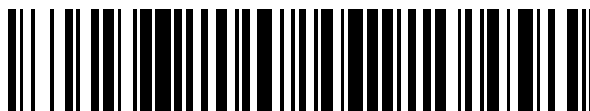


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 198**

51 Int. Cl.:

B09B 3/00 (2006.01)

B09C 1/08 (2006.01)

C02F 11/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2006 PCT/IB2006/052829**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2007 WO07023424**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2006 E 06795670 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2016 EP 1868747**

54 Título: **Método para la neutralización y solidificación de un alquitrán ácido o suelo que comprende un alquitrán ácido**

30 Prioridad:

15.03.2005 BE 200500133

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

31.10.2016

73 Titular/es:

**DEC (100.0%)
SCHELDEDIJK 30
2070 ZWIJNDRECHT, BE**

72 Inventor/es:

PENSAERT, STANY

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 588 198 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

Método para la neutralización y solidificación de un alquitrán ácido o suelo que comprende un alquitrán ácido

La invención se refiere a un método para la neutralización y solidificación en un producto de tipo hormigón aglomerado de un alquitrán ácido y/o suelo contaminado que comprende un alquitrán ácido, en el que el alquitrán ácido y/o el suelo contaminado que lo contiene se ponen en contacto con un agente de tratamiento, como se describe en el preámbulo de la primera reivindicación.

En el pasado, el refinado de las fracciones de petróleo se llevó a cabo químicamente, entre otras cosas por medio de tratamiento de las fracciones de petróleo por ejemplo con ácido sulfúrico y/o ácido sulfúrico fumante. En este proceso, que se llevó a cabo a gran escala, se liberó un residuo, denominado alquitrán ácido sobre un lodo ácido. El lodo ácido también comprende, junto con un exceso de ácido sulfúrico, entre otras cosas, ácidos de azufre, ésteres, compuestos orgánicos con elevado peso molecular, productos de lodo y agua emulsionada en los mismos. Generalmente, el lodo ácido tiene un color de marrón oscuro a negro. Debido a la gran escala en la cual se lleva a cabo el refinado, ahora están presentes diferentes ubicaciones de almacenamiento diferentes en Bélgica y otros países, en los cuales se almacenan cantidades sustanciales de lodo ácido. El lodo ácido puede aparecer en diferentes formas físicas, concretamente como fluido con una viscosidad relativamente baja, por ejemplo, un material oleoso o un material en estado sólido. El lodo ácido también puede almacenarse en tanques diferentes, pero la mayor parte del tiempo se almacena en las denominadas cubetas de lodo ácido. En el último caso, el lodo por ejemplo se almacena en cubetas sin sellado inferior (por ejemplo en forma de un papel metalizado), lo cual por supuesto resulta indeseable debido al riesgo de fuga, con contaminación de suelo y agua subterránea como consecuencia. Debido al exceso del ácido sulfúrico presente de forma residual en el lodo ácido, el lodo ácido muestra características de ácido a muy ácido en agua que lo convierten en un lodo ácido extremadamente corrosivo. Cuando se almacena el lodo ácido al aire abierto, se pueden emitir grandes cantidades de dióxido de azufre al aire. Por tanto, el lodo ácido representa un riesgo considerable para el medio ambiente.

Por tanto, es necesario un método y un agente de tratamiento capaz de solucionar este problema.

