



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 187 349**

② Número de solicitud: 200101115

⑤ Int. Cl.⁷: C02F 11/00

A62D 3/00

C04B 7/24

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **10.05.2001**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2003**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.06.2003

⑦ Solicitante/s:
UNIVERSIDAD DE CANTABRIA.
Pabellón de Gobierno, Avda. de los Castros/n
39005 Santander, Cantabria, ES

⑦ Inventor/es: **Andrés Payán, Ana María;**
Coz Fernández, Alberto;
Irabien Gulias, José Ángel;
Ruiz Puente, Carmen y
Viguri Fuente, Javier

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Procedimiento de inertización de lodos que contienen carga contaminante orgánica e inorgánica.**

⑤ Resumen:

Procedimiento de inertización de lodos que contienen carga contaminante orgánica e inorgánica. Un procedimiento de inertización de residuos mezclados (de carácter orgánico e inorgánico) se realiza mediante el desarrollo de formulaciones de solidificación/estabilización (S/E), basados en la mezcla del residuo con aglomerantes hidráulicos, como cemento Portland y finos de recuperación de arenas de fundición, de carácter residual y, con la inclusión de pequeñas cantidades de aditivos específicos como: lignosulfonato cálcico magnésico, y carbón activo, de carácter comercial, y negro de humo y humo de sílice, de carácter residual. Los residuos estabilizados obtenidos de acuerdo a este procedimiento están caracterizados: por su manejabilidad; por su consistencia monolítica; por la reducción de volumen relativo respecto al residuo original; por su viabilidad económica y; por asegurar un impacto ambiental admisible en la gestión en vertederos (de acuerdo a las regulaciones en vigor). El procedimiento desarrollado es aplicable a residuos con potenciales contaminantes orgánicos o inorgánicos generados en sectores industriales tales como, siderurgia, textil, farmacéutico, fitosanitarios, etc.

ES 2 187 349 A1

DESCRIPCION

Procedimiento de inertización de lodos que contienen carga contaminante orgánica e inorgánica.

La presente invención se refiere, a un procedimiento de inertización de residuos mezclados (de carácter orgánico/inorgánico), en particular a lodos de fundición, siendo su objetivo fundamental desarrollar formulaciones aglomerante/residuo, y evaluar, la movilidad de los contaminantes potencialmente peligrosos en dichas formulaciones, con el fin de asegurar un impacto ambiental admisible (de acuerdo a las regulaciones en vigor) en la gestión en vertederos de dichos residuos.

La presente invención se aplica directamente a actividades industriales de fundición y con una adaptación específica a sectores industriales cuyas actividades generan residuos de carácter mixto (orgánico/inorgánico) o a actividades empresariales dirigidas hacia la gestión de residuos, por lo que la potencial aplicación se amplifica considerablemente.

Antecedentes de la invención

Dentro de los procesos físicos-químicos de tratamiento de residuos potencialmente peligrosos la Solidificación/Estabilización resulta la vía más adecuada para tratar los lodos de fundición (1-2) con el fin de reducir el comportamiento potencialmente tóxico del residuo y en su caso proceder a utilizar el material resultante o efectuar su deposición en vertedero controlado.

Se ha comprobado que los residuos contaminantes inorgánicos, especialmente metales son susceptibles de S/E por diversos procedimientos, que en general han sido recogidos en formulaciones patentadas (3). Las tecnologías S/E aplicadas a los contaminantes orgánicos plantean mucha mayor controversia dado que muchos de los aglomerantes utilizados habitualmente en estas técnicas (basados en cemento o productos con propiedades puzolánicas) se ven degradados por los compuestos orgánicos que se pretende inertizar. Como consecuencia, tanto técnicamente como legalmente, los procesos de S/E para residuos orgánicos han sido menos desarrollados y, los datos bibliográficos son frecuentemente contradictorios (4). Esta situación hace imposible la generalización de los tratamientos de S/E a grupos de residuos, haciéndose necesario un estudio específico de la aplicación de estas tecnologías a cada tipo de residuo que presenta contaminantes orgánicos.

