níquel	<0,10	<0,10
Plomo	0,21	<0,20
Selenio	<0,10	<0,10
Zinc	<0,10	<0,10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de desechos sólidos contaminados con mercurio que comprende al menos una etapa de oxidación de las especies de mercurio y, en medio alcalino acuoso, una etapa de sulfuración de las especies de mercurio oxidadas.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la etapa de oxidación se realiza en presencia de al menos un reactivo de oxidación elegido entre peroxomonosulfato, peroxodisulfato, bicromato, permanganato y perclorato de metal alcalino, perclorato de amonio, agua oxigenada y sus mezclas.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la etapa de oxidación se realiza en presencia de persulfato de potasio, de preferencia en medio alcalino.
- 10 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la etapa de oxidación se realiza a concentraciones de $0,5 \times 10^{-3}$ a 1 mol/l, de preferencia de 2×10^{-3} a 0,2 mol/l, de reactivo de oxidación en el medio de oxidación, y/o agua oxigenada valorada de 1 a 10% en el medio de oxidación.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la etapa de oxidación se realiza a concentraciones de persulfato de potasio que van de 0,5 a 50 g/l, de preferencia entre 5 y 20 g/l en medio alcalino.
- 15 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el medio alcalino comprende cal de 0,1 a 20 g/l.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el medio alcalino comprende cal de aproximadamente 0,1 a 5 g/l, de preferencia de 0,2 a 0,7 g/l.
- 20 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la etapa de sulfuración se realiza en presencia de al menos un sulfuro de metal alcalino o una mezcla de sulfuros y/o polisulfuros minerales de metales alcalinos.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la etapa de sulfuración se realiza en presencia de sulfuro de sodio.
- 25 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la etapa de sulfuración se realiza a concentraciones de sulfuro de sodio que van de 0,01 a 50 g/l, de preferencia de 0,1 a 10 g/l de medio alcalino.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la etapa de oxidación se realiza mediante la puesta en contacto de reactivos y desechos durante un tiempo del orden de 5 minutos a 24 horas, de preferencia de 10 minutos a 3 horas.
- 30 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** la etapa de sulfuración se realiza con tiempos de contacto del orden de 5 minutos a 24 horas, de preferencia de 5 minutos a 3 horas.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** los desechos tratados se eligen entre: hormigón, fibrocemento, viguetas metálicas, polvos, material de demolición sólido, lodos y suelos contaminados procedentes especialmente de cámaras de electrolisis.
- 35 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** la puesta en contacto con desechos tiene lugar:
mediante inmersión de los desechos en el medio de oxidación o sulfuración y/o mediante aspersión directa del desecho con dicho medio.
- 40 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** el mercurio está en forma de al menos una especie de mercurio elegida entre las formas inorgánicas de grado de oxidación 0, 1 o 2, compuestos mercuriosos y mercúricos y el mercurio particulado, especialmente mercurio elemental y las sales de mercurio inorgánicas.
- 45 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** los desechos comprenden además al menos una especie metálica de un metal elegido entre antimonio, arsénico, bario, cadmio, cromo, cobre, mercurio, molibdeno, níquel, plomo, selenio y cinc.
17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado porque** el mercurio está en forma de mercurio metal o Hg^0 .