El documento EP-A-0.076.397 describe un método de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1 y describe un método para recuperar compuestos que comprenden carbono a partir de un lodo que se almacena en forma de estado sólido o que se descarga y origina a partir de un tratamiento con ácido sulfúrico de fracciones de petróleo. El método descrito en el documento EP-A-0.076.397 se pretende que limite el riesgo de emisión de gases nocivos hasta un mínimo. Por tanto, el lodo ácido no se trata in situ, sino que la superficie del lodo ácido almacenado se cubre con una cantidad de polvo alcalino, que forma una barrera física frente al gas de escape, proporciona una neutralización de la acidez superficial y reacciona con los óxidos sulfúricos gaseosos. En equilibrio con el polvo, también se puede usar una solución acuosa, dispersión o suspensión acuosa. El lodo ácido cubierto, de este modo, se alimenta posteriormente a un reactor para obtener una neutralización química completa. Entonces, el lodo ácido se mezcla de forma homogénea con cantidades adicionales de polvo alcalino. Durante la homogeneización, la mezcla de reacción se calienta. Se proporciona un sistema de ventilación para abducción de los gases que se liberan durante la mezcla. Como polvo alcalino, entre otros, se usan óxido o hidróxido de calcio, carbonato de calcio, sus mezclas con carbonatos de metales alcalino térreos u otras bases orgánicas. Aunque los polvos tengan un excelente efecto neutralizador, su capacidad de absorción y capacidad de formación de cemento resultan insuficientes.

A partir del documento US/20030019640 A1 se conoce el uso de lodo obtenido como producto secundario en el reciclaje de papel, en diferentes aplicaciones, en el que siempre se usa la propiedad de que el producto es capaz de absorber grandes cantidades de fluidos. El lodo conocido a partir del documento US/20030019640 A1 tiene un color blanco-gris, tiene un pH de aproximadamente 8,5 y comprende un porcentaje en peso de aproximadamente 40 de arcilla, un porcentaje en peso de aproximadamente 30 fibras procedentes de papel, un porcentaje en peso de aproximadamente 20 de carbonato de calcio y además látex de agentes colorantes, desespumante y dióxido de titanio. El material se puede usar en una forma en la cual comprende una cantidad relativamente grande de agua, en forma de lodo de base acuosa, en forma de un polvo seco con un porcentaje en peso de agua menor de 1. El material también se puede usar en forma de cenizas obtenidas por medio de combustión del lodo en un entorno rico en oxígeno, se puede envasar en un envase semi-permeable con aberturas que sean permeables para los fluidos, pero que evite la fuga del polvo. El material se puede usar como absorbente para hidrocarburos, en el que los hidrocarburos absorbidos se recubren por medio de prensado y/o tratamiento con un vapor. No obstante, no se divulga por parte del documento US/20030019640 A1 que el lodo procedente del reciclaje de papel sería capaz, de manera apropiada, de unirse a lodo ácido de tal forma que se forme un producto de tipo hormigón duro y sólido con buena resistencia, elevada retención de forma y tendencia limitada a sedimentar a largo plazo.

El documento JP 200505422 describe suelo mezclado con tiza de papel como mejorador de textura, para inmovilizar los metales pesados y favorecer la formación de lodo.

El método de acuerdo con la invención pretende proporcionar un método eficaz para tratar compuestos contaminados y/o suelo contaminado, con un riesgo reducido de contaminación ambiental.

Para ello, el método de acuerdo con la invención se caracteriza como se describe en la parte de caracterización de la primera reivindicación.

El método de acuerdo con la invención es como se describe en la reivindicación 1.

Sorprendentemente, se ha comprobado que mediante la adición de una mezcla que comprende tiza de papel al lodo ácido y/o suelo que comprende el lodo ácido, se transforma de manera eficaz el lodo ácido en un producto con las siguientes propiedades, posiblemente en combinación:

- neutro: la acidez del producto obtenido es al menos de neutra a alcalina, ya que el ácido presente en el lodo ácido se convierte químicamente con las sustancias alcalinas presentes en el agente de tratamiento. Además, parece que una gran parte, y preferentemente todo, del dióxido de azufre presente en el lodo ácido se une químicamente, de manera que la emisión del mismo se reduce en gran medida;

- estabilizado: el producto se vuelve más seco, más viscoso y, por tanto, más fácil de manipular y de procesar;

- solidificado: la rigidez del producto es tal que las características geotécnicas y físicas son suficientes para permitir el apilado del mismo o el procesamiento del mismo en forma de producto de tipo suelo, o incluso para conformación del mismo en un producto de tipo cemento;

- inmovilización: como ventaja adicional frente a las propiedades anteriormente mencionadas, el material se puede mejorar con el tiempo por vía química así como también en cuanto a propiedades de solidificación, lo cual se expresa en una menor capacidad para lixiviar contaminaciones orgánicas o inorgánicas con agua, por ejemplo medido por medido de DIN 38414 S4.

