

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 687 483 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

26.08.1998 Bulletin 1998/35

(51) Int. Cl.⁶: **A62D 3/00**

(21) Numéro de dépôt: **95401367.8**

(22) Date de dépôt: **13.06.1995**

(54) **Procédé de traitement et de conditionnement d'effluents solides ou liquides chargés en métaux lourds**

Verfahren zur Behandlung und Konditionierung von schwermetallhaltigen Suspensionen und Flüssigkeiten

Process for the treatment and conditioning of solid or liquid effluents charged with heavy metals

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE ES GB IT LI NL

(30) Priorité: **15.06.1994 FR 9407297**

(43) Date de publication de la demande:
20.12.1995 Bulletin 1995/51

(73) Titulaire:
**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
75015 Paris Cédex 15 (FR)**

(72) Inventeur: **Leybros, Jean
F-30200 Bagnols sur ceze (FR)**

(74) Mandataire:
**Dubois-Chabert, Guy et al
c/o BREVATOME
25, rue de Ponthieu
75008 Paris (FR)**

(56) Documents cités:
**EP-A- 0 409 140 EP-A- 0 480 243
DD-A- 289 030**

• **DATABASE WPI Week 8619 Derwent
Publications Ltd., London, GB; AN 86-122389 &
JP-A-61 061 688 (DAIHACHI KAGAKU KOG KK) ,
29 Mars 1986**

EP 0 687 483 B1

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

Description

La présente invention concerne un procédé de traitement et de conditionnement d'effluents solides ou liquides chargés en métaux lourds. Il a pour but de traiter des effluents issus, par exemple, des procédés chimiques de traitement de surfaces, des procédés d'incinération des déchets ou de tout autre procédé conduisant à la formation d'effluents fortement chargés en métaux lourds et donc extrêmement toxiques. Ce procédé permet, plus particulièrement, la récupération sélective de ces métaux lourds par rapport au chlore ou aux métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Les déchets solides produits par ces différents procédés chimiques sont particulièrement toxiques pour l'environnement car ils présentent une fraction soluble assez importante qui interdit leur entreposage en décharge.

Par ailleurs, dans l'industrie du traitement de surfaces par voie chimique par exemple, les volumes d'effluents liquides formés sont généralement très importants. A titre d'exemple, une entreprise de taille moyenne travaillant dans ce type d'industrie peut générer jusqu'à une tonne par an de boues concentrées en métaux. Ceci représente une pollution extrêmement importante sur l'ensemble du territoire national.

La technique d'épuration de ce type d'effluents consiste généralement à effectuer un traitement classique de neutralisation et de précipitation, de façon à former des boues susceptibles d'être entreposées dans les décharges de classe "I" (c'est-à-dire un site imperméable destiné à recevoir des déchets industriels spéciaux).

On peut citer également, à titre d'exemple, les résidus formés par les procédés d'incinération de déchets ménagers. Ces déchets ou ces résidus comprennent environ 30 % en poids du produit initial de mâchefers, 3 % en poids du produit initial de cendres volantes et des produits de déchloruration des fumées (dénommés ci-après REFION, c'est-à-dire des RESIDUS de Fumée d'Incinération d'Ordures Ménagères), le reste étant constitué par des produits incondensables. Les mâchefers sont relativement inertes chimiquement et peuvent être utilisés après conditionnement dans la construction de route ou être entreposés dans des décharges de classe "II" (c'est-à-dire un site semi-perméable destiné à recevoir des déchets industriels banaux), voire même dans des décharges de classe III, (c'est-à-dire un site perméable recevant uniquement des déchets inertes). En revanche, les cendres volantes, constituées par de fines particules entraînées par les gaz de combustion et par les produits de neutralisation des gaz, présentent des caractéristiques fortement polluantes, dues au taux élevé de la fraction soluble à forte teneur en composés métalliques lourds lixiviables.

Enfin, à titre d'exemple, les installations d'incinération françaises ont ainsi produit en 1991 environ 240 000 tonnes de REFION. En général, les constituants de ces REFION sont les suivants :

- calcium 10 à 30 % ;
- chlore 10 à 25 % ;
- sulfate 15 à 25 % ;
- silicium 3 à 15 % ;
- aluminium 2 à 6 % ;
- potassium 1 à 7 % ;
- sodium 1 à 4 % ; et
- métaux lourds 3 à 4%.

La fraction polluante est essentiellement constituée par les métaux lourds dont les plus courants sont le zinc, le plomb, le cadmiun et le chrome.

Toutefois, la composition de ces "REFION" est très variable et dépend des techniques mises en oeuvre pour l'épuration des fumées issues des procédés d'incinération (techniques par voies sèche, semi-humide ou humide).

A titre d'exemple, dans les procédés d'incinération en voie sèche ou semi-humide les REFION pourront être lavés à l'eau ce qui permet d'entraîner la fraction soluble contenant la majorité des métaux lourds. Les lixiviats sont traités par de la soude qui permet d'une part la précipitation de ces métaux sous forme d'hydroxyde et leur recyclage avec la partie insoluble issue de l'opération préliminaire de lavage, l'ensemble pouvant être vitrifié, et d'autre part la production d'un effluent sodique contenant les anions et les cations non toxiques à traiter ultérieurement. Les procédés par voie humide peuvent fonctionner de façon similaire, excepté le lavage, puisque l'effluent récupéré est déjà sous la forme d'une suspension qui subit les mêmes traitement de précipitation que précédemment décrit. Le résidu solide obtenu pourra aussi être vitrifié.

