

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 182**

51 Int. Cl.:

B09B 3/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2008** E 08290421 (0)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020** EP 1987896

54 Título: **Tratamiento para estabilizar los residuos de la depuración de gases de incineración de residuos urbanos y otros residuos industriales similares**

30 Prioridad:

04.05.2007 FR 0703258

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

10.11.2020

73 Titular/es:

**"S.A.G.A.C.E." SERVICES EN ADMINISTRATION,
GESTION ET APPLICATIONS AU CONSEIL À
L'ENVIRONNEMENT (100.0%)
La Petite Viollière
45460 Bouzy-la-Forêt, FR**

72 Inventor/es:

**RIZET, LAURENT y
TROUILLET, CYRIL**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 792 182 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

Tratamiento para estabilizar los residuos de la depuración de gases de incineración de residuos urbanos y otros residuos industriales similares

5 [0001] La invención se refiere al tratamiento de residuos industriales. Más específicamente, los tratamientos del tipo considerado son aquellos, de naturaleza hidrometalúrgica, que permiten la separación del material tratado en dos fracciones, una de las cuales se produce en una forma que no es perjudicial para el medio ambiente y, por lo tanto, es potencialmente reutilizable en la industria mediante el reciclaje.

10 [0002] La invención se refiere más particularmente a la aplicación de este tipo de tratamiento a residuos industriales especiales, tales como los subproductos de la incineración de diversos combustibles, en particular los residuos de la depuración de gases de incineración de residuos urbanos, REFIOM por sus siglas en francés.

15 [0003] Se recordará que el término "REFIOM" designa de manera general cenizas volantes, cenizas de fondo de caldera o "tortas" de filtración generadas por la incineración de residuos urbanos seguida de pulverización de cal en la chimenea a contracorriente de los gases. Generalmente se presentan en forma fragmentada o dividida, en polvo o agregados. Aunque consisten principalmente en sustancias minerales que son inofensivas, los REFIOM concentran los elementos contaminantes contenidos en los residuos incinerados, como metales pesados (plomo, cromo, cadmio, zinc ...) o sales (principalmente sulfatos y cloruros).

20 [0004] Dado su alto contenido de contaminantes que se arrastran fácilmente en el agua, los REFIOM deben enterrarse en centros de almacenamiento de clase I. Este almacenamiento contribuye a proteger el medio ambiente, pero tiene un alto costo recurrente (más de 200 €/t actualmente en Francia, por ejemplo), lo que aumenta el costo de un tratamiento de estabilización preliminar, mientras que, paradójicamente, estos materiales contienen un cierto potencial económico.

25 [0005] Para este fin, el documento EPA 1 499 458 propone un proceso de tratamiento hidrometalúrgico según el preámbulo de la reivindicación 1 y una instalación correspondiente según el preámbulo de la reivindicación 7. El tratamiento hidrometalúrgico de los REFIOM consiste, después de haberlos fragmentado si es necesario, en primer lugar en remojarlos en agua y mezclarlos para formar una suspensión acuosa que se hace madurar térmicamente, preferiblemente a una temperatura templada. Una vez que se ha recogido la fracción sólida madurada, se lava abundantemente con agua de acuerdo con un protocolo preciso con varias secuencias repetitivas de lavado/separación de sólidos/líquidos hasta que cumpla el nivel de exigencia de inocuidad para el medio ambiente que le permita almacenarse en su estado natural o reutilizarse en diversas industrias, en particular en ingeniería de carreteras.

30 [0006] Desde el desarrollo de este proceso, la legislación ha evolucionado, como lo hace constantemente. Este es el caso, en particular, de la legislación francesa, en particular con su Decreto de 20 de septiembre de 2002 sobre la adecuación a la norma de las plantas de incineración de residuos sólidos urbanos (PIRSU, o UIOM por sus siglas en francés), cuyo plazo de aplicación obligatorio se ha establecido en 28 de diciembre de 2005.