La tiza de papel o la ceniza de papel se crean en un proceso, en el cual entre otras cosas, se somete a combustión el lodo de eliminación de tinta y de purificación de agua del reciclaje de papel. Este residuo de papel que comprende caolín es la sustancia industrial que se libera durante el reciclaje – más particularmente durante la eliminación de tinta- de papel usado para convertirlo en apropiado para nuevos productos formados por papel y cartón. El residuo de papel, por medio de un proceso, basado en la incineración de lecho fluidizado, desarrollado especialmente para esto, se convierte en ceniza volante, que es tiza de papel (o – ceniza de papel), un producto mineral que normalmente encuentra una aplicación útil como aditivo en la industria de cemento y hormigón. Dicho método conocido, por ejemplo, se describe en el documento NL-9401366 y el documento EP 0 796 230 B1. La tiza de papel se encuentra comercialmente disponible, por ejemplo, a partir de Stora Enso Belgium, Pareco en Países Bajos, o CDEM en Países Bajos con el nombre comercial de Top-Crete™. Su uso para el tratamiento y neutralización de lodo ácido y/o suelo contaminado con lodo ácido todavía resulta desconocido.

Hablando en términos mineralógicos, la tiza de papel existe principalmente formada por metacaolín y óxidos y/o hidróxidos de calcio. Cuando se expresa como óxidos de base, la tiza de papel consiste principalmente en aproximadamente un 35 a un 65 por ciento en peso de CaO , de aproximadamente 20 a 35 por ciento en peso de SiO_2 , y de aproximadamente 10 a 20 por ciento en peso de Al_2O_3 y apenas comprende CaCO_3 . El color de la tiza de papel varía de blanco a beis. Preferentemente, la tiza de papel usada tiene un pH de al menos 10, preferentemente al menos 12, por ejemplo 12,5.

Debido a su composición y naturaleza física, la tiza de papel tiene una gran superficie específica que, en otras cosas, tiene como resultado una gran capacidad de absorción de agua y otros fluidos tales como aceite, sustancias de tipo lodo, etc. Esta elevada capacidad de absorción, por ejemplo, se puede probar por medio del “número de bitumen” medido por NEN-EN 13179-2, en el que se registran valores por encima de 50, incluso por encima de 60.

Se ha comprobado que el uso de tiza de papel en el tratamiento de lodo ácido y/o suelo contaminado con lodo ácido, mejora la solidificación, estabilización y neutralización particular del material, en la que la cantidad de tiza libre presente en la tiza de papel proporciona una acidez del material tratado de 7 como mínimo. Además, se apreció que al tiempo que se mezcla el lodo ácido con la tiza de papel, se genera una unión intensa de ambos materiales en la que la tiza de papel funciona como un tipo de cemento, que se endurece para dar lugar a un producto comparable al hormigón. De este modo, se obtiene una solidificación irreversible e inmovilización del lodo ácido. Al mismo tiempo, las fracciones fluidas del aceite que pueden estar presentes en el lodo ácido se absorben en la estructura capilar de la tiza de papel y quedan retenidas en la misma.

Aunque el método de acuerdo con la invención sea particularmente apropiado para el tratamiento de lodo ácido, también resulta aplicable para el tratamiento de otros compuestos, por ejemplo suelo contaminado con lodo ácido y/o otros materiales minerales y/o corrientes residuales de un proceso de producción.

Se comprobó que los mejores resultados se logran cuando se añade tiza de papel en forma de material de grano fino. De este modo, presenta las ventajas debido a la reactividad óptima cuando la distribución de tamaño de grano del material de grano fino cumple con $D_{50} \leq 100 \mu\text{m}$ y $D_{70} \leq 200 \mu\text{m}$. En la presente solicitud, la dimensión característica D_x significa que x porcentaje en peso de las partículas de tiza de papel consisten en partículas con una dimensión $\leq D_x$. La distribución de tamaño de grano de la mezcla viene determinada, de forma conocida, por medio de tamizado consecutivo de las partículas gracias a tamices con un tamaño de malla diferente.