On connaît déjà d'après l'art antérieur de nombreux procédés de traitement de ces "REFION", associés ou non à un traitement ultérieur de vitrification. De tels procédés consistent généralement à précipiter ou à fixer les métaux lourds en traitant l'effluent liquide lui-même ou une solution de lavage des "REFION" dans une colonne échangeuse d'ions, (voir par exemple US4873065 ou US5041398).

Les procédés connus présentent de nombreux inconvénients, tels que l'extraction incomplète des métaux lourds, la formation d'un résidu final insuffisamment stabilisé se présentant sous forme de boues uniquement susceptibles d'être stockées dans des décharges contrôlées (classe I) ou encore la quantité importante d'additifs à mettre en oeuvre qui entraîne des coûts d'exploitation élevés.

De plus, la mise en oeuvre de la vitrification impose le respect d'un certain nombre de critères. Ainsi, les éléments vitrifiés doivent être digestibles dans le verre, de façon à éviter la formation de phases hétérogènes ou de précipités en grande quantité. Les anions (Cl, F, PO₄, SO₄) sont les éléments les plus gênants du fait de leur faible solubilité dans le verre qui provoque des séparations de phases. Les verres alors obtenus sont non homogènes et de mauvaise qualité, car la phase de

sels fondus qui n'est pas vitrifiée contient une proportion non négligeable de cations toxiques. De plus, les phases de sel fondu étant plus légères que le verre lui-même, la volatilité assez grande de ces sels est encore accrue par leur contact avec l'atmosphère gazeuse. En outre, les déchets et le verre doivent être compatibles.

Par ailleurs, quelques soient les effluents traités, c'est-à-dire des effluents liquides ou des cendres volantes, un traitement de déchloruration sera nécessaire. Dans le cas des "REFIOM", le traitement en vue du confinement par vitrification nécessite toujours une opération préliminaire de lixiviation chimique destinée à extraire le chlorure. La fraction insoluble est constituée essentiellement de silice et d'alumine, ainsi que de quelques oxydes métalliques aisément vitrifiables.

Enfin, les effluents traités peuvent contenir une forte proportion, (c'est-à-dire plus de 50 % en poids), de sels de métaux alcalins, (sodium et potassium) ou des sels de métaux alcalino-terreux (magnésium et calcium). Ces sels ne présentent pas de nuisances particulières pour l'environnement et il n'est pas nécessaire de les rendre inertes dans une matrice spécifique.

Malgré tous les inconvénients et exigences précitées, la technique de vitrification reste extrêmement intéressante.

En conséquence, l'invention a pour but de réaliser un procédé de traitement et de conditionnement d'effluents solides ou liquides chargés en métaux lourds qui permettent de séparer sélectivement de l'effluent, le chlore et les métaux alcalins ou alcalino-terreux afin de rendre vitrifiable la fraction résiduelle toxique de l'effluent contenant les métaux lourds.

Selon une caractéristique de l'invention, ce procédé comprend les étapes consistant à :

- a) réduire chimiquement à l'aide d'un agent réducteur l'effluent liquide ou l'effluent solide traité de façon à se présenter sous forme liquide, l'ajuster en pH pour obtenir une solution réduite ;
- b) mettre, dans un premier appareil d'extraction, cette solution mère en contact avec un solvant organique contenant essentiellement un extractant organophosphoré et un hydrocarbure capable d'extraire sélectivement les métaux lourds, des anions et des métaux alcalins et alcalino-terreux ;
- c) mettre, dans un deuxième appareil d'extraction, la solution organique chargée en métaux lourds et issue du premier appareil d'extraction, en contact avec une solution aqueuse capable d'extraire les métaux lourds de la phase organique ;
- d) mettre en contact la solution aqueuse issue de l'appareil d'extraction avec un agent de précipitation capable de précipiter la totalité des métaux lourds contenus dans la solution aqueuse sous la forme d'espèces chimiques insolubles et vitrifiables ;
- e) filtrer la suspension obtenue, puis laver le précipité solide à l'eau afin de le séparer des eaux

mères de lavage ; et

f) vitrifier le précipité lavé filtré.

Ce procédé s'applique au traitement de divers effluents et notamment des effluents solides ou liquides issus des procédés chimiques de traitement de surface ou des procédés d'incinération de déchets. Le procédé selon l'invention permet une récupération sélective des métaux lourds par rapport au chlore et aux métaux alcalins ou alcalino-terreux et ce sous une forme solide convenant parfaitement à la vitrification. On récupère également des sels inertes vis-à-vis de l'environnement et qui peuvent être utilisés en technique routière par exemple.

Pour extraire les métaux de façon sélective, le solvant contenant un extractant et un hydrocarbure doit être choisi de façon appropriée.

Le choix de l'extractant est lié à la présence ou non de calcium dans l'effluent à traiter. Ainsi, en présence de calcium, on utilisera avantageusement l'acide bis-(2,4,4-triméthylpentyl)-monothiophosphinique du fait de son bon pouvoir d'extraction et de sa bonne sélectivité vis-à-vis des métaux alcalins et alcalino-terreux ou encore l'acide di-(2-éthylhexyl)-monothiophosphorique malgré une sélectivité légèrement moins bonne. Au contraire, en l'absence de calcium, on utilisera avantageusement l'acide di-(2-éthylhexyl)-phosphorique, l'acide di-(2,4,4-triméthylpentyl)-phosphinique, le mono(2-éthylhexyl) ester de l'acide (2-éthylhexyl)-phosphonique.