35 [0007] Por lo tanto, para poder responder a las nuevas regulaciones que imponen una reducción en los niveles de contaminantes atmosféricos emitidos por las PIRSU, la cantidad de cal inyectada en los depuradores de gases de los cuales se derivan los REFIOM se ha incrementado significativamente.

40 [0008] Esta evolución ha llevado a un cambio en la composición química de los REFIOM, que ahora contienen más cal apagada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y, en consecuencia, tienen una alcalinidad más elevada que antes. En consecuencia, los tratamientos conocidos para la descontaminación de los REFIOM, como el que se ha mencionado anteriormente, ya no dan resultados completamente satisfactorios en la técnica. El aumento en el contenido de cal, de hecho, aumenta la cantidad de la fracción soluble residual final, y la alcalinidad de los REFIOM no es favorable para una buena estabilización de los metales pesados que contienen. Además, también se ha podido observar un aumento en el porcentaje de pérdida de masa de los REFIOM después del tratamiento.

45 [0009] El documento FR-A-2754747 prevé introducir los REFIOM que se desea tratar en un tanque de filtrado para el lavado repetitivo con agua, en el que también se procede, al final del lavado, a neutralizar la cal libre contenida en los REFIOM por carbonatación, por ejemplo mediante hervido con ozono, aire o CO_2 para bajar el pH a alrededor de 7 antes de la evacuación al medio externo de la fracción líquida.

50 [0010] En la misma línea, el documento FR-A-2792856 también planea una insuflación de CO_2 , pero esta vez para neutralizar una solución sodada procedente del tratamiento de los REFIOM mediante lixiviación, ya no con agua, sino con sosa.

[0011] El propósito de la presente invención es desarrollar el procesamiento de los REFION para que cumplan, una vez tratados, los requisitos legales que les permitan ser reutilizados o almacenados en vertederos de clase III, menos costosos que los vertederos de clase I a los que estaban destinados originalmente.

5 [0012] Con este fin, el objeto de la invención es un método de acuerdo con la reivindicación 1. Los desarrollos del método son de acuerdo con las reivindicaciones dependientes 2 a 6.

10 [0013] El agente neutralizante es dióxido de carbono gaseoso que se hace burbujear a través de una suspensión acuosa de dicha fracción sólida de los residuos.

[0014] En una implementación preferida, dicha suspensión acuosa de burbujeo se produce remojando la fracción sólida de los desechos con una relación líquido/sólido en peso de aproximadamente cinco.

15 [0015] La invención también se refiere a una instalación según la reivindicación 7.

[0016] Según una implementación preferida de la invención, los medios para inyectar gas de burbujeo reciben el gas de un recuperador de gases que proviene directamente de la pila de evacuación de un incinerador, donde este último posiblemente sea un incinerador residuos sólidos urbanos (PIRSU).

20 [0017] Como sin duda ya se habrá entendido, la invención consiste esencialmente en proceder, por separado respecto de las propias operaciones de lavado, y preferiblemente antes del primer lavado, a neutralizar los REFION mediante la carbonatación de la cal que contienen para llevarlos a un pH ligeramente superior a 9,2.

25 [0018] El aumento en el contenido de cal de los REFION que se desea tratar tiene dos consecuencias directas. Por un lado, un aumento en su alcalinidad, lo que perjudica la estabilidad de los metales pesados, ya que estos son más lixiviables en un medio básico. Por otro lado, la fracción soluble residual final es mayor en cantidad, ya que la cal se disuelve lentamente. Una tercera consecuencia, menos importante, es el aumento en el porcentaje de pérdida de masa (carga bruta por tonelada) entre los REFION brutos al inicio y los REFION tratados.

30 [0019] La invención permite neutralizar el exceso de cal presente en los REFION y, por lo tanto, reducir el pH al valor deseado mediante la adición de un agente neutralizante. Sin embargo, es importante enfatizar que la invención procede a esta neutralización fuera del paso de maduración térmica y del lavado que sigue.