Bibliografía

- (1) **Freeman, H. y Harris, E.F.** (Eds.), 1995. *Hazardous Waste Remediation*. Innovative treatment Technologies, Lancaster, Pennsylvania.
- (2) **Conner, J.R.**, 1990. *Chemical Fixation and Solification of hazardous Wastes*, Van Nostrand Reinhold, New York.
- (3) **Conner, J.R. y Hoeffner, S.L.**, 1998. *A Critical Review of Stabilization/Solidification Technology*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 28 (4), 397-462.

- (4) **Méhu, J., Keck, G., Navarro, A.** (Eds.), 1999. *Proceeding of the International Congress on Waste Stabilization & Environment 99*, Lyon, France. (ISBN 2-905015-40-3).

Descripción de la invención

La innovación pretende principalmente proporcionar un procedimiento de S/E que permita gestionar los lodos con carga contaminante orgánica/inorgánica, en bloques compactos que presenten una evaluación ambiental satisfactoria basada en el parámetro global de ecotoxicidad (normativa española), la movilidad de metales en el lixiviado TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), especialmente Zn y Pb, (normativa US EPA) y movilidad de contaminantes orgánicos, fundamentalmente fenoles, en base al ensayo de lixiviación con agua destilada DIN-38414-S4 (propuesta Unión Europea), y además los siguientes objetivos: que sean manejables con equipos convencionales de manejo de residuos; que tengan consistencia monolítica; baja permeabilidad al agua y; disminución del volumen relativo respecto al residuos orgánico.

De acuerdo a la presente invención un lodo orgánico/inorgánico es solidificado/estabilizado, mezclándolo con cantidades apropiadas de aglomerante de carácter hidráulico como son cemento Portland (comercial) y finos de arenas de fundición (residual) y; añadiendo pequeñas cantidades de aditivos específicos, de carácter comercial, como el *Lignosulfonato* y *Carbón Activo*; y de carácter residual como el *Negro de Humo* y *Humo de Sílice*, en función de la composición del lodo en cuestión.

Para la aplicación del procedimiento según la invención el origen de los lodos de carácter orgánico e inorgánico no es crítico. El invento está especialmente sin embargo adaptado a lodos de fundición que proceden de un sistema húmedo de limpieza de gases de fusión, de difícil manipulación por su elevada humedad (alrededor de un 50 %) y elevada ecotoxicidad. La contaminación presente en el residuo se asocia en la etapa de caracterización a un elevado contenido del metal cinc que se moviliza y a una contaminación por compuestos orgánicos de carácter fenólico fundamentalmente. Se han seleccionado los lodos de fundición como el residuo tipo, que a pesar de suponer un volumen cuantitativamente menor a otros, plantea unos problemas científicos y técnicos mayores, que se deben resolver para una apropiada gestión ambiental. La gestión de este residuo en escombreras supone un elevado riesgo ambiental, lo que refuerza la necesidad de pretratamiento antes de su vertido, para que esto se lleve a cabo con seguridad. Con este objetivo se han desarrollado formulaciones de S/E para el tratamiento de dicho residuos mediante el empleo de aglomerantes y la inclusión de aditivos específicos.

El cemento Portland se ha seleccionado como aglomerante hidráulico, por las ventajas que presenta, destacando entre otras: a) la tecnología del cemento es conocida (manejo, mezcla, fraguado y endurecimiento), b) el cemento es muy utilizado en el campo de la construcción por lo que el coste

del material es relativamente bajo, c) la eliminación excesiva de agua en los lodos y residuos con alto porcentaje en humedad no es necesaria, ya que se requiere agua para la hidratación, d) el sistema tiene capacidad para admitir variaciones en la composición química del residuo y e) la alcalinidad del cemento puede neutralizar los residuos ácidos. El principal inconveniente en el empleo del cemento como principal constituyente es la presencia de ciertos contaminantes, generalmente de carácter orgánico que pueden retardar o inhibir la hidratación adecuada y, en consecuencia, el fraguado y endurecimiento del material, por esta razón se le añade distintos aditivos para evitar estas interferencias en la hidratación.