L'hydrocarbure utilisé est en général le tétrapropylène hydrogéné (TPH). Dans certains cas, l'ajout d'un agent empêchant la séparation de l'extractant et du diluant, par exemple un alcool lourd en C10 à C14, peut s'avérer nécessaire.

Au cours des diverses étapes d'extraction du procédé, il est souhaitable d'une part de concentrer fortement les métaux extraits et d'autre part d'éviter la formation d'émulsions difficiles à décanter et qui nuiraient au bon fonctionnement hydrodynamique des appareils d'extraction. Il convient donc de veiller d'une part à utiliser un solvant très concentré et d'autre part à ce que la phase organique soit plus légère que la phase aqueuse. C'est la raison pour laquelle on doit diluer l'extractant organophosphoré pur, (par exemple l'acide bis-(2,4,4-triméthylpentyl)-monothiophosphinique ; densité 0,93 et viscosité 195 centipoises, par un hydrocarbure liquide moins dense par exemple le TPH ; densité 0,76).

Toutefois, le facteur de dilution ne doit pas être trop important afin de pouvoir concentrer fortement les métaux et de ne pas avoir à augmenter la taille de l'appareil d'extraction. En pratique, on dilue de préférence le solvant jusqu'à ce qu'il titre 0,2 à 1,0 mole d'extractant organophosphoré par litre d'hydrocarbure ou mieux 0,6 mole par litre. On diminue ainsi la densité de la viscosité du solvant organique tout en augmentant sa tension interfaciale avec les solutions aqueuses de

contact. De ce fait, la première étape d'extraction peut avoir lieu à température ambiante (20 à 25°C), ce qui réduit son coût.

Au cours des deux étapes d'extraction du procédé, des précipitations de sels métalliques, suivies de leur redissolution sont possibles. Dans un mélangeur décanteur, ces précipités se rassemblent au fond des bacs de décantation et deviennent inaccessibles au solvant. Aussi, de façon avantageuse, les deux étapes d'extractions sont effectuées dans une colonne pulsée car ces appareils sont peu sensibles à la présence de matières solides. Ceci permet d'éviter le problème précité.

La qualité de l'extraction est fortement dépendante du pH de la phase aqueuse. Or, au cours de l'extraction des métaux qui s'effectue par échange de cations, l'acidité de la phase aqueuse augmente. On veillera donc à maintenir la valeur du pH la plus constante possible par des injections d'un agent neutralisant à des positions prédéterminées dans l'appareil d'extraction. Le pH de la phase aqueuse est de préférence maintenu à une valeur comprise entre 4,5 et 6,5, ou mieux entre 5,0 et 6,0 en fonction de l'extractant utilisé. De façon avantageuse, l'agent neutralisant mis en oeuvre pour ajuster le pH est une solution d'hydroxyde de sodium concentré.

Bien que la deuxième étape d'extraction puisse être réalisée à température ambiante (20 à 25°C environ), il est préférable de l'effectuer à chaud, c'est-à-dire entre 40 et 60°C environ, de préférence 50°C, si l'on souhaite épurer le solvant de la totalité des métaux avant son recyclage dans le premier appareil d'extraction. Ce traitement à chaud présente aussi l'avantage d'éviter la précipitation du chlorure de plomb dont la solubilité est plus limitée dans le deuxième appareil d'extraction.

L'étape de précipitation permet de transformer les métaux en carbonates insolubles, c'est-à-dire une forme chimique convenant à la vitrification. On utilise avantageusement le carbonate de sodium pulvérulent ou en solution à 200 g/l ou encore du carbonate de calcium pulvérulent qui précipitent de façon quantitative les métaux lourds les plus gênants, tels que le cadmium, le nickel, le plomb et le zinc. De préférence, le pH de précipitation est choisi à une valeur comprise entre 8 et 10, ou mieux 9, pour limiter la redissolution des hydroxydes d'aluminium et de chrome notamment. Cette étape de précipitation est généralement effectuée entre 40 et 60°C ou mieux environ 50°C, ce qui accroît la vitesse de formation et de mûrissement des précipités et permet d'éviter la précipitation intempestive de chlorure de plomb.

Enfin, lorsque l'effluent à traiter est sous forme solide, le procédé selon l'invention comprend une première série d'étapes ayant pour but de rendre cet effluent liquide. Ceci est réalisé :

- en mettant dans un dispositif de lixiviation l'effluent solide à traiter en contact avec une solution de lixiviation et un acide minéral dilué avec une solution

aqueuse et capable de solubiliser la fraction soluble de l'effluent solide pour former une suspension ;

- en introduisant cette suspension dans un dispositif de filtration, afin de la séparer en un solide résiduel insoluble et en un effluent liquide à introduire dans le premier appareil d'extraction ; et
- en lavant le solide résiduel insoluble par de l'eau.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description suivante, donnée à titre d'exemple illustratif et non limitatif et faite en faisant référence à la figure unique jointe, représentant de façon schématique l'installation nécessaire à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Comme illustré sur la figure jointe, l'installation nécessaire à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention comprend six équipements de génie chimique, à savoir deux appareils d'extraction, référencés respectivement 2 et 4, du type colonne pulsée, un appareil de précipitation 6, du type murisseur-épaississeur, un appareil de filtration 8, du type filtre continu sous vide à tambour ou à bandes ou du type filtre discontinu à presse et un équipement de vitrification 10. De façon facultative, ce dispositif peut également comprendre un équipement de concentration 12.