35 [0020] De hecho, por un lado, si la cal interviene en el mecanismo de estabilización de los REFION, sería perjudicial llevar a cabo la neutralización durante la maduración térmica. Por otro lado, esta neutralización, que tiene como objetivo estabilizar el exceso de cal y las trazas metálicas residuales en la fracción sólida madurada, debe llevarse a cabo preferiblemente antes del lavado, cuya eficiencia mejora, en cualquier caso por separado del lavado si esta neutralización se lleva a cabo durante el período de lavado.

40 [0021] Una ventaja adicional de llevar a cabo la neutralización en un tanque autónomo específico para ello, distinto del de lavado, se debe al hecho de que las condiciones de aplicación de este tratamiento, en particular su duración, dependen del contenido inicial de cal de los REFION, que siempre es variable. Esta variabilidad implica hacer ajustes en la configuración de los parámetros de neutralización en función de las propiedades de los REFION entrantes.

45 [0022] Dicho esto, las pruebas realizadas en laboratorio demostraron que se obtuvo una eficiencia satisfactoria cuando se produjo la neutralización después del primer lavado. Sin embargo, es posible llevar a cabo esta neutralización después del segundo lavado, o incluso posteriormente, dependiendo de la composición de los REFION, pero siempre por separado de las operaciones de lavado adecuadas. El hecho es que, en principio, la máxima eficacia debe obtenerse cuando la neutralización se realiza antes del lavado, es decir, en la fracción sólida que acaba de madurar.

50 [0023] El agente neutralizante es dióxido de carbono que puede reaccionar con la cal apagada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), y el producto de esta reacción tiene una alcalinidad menor que la cal de partida.

55 [0024] Si la neutralización se realiza mediante la adición de ácido clorhídrico, las cantidades que se han de utilizar son bastante significativas: del orden de 700 l de HCl al 37 % para una tonelada de REFION. Su manipulación es delicada en particular debido a la gran liberación de vapor que resulta de la reacción, así como al aumento significativo de la temperatura del baño. La reacción para neutralizar la cal apagada con ácido clorhídrico se puede expresar de la siguiente manera:

60
$$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$$

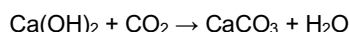
[0025] Se observará que, si dicho agente neutralizante da buenos resultados desde el punto de vista de la disminución deseada del pH, conduce no obstante a una pérdida de masa del REFIOM de hasta el 55%. Tal carga bruta por tonelada apenas es satisfactoria con vistas a la recuperación posterior de los residuos lavados.

5

[0026] El agente neutralizante es, por lo tanto, dióxido de carbono.

[0027] La neutralización con dióxido de carbono es efectiva para todos los contaminantes involucrados. Además, con la cal forma carbonato de calcio que precipita como se puede ver con la siguiente reacción:

10



[0028] Por lo tanto, la pérdida de masa del REFIOM durante el tratamiento es mucho menor y está entre el 20 y el 30%. Además, el agua utilizada durante la operación de neutralización está menos cargada de contaminantes que habrá que tratar más tarde.

15

[0029] En comparación con otros ácidos, el dióxido de carbono es mucho más fácil de usar. Al ser gaseoso en su estado natural, puede introducirse ventajosamente por simple burbujeo en la pulpa agitada continuamente a través de inyectores montados en el fondo del tanque de neutralización.

20

[0030] La neutralización por burbujeo de CO₂ también tiene importantes ventajas económicas y ecológicas que lo convierten en el agente neutralizante preferido según la invención. Para dar una idea, para el tratamiento de una tonelada de REFIOM, habrá que usar aproximadamente 100 kg de CO₂.