La composición y la distribución basta relativa de granos de la tiza de papel con respecto a otros productos comerciales de tipo tiza usados para el tratamiento de lodos ácidos (por ejemplo cal apagada como se describe en el documento EP 0 655 493 B1) garantizan que durante la mezcla de un agente de tratamiento que comprende tiza de papel con un lodo ácido, únicamente tiene lugar una reacción exotérmica limitada y controlable. Debido a ello, la mezcla se calienta ligeramente durante la homogeneización, por ejemplo de 10 a 20 °C, de manera que el proceso de mezcla transcurra de forma segura, sin emitir vapor y sin dañar el mezclador.

Adicionalmente, el carácter alcalino y la gran superficie específica de la tiza de papel garantizan que el dióxido de azufre que amenaza la salida del lodo ácido durante la mezcla se una químicamente en la mezcla y, de este modo, no pueda escapar más al medio ambiente. Adicionalmente, debido a esta característica, se puede usar la tiza de papel para cubrir el lodo ácido y/o el suelo que comprende el lodo ácido, donde quiera que se almacene, de manera que la emisión de dióxido de azufre a partir de este lodo se reduce de forma significativa.

En el método de acuerdo con la invención, la cantidad añadida de agente de tratamiento se escoge con amplios límites, como se muestra a continuación. La neutralización del lodo ácido se logra cuando se añade un porcentaje en peso de un 0,1 a un 10 de agente de tratamiento al lodo ácido y/o al suelo contaminado con el lodo ácido, en el que el porcentaje en peso se refiere al peso total del lodo ácido y/o al suelo contaminado con el lodo ácido. La solidificación se logra a partir de un porcentaje en peso de 10 a un porcentaje en peso de 100 de agente de tratamiento añadido al lodo ácido y/o suelo contaminado con el lodo ácido.

La tiza de papel (sinónimo: ceniza de papel) puede, si se desea, aplicarse al tratamiento de suelo contaminado con lodo ácido y/o otras contaminaciones diferentes con otros aditivos, tal como, pero no de forma limitante, tipos de cemento, aglutinantes hidráulicos, sustancias puzolánicas, cenizas volantes, escorias metalúrgicas, arena y más sustancias similares.

El método de acuerdo con la invención se puede aplicar en el punto ("in situ") así como en otra ubicación ("ex situ"), por ejemplo en un centro para el procesado. Preferentemente, el método de acuerdo con la invención se aplica ex-situ. Esto tiene la ventaja de que el suelo a tratar y/o el lodo ácido se pueden mezclar de forma más homogénea.

El método de acuerdo con la invención describe la neutralización y solidificación para dar lugar a un producto de tipo hormigón aglomerado de alquitrán ácido y/o suelo que comprende alquitrán ácido, y no se limita a determinados métodos usados para la mezcla de diferentes materiales, más particularmente el agente de tratamiento y el material a partir del cual está formado el sedimento y/o la capa de suelo. De este modo, es posible mezclar los diferentes materiales por medio de mezcla mecánica, en la que se usan dispositivos tales como mezcla con el tanque de la válvula, mezcla con un tanque de rotor, todos los mezcladores clásicos imaginables, En tal caso, la mezcla se puede llevar a cabo in situ así como también ex-situ, en paralelo así como en una línea de producción, antes, durante y/o después del transporte de los materiales.

En otro método apropiado diferente, el agente de tratamiento se añade a una cubeta de lodo ácido. El agente de tratamiento se mezcla, por ejemplo, mediante uso de pala, mezcla con el tanque de una válvula, mezcla en seco, y cualquier otro método apropiado. También es posible, con el fin de obtener una buena mezcla, usar un mezclador de molino con amasado. En caso de que el lodo ácido esté en estado sólido y/o estado viscoso, el lodo ácido, si se desea, con el fin de obtener una mejora adicional de la eficacia del tratamiento, se puede romper, por ejemplo, por medio de una instalación de rotura. Esto beneficia la mezcla homogénea de todos los componentes (agente de tratamiento y lodo ácido).