Lorsque l'effluent à traiter est sous forme liquide, cette installation est suffisante. Toutefois, lorsque l'effluent à traiter se présente sous forme solide, l'installation précitée est complétée par un dispositif de lixiviation 14, constitué avantageusement d'un appareil du type à cuves agitées, montées en cascade et dont le volume et le nombre est adapté au débit des déchets à traiter et par un dispositif de filtration 16, du type filtre continu sous vide à tambour ou à bandes, ou du type filtre discontinu à presse.

Le fonctionnement de ce dispositif va maintenant être décrit plus en détail, dans le cas d'effluents à traiter se présentant sous forme solide. L'effluent solide 18 est introduit avec de l'acide chlorhydrique concentré 20 dans le dispositif de lixiviation 14 où la réaction a lieu entre 40 et 80°C. Un contrôle du pH de la suspension solide-liquide 22 sortant du dispositif de lixiviation permet d'ajuster le débit d'acide chlorhydrique 20. Le pH est maintenu entre 0,5 et 3,0. La suspension solide-liquide 22 est introduite dans le dispositif de filtration 16. Le gâteau solide est lavé par de l'eau 24 et le filtrat 26 liquide est récupéré. Les eaux mères de lavage 28 sont recyclées dans le dispositif de lixiviation 14 où elles constituent la solution de lixiviation. De façon avantageuse, le débit de l'eau de lavage 24 est adapté au débit des déchets solides, de façon à obtenir un filtrat 26 contenant entre 5 et 20 % en poids de solides et un solide résiduel lavé 30 contenant moins de 1 % de chlorures.

La description qui va suivre est commune au traitement du filtrat 26 issu du dispositif de filtration 16 ou à un effluent à traiter se présentant directement sous forme liquide.

On ajoute au filtrat 26 (ou effluent liquide) un agent

réducteur 32 et un filtrat 34 issu du dispositif de filtration 8 comme cela sera décrit ultérieurement de façon à former une solution mère 36. Celle-ci est introduite à l'une des extrémités de l'appareil d'extraction 2, dans lequel les cations non alcalins et non alcalino-terreux sont extraits de façon sélective des anions, à contre-courant d'un solvant organique d'extraction 38 introduit à l'autre extrémité de l'appareil. L'agent réducteur 32 est par exemple le bisulfite de sodium, le métabisulfite de sodium, le sulfate ferreux ou le dioxyde de soufre.

Le pH de la phase aqueuse est ajusté par des injections d'un agent neutralisant en différents points, référencés respectivement 40, 42 et 44. Le débit relatif des deux solutions est ajusté de telle façon que le raffinat 46 sortant du premier appareil d'extraction contiennent moins de 15,0 mg/l de métaux lourds.

De façon avantageuse, mais non obligatoire, le solvant 38 provient du deuxième appareil d'extraction 4. La solution organique chargée en métaux lourds 48 sortant du premier appareil d'extraction 2 pénètre dans le deuxième appareil d'extraction 4 où elle est traitée à contre-courant et à chaud par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 50. Le titre en acide de cette solution aqueuse d'acide chlorhydrique est tel que le solvant 38 sortant du deuxième appareil d'extraction 4 est suffisamment déchargé pour ne pas générer de fuites en métaux lourds et en particulier en cadmium supérieures à 0,2 mg/l dans le raffinat 46.

La solution aqueuse d'extraction 52 chargée en métaux lourds, issus de l'appareil d'extraction 4, est introduite à chaud dans l'appareil de précipitation 6 où elle est traitée à l'aide d'un agent de précipitation 54 qui peut être avantageusement du carbonate de sodium ou de calcium. Ce carbonate maintient un pH suffisamment alcalin pour lequel les métaux lourds sont ainsi précipités sous forme de carbonates, les anions chlorures restant en solution.

La suspension solide-liquide 56 issue de l'appareil de précipitation 6 est introduite dans l'appareil de filtration 8 et le filtrat obtenu est recyclé en 34. Le précipité solide 64 est lavé par introduction d'eau en 58, tandis que les eaux mères de lavage sortant 60 sont recyclées dans l'appareil d'extraction 4. Le débit d'eau de lavage mis en oeuvre est au moins égal au débit nécessaire à la dilution de l'acide chlorhydrique 62 introduit. Les eaux mères de lavage 60 et l'acide chlorhydrique forment la solution aqueuse 50 introduite dans le deuxième appareil d'extraction 4. De préférence, la solution aqueuse 50 contient entre 0,1 et 6,0 mol/l d'acide chlorhydrique. Les débits relatifs de l'eau de lavage 58 et de l'acide chlorhydrique sont en outre ajustés pour que le solvant 38 contienne moins de 50 mg/l de métaux lourds.

Ensuite, le précipité lavé contenant moins de 1 % de chlorures 64 est traité avec le solide résiduel 30 dans le dispositif de vitrification 10 pour produire un verre inerte 66.

De façon facultative, le raffinat 46 peut être traité dans le dispositif de concentration 8 afin de récupérer,

d'une part, de l'eau recyclable 68, des sels 70 cristallisés ou sous forme de saumûre.

On donne ci-après, des exemples de mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention.