25

[0031] Esta dosis variará, se entenderá fácilmente, dependiendo de la alcalinidad original del REFIOM. Por lo tanto, siempre que la unidad de descontaminación de REFIOM esté instalada en el sitio de una planta de incineración de residuos, o incluso la misma que produce los REFIOM que se desea tratar, el CO₂ utilizado para neutralizar los REFIOM puede provenir perfectamente de gases purificados listos para ser liberados a la atmósfera pero todavía ricos en CO₂. A continuación se observará la ventaja que se puede obtener de una instalación de este tipo que permitirá, además de la descontaminación de REFIOM, purificar aún más los gases liberados a la atmósfera al reducir su contenido de dióxido de carbono, que supone una preocupación para la comunidad internacional frente al cambio climático debido a las emisiones atmosféricas de gases de efecto invernadero.

30

[0032] En general, el objetivo es alcanzar un pH de 9, o incluso menos, al final del paso de neutralización. Este pH corresponde de hecho a la solubilidad mínima de los metales pesados y, por lo tanto, a su estabilidad.

35

[0033] Sin embargo, debe tenerse en cuenta que puede resultar difícil mantener un pH tan poco básico hasta el final de la etapa de lavado, porque durante los lavados sucesivos que siguen a la neutralización, la cal continuará disolviéndose y, por lo tanto, elevando el pH. En otras palabras, no se puede descartar que haya que usar secuencias de burbujeo de CO₂ en alternancia con las secuencias de lavado, pero siempre por separado y, por lo tanto, en tanques separados.

40

[0034] Hay que tener en cuenta que ya se conoce, por el documento publicado WO 98/56464, un tratamiento de los REFIOM con dióxido de carbono que actúa sobre un soluto rico en metales pesados disueltos después de la separación de la fracción sólida, para reducir el pH y así favorecer su precipitación.

45

[0035] Según la invención, por otro lado, el dióxido de carbono actúa sobre el propio REFIOM (por lo tanto, sobre la fracción sólida) para disminuir su pH interno y estabilizar los metales pesados presentes en su interior. El dióxido de carbono en este caso contribuye a la estabilización del REFIOM, que ya no soltará metales pesados por lixiviación, o lo hará muy levemente.

50

[0036] La invención se entenderá bien y otros aspectos y ventajas surgirán más claramente a la luz de la siguiente descripción de una forma de realización ejemplar con referencia a la figura adjunta única que muestra el diagrama funcional del tratamiento de residuos.

55

[0037] En comparación con la técnica anterior que se acaba de citar, es útil especificar que el método utilizado en el ejemplo numerado que se proporciona a continuación usa menos agua, y una duración del contacto líquido/sólido más corta durante las fases de lavado, porque se agrega carbonato de sodio para ayudar a la solubilización de sulfatos durante la etapa de maduración térmica.