Tras el tratamiento del lodo ácido y/o el suelo contaminado con el lodo ácido, el producto obtenido con el tratamiento puede con el tiempo seguir diferentes caminos, con respecto al hecho de obtener al menos neutralización y estabilización y/o solidificación adicionales. De este modo, es posible descargar de forma controlada, someter a incineración y/o co-incineración el producto del tratamiento, por ejemplo, sin embargo no limitado a, co-incineración en hornos de cemento, hornos para incineración de residuos, y otros tipos de hornos, para la reutilización como material para el abastecimiento o rellenado en equilibrio del nivel base, y así sucesivamente. Con el tiempo, el producto de estos caminos se diluye de forma adicional con sustancias de elevado contenido calórico, tales como por ejemplo briquetas de madera, serrín y/o papel, como se describe en el documento EP 0 655 493 B1.

El método de acuerdo con la invención referido al uso de tiza de papel para neutralizar, estabilizar y/o solidificar lodo ácido o suelo contaminado con lodo ácido produce buenos resultados con relación a estas características. Los resultados tras el tratamiento pueden expresarse por sí mismos como se muestra a continuación:

- con relación a la neutralización: el pH del producto tras el tratamiento es > 7, incluso > 11;

- con respecto a la solidificación, el CBR (Relación de Soporte de California) del producto, gracias a la adición del agente de tratamiento de acuerdo con la invención, en particular tiza de papel, puede ser mayor de un 6 %, incluso un 11 %, e incluso > 20 %, medido de acuerdo con ASTM D 1883-99 o equivalente;

- con respecto a la solidificación: a modo de alternativa, el módulo de compresibilidad tras la condensación convencional del producto en el campo puede ser > 10 MPa, incluso > 17 MPa, incluso > 30 MPa, medido de acuerdo con ASTM D 1195-93, ASTM D 1196-93 o igual.

- con respecto a la estabilización de los suelos tratados: con relación a las características mecánicas, el comportamiento de resistencia se expresa por sí mismo en la capacidad de deformación limitada a largo plazo. La configuración medida de acuerdo con ASTM D 2435-90 puede estar limitada a un 5 % bajo una carga de 160 kPa;

5 - con respecto a la inmovilización de los contaminantes con respecto a las características químicas, el comportamiento de lavado de COT (Carbono Orgánico Total) viene determinado tras el ensayo de lavado de DIN 38414 S4, y se mide COT de acuerdo con CMA 2/ID.1 reducido al menos en parte en un factor de 5, incluso 10, incluso 20;

- con relación a la neutralización a largo plazo, el pH de la fracción eluida permanece, medido en base a DIN 38414 S4 incluso después de la elución durante 10 días, al menos > 7, incluso 11.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un método para neutralización y solidificación para dar lugar a un producto de tipo hormigón aglomerado de un material seleccionado entre un alquitrán ácido y un suelo que comprende un alquitrán ácido o una de sus mezclas, en el que el material se pone en contacto con un agente de tratamiento, caracterizado por que, el agente de tratamiento comprende una tiza de papel y la tiza de papel se añade al material y se mezcla y en el que dicha tiza de papel se añade al material en una cantidad escogida de 0,1 a 10 por ciento en peso con el fin de obtener una neutralización o se escoge de 10 a 100 por ciento en peso con el fin de obtener solidificación, y
- en el que el porcentaje en peso viene expresado como peso de la tiza de papel con respecto al peso del material.
- 10 2.- El método de acuerdo con la reivindicación, 1 caracterizado porque la tiza de papel se añade como material de grano fino con una distribución de tamaño de grano que cumple con $D_{50} \leq 100 \mu\text{m}$ y $D_{70} \leq 200 \mu\text{m}$.
- 3.- El método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque la mezcla se lleva a cabo de tal forma que tiene lugar una reacción exotérmica controlable a una temperatura entre 10 °C y 20 °C.
- 4.- El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el material está cubierto con tiza de papel con vistas a reducir la emisión de dióxido de azufre al medio ambiente.