La cantidad de aglomerante hidráulico a emplear va a depender de diversos parámetros, en particular del aglomerante seleccionado, de la composición de los lodos y de las propiedades buscadas para los productos obtenidos del procedimiento de S/E, principalmente su consistencia física y su comportamiento en los ensayos de toxicidad. En la práctica, se recomienda emplear una cantidad inferior al 30%, del peso total de la mezcla, es decir una relación cemento/residuo = 30/70. Las relaciones comprendidas entre 15 y 30% en peso de la mezcla son especialmente recomendables.

En el procedimiento se emplea también como aglomerante "finos de recuperación de arenas de fundición" se refieren a las partículas (< 200 μm) que se recogen principalmente en los sistemas de colección de partículas durante la operación de desmoldeo de las piezas llevado a cabo en el proceso de fundición. Los finos de arena se adicionan para mejorar la mezcla, ya que actúa como material abrasivo, para eliminar principalmente los sólidos que se pegan en las paredes y las paletas de la mezcladora, para amortiguar el pH alcalino del cemento, para absorber compuestos orgánicos en su parte carbonosa, y para mejorar las propiedades físicas de la mezcla como un aporte de sílice y alúmina, además constituyen un subproducto, con lo que se soluciona con su uso un doble problema. Se le añade a la mezcla una cantidad que varía entre 10 y 60% del total de masa.

En la presente patente se reivindica la utilización de aditivos específicos a la mezcla residuo aglomerante para mejorar las propiedades físicas y químicas de los productos S/E con un porcentaje de residuo elevado (70%).

- *Lignosulfonato cálcico magnésico* de baja viscosidad reactivo utilizado ampliamente como agente plastificante en el cemento, principalmente para mejorar las propiedades físicas, aunque también en la inmovilización de compuestos.
- *Carbón activo*, aditivo que se utiliza para mejora de las propiedades finales de las mezclas desarrolladas, fundamentalmente indicado para adsorber los compuestos orgánicos solubles, y por lo tanto resulta un método eficaz de estabilización de carga tóxica orgánica, el único inconveniente que presenta es su coste tan elevado.
- *Negro de humo tipo N-220* se utiliza fun-

damentalmente para absorber compuestos orgánicos solubles, su coste es bajo por ser un subproducto.

- *Humo de sílice (Sikacrete-HD)*, aditivo de construcción, es un subproducto en los procesos de fundición de metal silíceo y aleaciones de ferrosilicio. Se ha seleccionado como aditivo por su estructura amorfa, el alto contenido en silicio (más del 75%) y la gran superficie específica, hacen que sea un reactivo muy utilizado en procesos con cal o cemento, confiriéndole al producto final mejoras reconocidas tanto en la inmovilización de metales como de orgánicos.

Las cantidades de aditivo utilizadas están comprendidas entre 1-10% en peso total de la mezcla (residuo + aglomerante + aditivo), siendo en la práctica recomendados cantidades menores del 5% dependiendo de la composición del residuo, excepto para el Lignosulfonato que están comprendidas entre 0,5-1%.

El contenido de agua en el proceso es aportado por el propio residuo, lodo de fundición, a la mezcla, que oscila entre 50-60%. Se ha comprobado que es cantidad suficiente para que se den las reacciones de hidratación de los compuestos del cemento y permite homogeneizar la mezcla y evitar etapas de secado que encarecen el proceso. Sin embargo con objeto de regular el contenido de agua final, puede ser añadida agua si es necesaria. En todos los casos una cantidad de agua de 25-50% en peso en el total de mezcla es suficiente.

El desarrollo de las formulaciones de S/E se llevo a cabo mediante la realización de mezcla de residuos con aglomerantes y aditivos específicos en una mezcladora industrial a escala de laboratorio CEMEX, con un tiempo de mezclado menor o igual de 10 minutos. Los absorbentes utilizados como aditivos (carbón activo y negro de humo) se han adicionado al mismo tiempo que el cemento en la mezcladora ya que se ha demostrado experimentalmente, que esto no repercute en la retención de la carga tóxica orgánica e inorgánica.

La mezcla procesada se almacena en botes que ejercen de moldes, en oscuridad y a una temperatura 22+3°C para su curado durante 7,28 y/o 56 días, transcurridos los cuales se comienzan los ensayos para evaluar los sólidos obtenidos.