Exemple 1

Dans une installation analogue à celle qui vient d'être décrite, on traite un "REFIOM" par une solution d'acide chlorhydrique 1,5 N, le filtrat 26 obtenu présente la composition suivante :

[C1 ⁻] = 41,5 g/l	[Ca ²⁺] = 28 g/l
[Na ⁺] = 1,66 g/l	[K ⁺] = 3,25 g/l
[Cd ²⁺] = 21 mg/l	[Zn ²⁺] = 1 060 mg/l
[Pb ²⁺] = 380 mg/l	[Cr ^{VI}] = 4,3 mg/l
[Fe ³⁺] = 100 mg/l	[Mn ²⁺] = 22,0 mg/l
[Mg ²⁺] = 600 mg/l	[Ba ²⁺] = 8,0 mg/l

et divers autres éléments à moindre concentration, tels que Ni, Co et V. Le pH est égal à 1,7.

On ajoute du métabisulfite de sodium à raison de 50 mg/l. La solution mère 36 et le solvant organique 38 sont introduits dans le premier appareil d'extraction 2 avec un débit de solvant égal à 0,2 fois le débit de phase aqueuse. On contrôle le pH à 5,5 par ajout de NaOH 1,0 N.

Le solvant organique 38 titre 0,6 M/l d'acide bis-(2,4,4-triméthylpentyl)-monothiophosphinique dans le TPH.

Le raffinat 46 obtenu présente la composition suivante :

[C1 ⁻] = 39,5 g/l	[Ca ²⁺] = 26,3 g/l
[Na ⁺] = 1,64 g/l	[K ⁺] = 3,22 g/l
[Cd ²⁺] ≤ 1 mg/l	[Zn ²⁺] ≤ 1 mg/l
[Pb ²⁺] ≤ 1 mg/l	[Cr ³⁺] = 1,4 mg/l
[Fe ²⁺] = 95 mg/l	[Mn ²⁺] ≤ 1 mg/l
[Mg ²⁺] = 590 mg/l	[Ba ²⁺] = 6,5 mg/l

La solution organique chargée en métaux lourds 48 est traitée dans le deuxième appareil d'extraction 4, à contre-courant d'une solution d'acide chlorhydrique 3 N dont le débit volume est cinq fois plus faible que le débit de phase organique.

La première opération d'extraction 2 est réalisée à une température moyenne de l'ordre de 22°C, tandis que la deuxième opération d'extraction 4 est réalisée à la température moyenne de l'ordre de 50°C.

Le solvant déséxtrait 38 récupéré contient moins de 15 mg/l de métaux lourds résiduels.

La solution aqueuse d'extraction 52 présente la composition suivante :

[C1 ⁻] = 107 g/l	[Ca ²⁺] = 38,1 g/l
[Na ⁺] ≤ 1 g/l	[K ⁺] ≤ 1 g/l
[Cd ²⁺] = 530 mg/l	[Zn ²⁺] = 26,3 g/l
[Pb ²⁺] = 9,2 g/l	[Cr ³⁺] = 71 mg/l

$[Fe^{3+}] \leq 105 \text{ mg/l}$ $[Mn^{2+}] = 540 \text{ mg/l}$
 $[Mg^{2+}] \leq 1 \text{ g/l}$ $[Ba^{2+}] = 31 \text{ mg/l}$

Elle est précipitée par du carbonate de sodium et les eaux mères de lavage 60 récupérées après filtration contiennent moins de 15 mg/l de métaux lourds. 5

Exemple 2

Dans une installation analogue à celle qui vient d'être décrite, on traite un effluent d'une usine de traitement de surface qui présente la composition suivante : 10

$[Cl^-] = 410 \text{ mg/l}$ $[NH_4^+] = 15 \text{ mg/l}$
 $[Na^+] = 105 \text{ mg/l}$ $[K^+] = 30 \text{ mg/l}$ 15
 $[Cr^{VI}] = 45 \text{ mg/l}$ $[Zn^{2+}] = 125 \text{ mg/l}$
 $[Fe^{3+}] = 45 \text{ mg/l}$ $[Cu^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$
 $[Co^{2+}] = 5 \text{ mg/l}$ $[Ni^{2+}] = 10 \text{ mg/l}$

et divers autres éléments en moindre concentration, tels que Al et F. Le pH est égal à 1,8. 20

On ajoute du métabisulfite de sodium à raison de 20 mg/l. La solution mère 36 et le solvant organique 38 sont introduits dans le premier appareil d'extraction 2 avec un débit de solvant égal à 0,2 fois le débit de phase aqueuse. On contrôle le pH à 5,5 par ajout de NaOH 1,0 N. 25

Le solvant organique 38 titre 0,6 M/l d'acide di-(2-éthylhexyl)-manothiophosphorique dans le TPH.

Le raffinat 46 présente la composition suivante : 30

$[Cl^-] = 410 \text{ mg/l}$ $[NH_4^+] = 15 \text{ mg/l}$
 $[Na^+] = 105 \text{ mg/l}$ $[K^+] = 30 \text{ mg/l}$
 $[Cr^{3+}] \leq 1 \text{ mg/l}$ $[Zn^{2+}] \leq 1 \text{ mg/l}$
 $[Fe^{2+}] \leq 1 \text{ mg/l}$ $[Cu^{2+}] \leq 1 \text{ mg/l}$ 35
 $[Co^{2+}] \leq 1 \text{ mg/l}$ $[Ni^{2+}] \leq 1 \text{ mg/l}$

La solution organique chargée en métaux lourds 48 est traitée dans le deuxième appareil d'extraction 4, à contre-courant d'une solution d'acide chlorhydrique 3 N dont le débit volume est 5 fois plus faible que le débit de phase organique. 40

La première opération de d'extraction 2 est réalisée à une température moyenne de l'ordre de 22°C, tandis que la deuxième opération d'extraction 4 est réalisée à une température moyenne de 50°C. 45

Le solvant désétrait 38 récupéré contient moins de 15 mg/l de métaux lourds résiduels.