60

- 5 [0038] Se introduce REFIOM A de forma dividida en un tanque de mezcla 3 provisto de medios de agitación 4 dentro de una unidad de pulpado 1 que comprende además un tanque de autoclave 5. Ahí se mezcla con agua limpia en pequeñas cantidades para formar una suspensión acuosa, o pulpa, D. A este respecto, se agrega agua en una relación de peso líquido/sólido de aproximadamente dos, pero que puede ir mucho más allá (hasta cinco, por ejemplo) dependiendo de la naturaleza del REFIOM que se desea procesar.
- [0039] Al mismo tiempo, se añade ventajosamente carbonato de sodio Na_2CO_3 al tanque 3 a razón del 25% en peso de este reactivo en relación con la masa bruta (MB) de REFIOM que se desea tratar.
- 10 [0040] Una vez formada, la suspensión fresca D que contiene el Na_2CO_3 se dirige a un tanque de autoclave de maduración térmica 5.
- 15 [0041] Este tiene una pared de metal calentada por resistencia eléctrica 6 y está cerrada por una tapa hermética 7 para evitar la pérdida de líquido por evaporación. De manera conocida, este tanque está provisto de una célula de medición 8 que monitorea continuamente la conductancia eléctrica de la suspensión en el tanque 5 para compararla con un valor predeterminado establecido representativo de la conductancia de una suspensión de referencia madurada. Entonces, el operario podrá llevar a cabo la etapa de maduración completa, excepto por el método empírico que consiste, para una temperatura dada, en fijar la duración.
- 20 [0042] Se observará a este respecto que este tratamiento térmico se lleva a cabo ventajosamente cerca de la temperatura de ebullición de la suspensión a presión atmosférica estándar (90 °C, por ejemplo), por lo tanto, "a una temperatura templada" según el término utilizado, en este caso con una duración de entre 16 y 24 horas.
- 25 [0043] Al final de este paso de maduración térmica, la suspensión madurada E se dirige a una unidad de lavado 2.
- [0044] Cabe señalar que el carbonato de sodio se puede agregar, alternativamente, después de la maduración térmica de la suspensión, pero este no es un procedimiento alternativo, puesto que la preferencia es la adición del reactivo a la suspensión fresca. Esta operación no se muestra en la figura.
- 30 [0045] La unidad comprende un tanque de lavado 9 en funcionamiento secuencial sincronizado con la secuencia de lavado, o preferiblemente una batería de varios tanques sucesivos (dos tanques 9a y 9b en la figura) montados en serie, posiblemente en funcionamiento continuo, y cada uno de los cuales luego se asignará a un lavado determinado en la secuencia considerada. Cada tanque de lavado está provisto de un separador líquido/sólido 10 en la salida, y esta separación se puede realizar por centrifugación, por filtro prensa o por cualquier otro medio adecuado. A cada tanque se le suministra una solución de lavado F, que puede ser simplemente agua.
- 35 [0046] Preferiblemente, la relación líquido/sólido acumulada durante las sucesivas operaciones de lavado no excederá de 50 en peso. Sin embargo, el lavado se puede realizar de diferentes maneras.
- 40 [0047] Es posible, por ejemplo, realizar cinco lavados sucesivos con una relación líquido/sólido en peso de 5 o cuatro lavados sucesivos con una relación líquido/sólido en peso de 10, o cualquier otra mezcla, siempre que se respete el principio de una secuencia de lavados repetitivos.
- 45 [0048] La duración del contacto para la solución de lavado/REFIOM es del orden de 2 a 3 horas para cada secuencia de lavado.
- [0049] Después del primer lavado agregando agua 18a al tanque 9a, el REFIOM se remoja de nuevo, agregando agua 18b, al segundo tanque de lavado 9b para volver a formar una suspensión acuosa (o también pulpa), con una relación líquido/sólido preferiblemente cercana a 5.
- 50 [0050] Según una implementación de la invención, entre estos dos lavados sucesivos tiene lugar una operación de neutralización, separada de estas últimas.
- 55 [0051] Durante este paso de neutralización, que tendrá lugar en un segundo tanque de pulpado, o tanque de repulpado 17 dedicado a esta función, y que durará aproximadamente 2 horas, se introduce un agente que reduce el pH en el tanque en cuestión al mismo tiempo que el agua de pulpado.
- 60 [0052] Se introduce monóxido de carbono, CO_2 , en estado gaseoso, por burbujeo en la pulpa mediante inyectores montados para este fin a través del fondo del tanque 17.