A un nivel comercial, la etapa de mezclado y las subsiguientes etapas de fraguado y curado de los lodos orgánicos/inorgánicos con los aglomerantes y aditivos propuestos en la invención pueden llevarse a cabo con técnicas de mezclado convencionales.

La disminución de volumen del residuo varía entre un 3 y 30% (volumen relativo respecto al residuo original) en las mezclas monolíticas, en torno al 30% preferentemente, muy por encima de los métodos convencionales, en los que también se usan aglomerantes de carácter hidráulico.

Descripción de un modo de realización

El ejemplo cuya descripción sigue va a demostrar el interés de la invención. Se trataron lodos tomados de un sistema de limpieza de gases de fusión, denominados "Lodos de fundición", con una humedad en torno al 50%. La composición ponderal de los lodos se consigna en la Tabla 1.

Estos lodos presentan una alta toxicidad, con valores de ecotoxicidad (EC_{50}) por debajo del límite impuesto en la normativa española (< 3.000 mg/l) (Tabla 2).

Los lodos de fundición presentan una alta movilidad de cinc y fenoles fundamentalmente que se apoda en las concentraciones obtenidas en los lixiviados, según la norma TCLP y DIN 38414-S4 (Tabla 3 y 4 respectivamente).

TABLA 1

Composición	Porcentaje (%)
PbO	0,72
ZnO	57,1
SiO ₂	2 18,2
Fe ₂ O ₃	14,8
MnO	2,17
CaO	1,57
K ₂ O	1,44
SO ₃	1,33
SnO ₂	1,22
Al ₂ O ₃	0,57
MgO	0,54
Total	99,66

TABLA 2

Parámetro	Lodo	Mezclas S/E	
		7 días	28 días
Humedad (%)	47,49	31,00	30,29
Volumen (%)	0	-37,3	-18,1
Forma Física	Lodo	Monolito	Monolito
TCLP			
pH	6,49	11,46	10,66
EC ₅₀ (mg/l)	769	103.550	>10 ⁶

TABLA 3

Parámetro	Lodo	Mezclas S/E	
		7 días	28 días
TCLP			
pH	6,49	11,46	10,66
Pb (mg/l)	<1.d.	<1.d.	<1.d.
Zn (mg/l)	1.988	0,63	0,07
Fe (mg/l)	384	0,09	<1.d.
Si (mg/l)	18,42	0,33	0,40
Mn (mg/l)	24,0	<1.d.	<1.d.
Al (mg/l)	0,25	2,58	1,81
Ca (mg/l)	198,2	1.889	1.874

TABLA 4

Parámetro	Lodo	Mezclas S/E	
		7 días	28 días
DIN-S4			
pH	9,10	12,25	12,19
COT (mg/l)	45,3	14,53	17,10
Fenoles (mg/l)	9,95	3,52	1,74
Cn ⁻ (mg/l)	0,14	<1.d.	<1.d.
Pb (mg/l)	<1.d.	<1.d.	<1.d.
Zn (mg/l)	<1.d.	1,79	1,56
Fe (mg/l)	<1.d.	0,44	0,39
Si (mg/l)	1,28	1,39	1,19
Mn (mg/l)	0,02	<1.d.	<1.d.
Al (mg/l)	0,21	12,79	8,97
Ca (mg/l)	23,10	92,03	81,59

En el ensayo de inertización se mezclaron 1,4 kg de residuo (70%), con una humedad de 47,49%, con 300 gramos de cemento Portland (15%), tipo CEMI/42,5 R, con 200 gramos de finos de recuperación de arenas de fundición (10%) y, dosificando como aditivo 100 gramos de Negro de Humo, N-220, (5%), lo que supone una cantidad total de 2 kg. De modo que la proporción residuo/(aglomerante+aditivo) fue de 70/30.

El aditivo utilizado se ha adicionado al mismo tiempo que la mezcla de aglomerante (cemento Portland y finos de arena de fundición). El proceso se llevo a cabo en una mezcladora industrial a escala de laboratorio CEMEX W-20, X-026, completándose la homogeneización en 10 minutos. A continuación la mezcla resultante se descargo y se traspaso a un recipiente que actúa como molde. Se cierra herméticamente y se mantiene a temperatura ambiente en oscuridad para provocar el fraguado y endurecimiento de las mezclas.