La solution aqueuse d'extraction 52 présente la composition suivante : 50

$[Cl^-] = 100 \text{ g/l}$ $[NH_4^+] \leq 1 \text{ mg/l}$
 $[Na^+] \leq 1 \text{ mg/l}$ $[K^+] \leq 1 \text{ mg/l}$
 $[Cr^{3+}] = 1,10 \text{ g/l}$ $[Zn^{2+}] = 3,15 \text{ g/l}$
 $[Fe^{2+}] = 1,16 \text{ g/l}$ $[Cu^{2+}] = 243 \text{ mg/l}$ 55
 $[Co^{2+}] = 103 \text{ mg/l}$ $[Ni^{2+}] = 238 \text{ mg/l}$

Elle est précipitée par du carbonate de sodium et

les eaux mères de lavage 60 récupérées après filtration contiennent moins de 15 mg/l de métaux lourds.

Revendications

1. Procédé de traitement et de conditionnement d'effluents solides ou liquides chargés en métaux lourds, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

a) réduire chimiquement à l'aide d'un agent réducteur (32), l'effluent liquide (26) ou l'effluent solide (18) traité de façon à se présenter sous forme liquide, pour obtenir une solution mère (36) ;

b) mettre, dans un premier appareil d'extraction (2), cette solution mère (36) en contact avec un solvant organique (38) contenant essentiellement un extractant organophosphoré et un hydrocarbure capable d'extraire sélectivement les métaux lourds, des anions et des métaux alcalins et alcalino-terreux ;

c) mettre, dans un deuxième appareil d'extraction (4), la solution organique chargée en métaux lourds et issue du premier appareil d'extraction (2), en contact avec une solution aqueuse (50) capable d'extraire les métaux lourds de la phase organique ;

d) mettre en contact, la solution aqueuse (52) issue du deuxième appareil d'extraction (4), avec un agent de précipitation (54) capable de précipiter la totalité des métaux lourds contenus dans la solution aqueuse (52) sous forme d'espèces chimiques insolubles et vitrifiables ;

e) filtrer la suspension (56) obtenue et récupérer le filtrat (34) afin de le recycler avec la solution mère (36), puis laver le précipité solide (64) à l'eau afin de le séparer des eaux mères de lavage (60) ; et

f) vitrifier le précipité lavé filtré (64).

2. Procédé de traitement et de conditionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent réducteur (32) est choisi parmi le bisulfite de sodium, le métabisulfite de sodium et le sulfate ferreux ou le dioxyde de soufre.

3. Procédé de traitement et de conditionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'extractant organophosphoré peut être choisi parmi l'acide bis-(2,4,4-triméthylpentyl)-monothiophosphinique ou l'acide di-(2-éthylhexyl)-monothiophosphorique, en présence de calcium dans la solution mère, ou parmi l'acide di-(2-éthylhexyl)-phosphorique, l'acide di-(2,4,4-triméthylpentyl)-phosphinique ou le mono(2-éthylhexyl) ester de l'acide (2-éthylhexyl)-phosphonique, en l'absence de calcium dans la solution mère (36).

4. Procédé de traitement et de conditionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrocarbure est le tétrapropylène hydrogéné (TPH).
5. Procédé de traitement et de conditionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant organique (38) est constitué par un mélange contenant 0,2 à 1,0 mole par litre d'extractant organophosphoré dilué dans l'hydrocarbure.
6. Procédé de traitement et de conditionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant organique (38) introduit dans le premier appareil d'extraction (2) est issu du deuxième appareil d'extraction (4).
7. Procédé de traitement et de conditionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins l'un des appareils d'extraction (2, 4) est une colonne pulsée.
8. Procédé de traitement et de conditionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement réalisé dans le premier appareil d'extraction (2) est effectué à un pH compris entre 4,5 et 6,5 environ.
9. Procédé de traitement et de conditionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement réalisé dans le premier appareil d'extraction (2) est effectué à une température comprise entre 20 à 25°C environ.
10. Procédé de traitement et de conditionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement réalisé dans le deuxième appareil d'extraction (4) est effectué à une température comprise entre 40 et 60°C environ.
11. Procédé de traitement et de conditionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement de précipitation est effectué à une température comprise entre 40 et 60°C environ.
12. Procédé de traitement et de conditionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de précipitation (54) est du carbonate de sodium ou du carbonate de calcium.
13. Procédé de traitement et de conditionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse (50) introduite dans le deuxième appareil d'extraction (4) est obtenue à partir des eaux mères de lavage (60) issues de la filtration (8) et ajustée en continu par une solution d'acide chlorhydrique (62) de façon à contenir entre 0,1 et 6,0 mol/l d'acide chlorhydrique.
14. Procédé de traitement et de conditionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le raffinat (46) issu du premier appareil d'extraction (2) est concentré de façon à former des sels (70) et une phase aqueuse (68).
15. Procédé de traitement et de conditionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement de l'effluent solide (18) de façon à le rendre liquide est effectué :
- en mettant dans un dispositif de lixiviation (14) l'effluent solide à traiter (18) en contact avec une solution de lixiviation (28) et un acide minéral (20) dilué avec une solution aqueuse et capable de solubiliser la fraction soluble de l'effluent solide (18), pour former une suspension (22) ;
 - en introduisant cette suspension (22) dans un dispositif de filtration (16), afin de la séparer en un solide résiduel insoluble (30) et en un effluent liquide (26) à introduire dans le premier appareil d'extraction (2) ; et
 - en lavant le solide résiduel insoluble obtenu par de l'eau (24).
16. Procédé de traitement et de conditionnement selon la revendication 15, caractérisé en ce que le traitement de lixiviation est effectué à une température comprise entre 40 et 80°C environ.
17. Procédé de traitement et de conditionnement selon la revendication 15, caractérisé en ce que la solution de lixiviation (28) est constituée par l'eau mère de lavage issue du dispositif de filtration (16), additionnée d'acide chlorhydrique de façon à ajuster le pH de la suspension à une valeur comprise 0,5 et 3,0 environ.
18. Procédé de traitement et de conditionnement selon la revendication 15, caractérisé en ce que la quantité d'eau de lavage (24) mise en oeuvre dans le dispositif de filtration (16) est telle qu'après recyclage dans le dispositif de lixiviation (14), la suspension (22) obtenue contient entre 5 et 20 % en poids de matière solide.