- [0053] El gas inyectado, rico en CO₂, será ventajosamente gas producido por la incineración de residuos urbanos. Este gas se trata primero haciéndolo pasar a través de un purificador de gas cuyo residuo recuperado constituye REFION.
- 5 [0054] Una vez limpiado, por ejemplo al pasar a través de un filtro de bolsa, este gas sigue siendo rico en CO₂. Por lo tanto, puede recuperarse útilmente antes de ser liberado a la atmósfera y redirigido a la unidad de descontaminación de REFION. En la figura, la fuente de CO₂ está simbolizada por una bombona de gas 16.
- [0055] Por lo tanto, este tanque de repulpado 17 está equipado en su parte inferior con medios de inyección 15 de gas de burbujeo y con medios de mezcla 14 para permitir una acción óptima del CO₂ en toda la pulpa.
- 10 [0056] El tanque 17 también puede estar equipado con medios para la recuperación de gases no mostrados.
- [0057] Un detector que mide la cantidad de CO₂ todavía presente en los gases se puede instalar en este punto para reciclar los gases presentes en el tanque de pulpado 17 si su contenido de CO₂ todavía es lo suficientemente alto como para neutralizar efectivamente la cal residual contenida en la pulpa o, de lo contrario, redirigirlos a la atmósfera.
- 15 [0058] El tanque de repulpado 17 está equipado además con un sensor 13 que permite medir continuamente el pH de la pulpa durante la etapa de neutralización.
- [0059] Cuando comienza el paso de neutralización, este pH será de alrededor de 12,6, que es el valor de pH de tampón de la cal.
- 20 [0060] El paso de neutralización se considerará completo cuando el pH haya disminuido en aproximadamente 3,5 puntos, para alcanzar, en cualquier caso, un valor igual o menor a 9,2.
- 25 [0061] La pulpa neutralizada M sufre una separación sólido/líquido 10. La fracción líquida J, como la fracción líquida la procedente del primer lavado en el tanque 9a y su contraparte lb procedente del segundo lavado en el tanque 9b, se dirigen a la unidad 11 para el tratamiento de las aguas de lavado, y la fracción sólida N se introduce en el segundo tanque de lavado 9b (o se vuelve a hacer circular en el tanque 19a si los lavados sucesivos se llevan a cabo en el mismo tanque).
- 30 [0062] Los siguientes lavados se llevan a cabo de la misma manera que el primer lavado descrito anteriormente.
- [0063] Una separación final líquido/sólido 10 de la suspensión G obtenida al final de la operación de lavado permite extraer la fracción sólida inerte H con el fin de su reutilización como escoria fina de categoría V, aplicable en ingeniería de carreteras, por ejemplo.
- 35 [0064] De manera conocida, las fracciones líquidas recogidas la, J e lb se acondicionarán ventajosamente en salmuera P por medio de una unidad de desalinización 11.
- 40 [0065] Esta unidad puede estar compuesta por equipos comerciales de CMV (compresión mecánica de vapor), que incluyen un evaporador de vacío o membranas de nanofiltración, por ejemplo.
- [0066] El agua purificada recogida K puede ser redirigida ventajosamente por medios de bombeo 12 a la unidad de pulpado 1 o a la unidad de lavado 2.
- 45 [0067] La salmuera P, por su parte, puede reutilizarse opcionalmente como fundente para carreteras después de la purificación, o tratarse según técnicas conocidas para la estabilización/consolidación de los REFION con ligantes hidráulicos y polisulfuros con miras a su almacenamiento como desecho.
- 50 [0068] Se trataron dos muestras con el método de acuerdo con la invención añadiendo 25% en peso de carbonato de sodio a la masa bruta de REFION.
- [0069] Para la muestra R1, la neutralización por burbujeo con CO₂ en el tanque de repulpado 17 se llevó a cabo después de un segundo lavado, y para la muestra R2 después de un primer lavado.
- 55 [0070] El ejemplo numerado registrado en la tabla siguiente da las cantidades liberadas por la fracción sólida H recuperada al final del tratamiento, expresada en mg/kg de materia seca para una relación de peso líquido/sólido de diez determinada por la aplicación de la prueba de lixiviación NF EN 12457-3.
- 60

[0071] Los resultados deben compararse con los valores dados en la última columna. De hecho, estos son los valores límite aplicables a los desechos admisibles en los centros de eliminación de clase III de acuerdo con la Decisión n.º 2003/33/CF de 19 de diciembre de 2002.