Una vez finalizado el tiempo de curado, se obtiene una mezcla de consistencia monolítica, con una disminución de volumen respecto al inicial de 37% y 18%, al cabo de 7 y 28 días respectivamente. Inmediatamente se realizaron los ensayos de lixiviación obteniéndose los resultados de las Tablas 3 y 4. Comparando los valores obtenidos con los del residuo inicial, se aprecia el progreso aportado por la invención en lo que concierne a la inertización de carga tóxica inorgánica (concretamente de cinc) y orgánica (fundamentalmente fenoles), de los lodos de fundición, obteniéndose unos valores de ecotoxicidad (EC_{50}) >10⁶, lo que indican que el residuo final es no ecotóxico, de acuerdo a la legislación vigente (Ley Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de inertización de lodos que contienen carga contaminante orgánica e inorgánica conjuntamente **caracterizado** porque se añaden a los lodos, un aglomerante hidráulico, cemento Portland, de carácter comercial, con la inclusión de una pequeña cantidad de aditivo específico y, se somete la mezcla así obtenida a un proceso de fraguado, endurecimiento y curado, para que cumpla los objetivos de manejabilidad, reducción de volumen relativo y, movilidad de elementos potencialmente peligrosos por debajo de los límites regulados.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el aglomerante hidráulico, cemento Portland se emplea en una cantidad de 20-30% en peso de la mezcla total con un porcentaje de residuo elevado, en torno al 70%, en función de la composición del lodo residual.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque se emplea como aditivo específico lignosulfonato cálcico magnésico, de carácter comercial, en una cantidad de 0,5-1% en peso de la mezcla total.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque se emplea como aditivo específico carbono activo, de carácter comercial, en una cantidad de 1-5% en peso de la mezcla total.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque se emplea como aditivo específico negro de humo tipo N-220, de carácter residual, en una cantidad de 1-5% en peso de la mezcla total.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque se emplea como adi-

tivo específico humo de sílice (Sikacrete-HD), de carácter residual, en una cantidad de 1-5% en peso de la mezcla total.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el aglomerante hidráulico, es una mezcla de, cemento Portland, de carácter comercial y, de finos de recuperación de arenas de fundición, de carácter residual.

8. Procedimiento según la reivindicación 1 y 7, **caracterizado** porque los aglomerantes antes citados se emplean en una cantidad 15-20% de cemento Portland y 10-15% los finos de recuperación de arenas de fundición en peso de la mezcla total, con un porcentaje de residuo elevado, en torno al 70%, en función de la composición del lodo residual.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 7 y 8, **caracterizado** porque se emplea como aditivo específico lignosulfonato cálcico magnésico, de carácter comercial, en una cantidad de 0,5-1% en peso de la mezcla total.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 7 y 8, **caracterizado** porque se emplea como aditivo específico carbono activo, de carácter comercial, en una cantidad igual o menor de 1% en peso de la mezcla total.

11. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 7 y 8, **caracterizado** porque se emplea como aditivo específico negro de humo tipo N-220, de carácter residual, en una cantidad igual o menor de 1% en peso de la mezcla total.

12. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 7 y 8, **caracterizado** porque se emplea como aditivo específico humo de sílice (Sikacrete-HD), de carácter residual, en una cantidad igual o menor de 1% en peso de la mezcla total.

40

45

50

55

60

65



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: C02F 11/00, A62D 3/00, C04B 7/24

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X Y	US 4230568 A (CHAPPELL) 28.10.1980, resumen; ejemplo 6.	1 2-12
Y	FR 2735120 A (SANDOZ) 13.12.1996, resumen; páginas 2,7.	1-12
X	EP 535757 A (PELT & HOOYKAAS B.V.) 07.04.1993, resumen; página 4, líneas 21-27,42-53; reivindicaciones 9,11.	1
X	EP 535758 A (PELT & HOOYKAAS B.V.) 07.04.1993, resumen; reivindicaciones 5,8.	1
X	EP 375044 A (BIGELLI) 27.06.1990, página 3, líneas 18-35; ejemplos 2,8.	1,7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

30.04.2003

Examinador

M. Ojanguren Fernández

Página

1/1