Claims

1. Process for the treatment and conditioning of solid or liquid effluents charged with heavy metals, characterized in that it comprises the stages consisting in:
- a) chemically reducing, using a reducing agent (32), the liquid effluent (26) or the solid effluent (18), treated so as to exist in the liquid form, in order to obtain a mother solution (36);

- b) bringing this mother solution (36) into contact, in a first extraction device (2), with an organic solvent (38) essentially containing an organophosphorus extractant and a hydrocarbon capable of selectively extracting the heavy metals from the alkali and alkaline earth metals and anions;
- c) bringing the organic solution charged with heavy metals resulting from the first extraction device (2) into contact, in a second extraction device (4), with an aqueous solution (50) capable of extracting the heavy metals from the organic phase;
- d) bringing the aqueous solution (52) resulting from the second extraction device (4) into contact with a precipitating agent (54) capable of precipitating all the heavy metals contained in the aqueous solution (52) in the form of insoluble and vitrifiable chemical species;
- e) filtering the suspension (56) obtained and recovering the filtrate (34), in order to recycle it with the mother solution (36), and then washing the solid precipitate (64) with water in order to separate it from the wash mother liquors (60); and
- f) vitrifying the filtered washed precipitate (64).
2. Treatment and conditioning process according to Claim 1, characterized in that the reducing agent (32) is chosen from sodium bisulphite, sodium metabisulphite and ferrous sulphate or sulphur dioxide.
 3. Treatment and conditioning process according to Claim 1, characterized in that the organophosphorus extractant can be chosen from bis(2,4,4-trimethylpentyl)monothiophosphinic acid or di(2-ethylhexyl)monothiophosphoric acid, in the presence of calcium in the mother solution, or from di(2-ethylhexyl)phosphoric acid, di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid or the mono(2-ethylhexyl) ester of (2-ethylhexyl)phosphonic acid, in the absence of calcium in the mother solution (36).
 4. Treatment and conditioning process according to Claim 1, characterized in that the hydrocarbon is hydrogenated tetrapropylene (HTP).
 5. Treatment and conditioning process according to Claim 1, characterized in that the organic solvent (38) is composed of a mixture containing 0.2 to 1.0 mol per litre of organophosphorus extractant diluted in the hydrocarbon.
 6. Treatment and conditioning process according to Claim 1, characterized in that the organic solvent (38) introduced into the first extraction device (2) results from the second extraction device (4).
 7. Treatment and conditioning process according to Claim 1, characterized in that at least one of the extraction devices (2, 4) is a pulsed column.
 8. Treatment and conditioning process according to Claim 1, characterized in that the treatment carried out in the first extraction device (2) is carried out at a pH of between 4.5 and 6.5 approximately.
 9. Treatment and conditioning process according to Claim 1, characterized in that the treatment carried out in the first extraction device (2) is carried out at a temperature of between 20 and 25°C approximately.
 10. Treatment and conditioning process according to Claim 1, characterized in that the treatment carried out in the second extraction device (4) is carried out at a temperature of between 40 and 60°C approximately.
 11. Treatment and conditioning process according to Claim 1, characterized in that the precipitation treatment is carried out at a temperature of between 40 and 60°C approximately.
 12. Treatment and conditioning process according to Claim 1, characterized in that the precipitating agent (54) is sodium carbonate or calcium carbonate.
 13. Treatment and conditioning process according to Claim 1, characterized in that the aqueous solution (50) introduced into the second extraction device (4) is obtained from the wash mother liquors (60) resulting from the filtration (8) and is adjusted continuously with a hydrochloric acid solution (62), so as to contain between 0.1 and 6.0 mol/l of hydrochloric acid.
 14. Treatment and conditioning process according to Claim 1, characterized in that the raffinate phase (46) resulting from the first extraction device (2) is concentrated so as to form salts (70) and an aqueous phase (68).
 15. Treatment and conditioning process according to Claim 1, characterized in that the treatment of the solid effluent (18), so as to render it liquid, is carried out:
 - by bringing the solid effluent to be treated (18) into contact, in a leaching device (14), with a leaching solution (28) and an inorganic acid (20) diluted with an aqueous solution and capable of dissolving the soluble fraction of the solid effluent (18), in order to form a suspension (22);