5 **Ejemplo 1**

[0072]

Referencia de la prueba	R1	R2	
Tratamiento térmico	22 h en ebullición L/S = 2		
Na ₂ CO ₃ añadido (kg/t de MB)	250	250	
Lavado	2 lavados con L/S = 5 durante 2 h	1 lavado con L/S = 5 durante 2 h	Umbrales Clase III
Neutralización	CO ₂ , L/S = 10 * durante 2 h	CO ₂ , L/S = 10 * durante 2 h	
Lavado post neutralización	2 lavados a L/S = 5 durante 2 h	3 lavados a L/S = 5 durante 2 h	
Arsénico	-	< 0,1	0,5
Bario	-	< 2	20
Cadmio	-	< 0,01	0,04
Cromo	0,4	0,5	0,5
Cobre	-	< 0,5	2
Níquel	-	< 0,08	0,4
Plomo	0,9	0,5	0,5
Zinc	1,8	<0,5	4
Cloruros	<500	70	800
Sulfatos	<500	240	1000
Fracción soluble	-	2780	4000
Referencia de la prueba	R1	R2	
pH	10,7	10,2	-
* la relación L/S de 5 no se pudo respetar durante las pruebas de laboratorio debido a los dispositivos utilizados.			

10 [0073] Cuando la neutralización se realiza después del primer lavado es más efectiva, especialmente para los valores de plomo y zinc, que cuando se realiza después del segundo lavado. Por este motivo esta variante es la variante preferida de la invención.

15 [0074] Si se alcanza un pH de 9,2 al final del paso de neutralización, puede resultar difícil mantenerlo en este valor hasta el final del proceso, porque durante los lavados sucesivos después de la neutralización la cal de los REFIO M continuará disolviéndose y, por lo tanto, tenderá a elevar el pH.

20 [0075] En una variante del proceso, los REFIO M primero se someten a un prelavado de decoloración antes del paso de maduración térmica de la pulpa. Tal prelavado también permite agregar menos carbonato de sodio durante la etapa de maduración. Con este fin, los REFIO M A se introducen en forma dividida en un tanque de prelavado (no mostrado en la figura) dispuesto aguas arriba de la unidad de tratamiento 1.

25 [0076] Se mezclan en el mismo, durante aproximadamente dos horas, con una solución acuosa, ventajosamente agua limpia, en una relación líquido/sólido en peso de 10. El tanque de prelavado está provisto a su salida de un separador líquido/sólido que permite separar los REFIO M A previamente lavados del líquido de lavado cargado con cloruros.

[0077] Los REFIO M prelavados se introducen en la unidad de procesamiento adecuada para someterse a las operaciones de pulpado, maduración, lavado y neutralización descritas anteriormente.

[0078] Dos muestras R3 y R4 se trataron con el método de acuerdo con la invención. Las muestras provenían del mismo REFION. Para R3 se añadió carbonato de sodio al 25%, y para R4 se añadió carbonato de sodio al 14%, pero los residuos se lavaron previamente.

5 [0079] El siguiente ejemplo numerado proporciona las cantidades liberadas por la fracción sólida H recuperada al final del proceso, expresadas en mg/kg de materia seca para una relación líquido/sólido de aproximadamente diez determinada por la aplicación de la prueba de lixiviación NF EN 12457-3.

10 [0080] Los resultados deben compararse con los valores dados en la última columna. De hecho, estos son los valores límite aplicables a los desechos admisibles en los centros de eliminación de Clase III de acuerdo con la Decisión n.º 2003/33/CF de 19 de diciembre de 2002.

Ejemplo 2

15 [0081]

Referencia de prueba	R3	R4	
Prelavado	-	L/S = 10 durante 2 h	
Tratamiento térmico	22 h. en ebullición L/S = 2		
Na ₂ CO ₃ añadido (en kg/t de MB)	250	140	
Lavado	L/S = 5 durante 2 h	L/S = 5 durante 2 h	Umbrales de clase III
Neutralización	CO ₂ a L/S = 10 * durante 2 h	CO ₂ a L/S = 10 * durante 2 h	
Lavado post neutralización	3 lavados a L/S = 5 durante 2 h	3 lavados a L/S = 5 durante 2 h	
Pérdida de masa en %	17,7	37,9	
Arsénico	-	-	0,5
Bario	-	-	20
Cadmio	-	-	0,04
Cromo	0,3	0,5	0,5
Cobre	< 0,5	< 0,5	2
Níquel	-	-	0,4
Plomo	0,2	0,2	0,5
Zinc	< 0,5	< 0,5	4
Cloruros	75	60	800
Sulfatos	520	670	1000
Fracción soluble	4000	1800	4000
pH	11,2	10,9	-
* la relación L/S de 5 no se pudo respetar durante las pruebas de laboratorio debido a los dispositivos utilizados.			

[0082] Sin el prelavado, la pérdida de masa es menos significativa. Esto se debe al hecho de que los cloruros se lixivian antes del tratamiento térmico.

20 [0083] El proceso de acuerdo con la invención, en sus dos variantes, es satisfactorio, ya que permite que los residuos tratados tengan una fracción lixiviable que es muy poco contaminante, cercana a la de los denominados residuos inertes.

25 [0084] Como ya se ha señalado, la invención encuentra una aplicación preferida en el campo del tratamiento de los REFION, para el que además se ha diseñado. Sin embargo, sigue siendo aplicable a todos los residuos del proceso

térmico que contienen metales pesados en un medio alcalino que los hace no estabilizados o evolutivos en su estado y, por lo tanto, lixiviables de forma natural.

5 [0085] Huelga decir que la invención no se limita a las formas de realización ejemplares descritas anteriormente, sino que se extiende a múltiples variantes o equivalentes en la medida en que se respete su definición, como se indica en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para el tratamiento hidrometalúrgico en medio acuoso de residuos industriales que contienen metales pesados y sales, como los residuos de la depuración de gases de incineración de residuos urbanos o REFIOM (A), según el cual los residuos se suministran en forma dividida, se acondicionan en una suspensión acuosa que se madura térmicamente antes de recoger una suspensión madurada (E) que se somete a lavado con agua mediante operaciones repetitivas de lavado/separación de sólidos/líquidos hasta que la fracción sólida de dicha suspensión madurada alcanza un nivel deseado de inocuidad para el medio ambiente, dicho proceso **caracterizado por el hecho de que**
- 10 después del madurado térmico de la suspensión acuosa, se lleva a cabo una etapa separada de neutralización de la fracción sólida de la suspensión madurada tratándola con un agente químico para reducir su pH, donde dicho agente es dióxido de carbono en estado gaseoso.
- 15 2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** dicho paso separado de neutralización se lleva a cabo antes del lavado con agua.
3. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** dicho paso separado de neutralización se lleva a cabo entre dos operaciones de lavado sucesivas.
- 20 4. Proceso según la reivindicación 3, **caracterizado por el hecho de que** el paso de neutralización se lleva a cabo después de la primera operación de lavado.
5. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** dicho pH se reduce a un valor de 9.
- 25 6. Proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 5, **caracterizado por el hecho de que** dicha operación de neutralización se lleva a cabo remojando la fracción sólida con una relación líquido/sólido de cinco.
- 30 7. Instalación de tratamiento para llevar a cabo el proceso según la reivindicación 1 que comprende una unidad de pulpado (1) provista de un tanque de remojo (3) provisto de medios de agitación (4) y un tanque de maduración (5) provisto de medios de calentamiento (6), seguido, en el orden cronológico del tratamiento, por una unidad de lavado (2) que comprende al menos un tanque de lavado (9a, 9b), en el que dicha unidad de lavado (2) también está provista de un tanque de neutralización autónomo (17) equipado con medios (15) para introducir materia añadida conectados a una fuente (16) para suministrar un agente reductor del pH, **caracterizada por el hecho de que** el tanque de neutralización autónomo (17) está equipado con medios de agitación (14) y **de que** dichos medios de introducción (15) están constituidos por medios de inyección de gas de burbujeo montados a través del fondo del tanque de neutralización (17), donde dicho gas es dióxido de carbono.
- 35 8. Instalación según la reivindicación 7 **caracterizada por el hecho de que** dichos medios de inyección de gas están conectados a una fuente de suministro de gas constituida por una unidad de recuperación de gases que proviene de la chimenea de un incinerador.
- 40