- by introducing this suspension (22) into a filtration device (16), in order to separate it into an insoluble residual solid (30) and into a liquid effluent (26) to be introduced into the first extraction device (2); and
 - by washing the insoluble residual solid obtained with water (24).
16. Treatment and conditioning process according to Claim 15, characterized in that the leaching treatment is carried out at a temperature of between 40 and 80°C approximately.
17. Treatment and conditioning process according to Claim 15, characterized in that the leaching solution (28) is composed of the wash mother liquor resulting from the filtration device (16), to which hydrochloric acid has been added so as to adjust the pH of the suspension to a value of between 0.5 and 3.0 approximately.
18. Treatment and conditioning process according to Claim 15, characterized in that the amount of wash water (24) employed in the filtration device (16) is such that, after recycling in the leaching device (14), the suspension (22) obtained contains between 5 and 20% by weight of solid matter.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung fester oder flüssiger mit Schwermetallen beladener Prozeßabfälle, dadurch gekennzeichnet, daß es die Schritte umfaßt, die darin bestehen:

- a) den flüssigen Prozeßabfall (26) oder den festen Prozeßabfall (18), der behandelt ist, so daß er in flüssiger Form vorliegt, mit Hilfe eines Reduktionsmittels (32) chemisch zu reduzieren, um eine Mutterlösung (36) zu erhalten;
- b) in einem ersten Extraktionsapparat (2) diese Mutterlösung (36) in Kontakt mit einem organischen Lösungsmittel (38) zu bringen, das im wesentlichen ein Organophosphor-Extraktionsmittel und einen Kohlenwasserstoff enthält und imstande ist, selektiv die Schwermetalle von den Anionen und den Alkali- und Erdalkalimetallen zu extrahieren;
- c) in einem zweiten Extraktionsapparat (4) die mit Schwermetallen beladene, von dem ersten Extraktionsapparat (2) kommende organische Lösung in Kontakt mit einer wäßrigen Lösung (50) zu bringen, die imstande ist, die Schwermetalle aus der organischen Phase zu extrahieren;
- d) die von dem zweiten Extraktionsapparat (4) kommende wäßrige Lösung (52) mit einem Fällungsmittel (54) in Kontakt zu bringen, das

imstande ist, die Gesamtheit der in der wäßrigen Lösung (52) enthaltenen Schwermetalle in Form unlöslicher und verglasbarer chemischer Spezies auszufällen;

- e) die erhaltene Suspension (56) zu filtrieren und das Filtrat (34) aufzufangen, um es mit der Mutterlösung (36) wiederzuverwenden, dann den festen Niederschlag (64) mit Wasser zu waschen, um ihn von den Mutterlaugen des Waschens (60) abzutrennen; und
- f) den gewaschenen filtrierten Niederschlag (64) zu verglasen.

2. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel (32) unter Natriumhydrogensulfid, Natriummetabisulfid und Eisen(II)-sulfat oder Schwefeldioxid gewählt wird.
3. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Organophosphor-Extraktionsmittel bei Anwesenheit von Calcium in der Mutterlösung unter Bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-monothiophosphorsäure oder Di-(2-ethylhexyl)-monothiophosphorsäure oder bei Abwesenheit von Calcium in der Mutterlösung (36) unter Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure, Di-(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphorsäure oder dem Mono-(2-ethylhexyl)-ester der (2-Ethylhexyl)-phosphorsäure gewählt werden kann.
4. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenwasserstoff hydriertes Tetrapropylen (TPH) ist.
5. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel (38) aus einer Mischung besteht, die 0,2 bis 1,0 mol/l in dem Kohlenwasserstoff verdünntes Organophosphor-Extraktionsmittel enthält.
6. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in den ersten Extraktionsapparat (2) eingeleitete organische Lösungsmittel (38) aus dem zweiten Extraktionsapparat (4) kommt.
7. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Extraktionsapparate (2, 4) eine pulsierende Kolonne ist.
8. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem ersten Extraktionsapparat (2) durchgeführte Behandlung bei einem pH zwischen ungefähr 4,5

und 6,5 vorgenommen wird.

9. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem ersten Extraktionsapparat (2) durchgeführte Behandlung bei einer Temperatur zwischen ungefähr 20 und 25°C vorgenommen wird. 5
10. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem zweiten Extraktionsapparat (4) durchgeführte Behandlung bei einer Temperatur zwischen ungefähr 40 und 60°C vorgenommen wird. 10
11. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausfällungsbehandlung bei einer Temperatur zwischen ungefähr 40 und 60°C vorgenommen wird. 15
12. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Fällungsmittel (54) Natriumcarbonat oder Calciumcarbonat ist. 20
13. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in den zweiten Extraktionsapparat (4) eingeleitete wäßrige Lösung (50) aus den von der Filtration (8) stammenden Mutterlaugen des Waschens (60) erhalten wird und mit einer Salzsäurelösung (62) kontinuierlich eingestellt wird, so daß sie zwischen 0,1 und 6,0 mol/l Salzsäure enthält. 25
30
14. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem ersten Extraktionsapparat (2) stammende Raffinat (46) konzentriert wird, so daß Salze (70) und eine wäßrige Phase (68) gebildet werden. 35
15. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung des festen Prozeßabfalls (18), um ihn zu verflüssigen, durchgeführt wird: 40
- indem man in einer Laugungsvorrichtung (14) den zu behandelnden festen Prozeßabfall (18) mit einer Laugungslösung (28) und einer Mineralsäure (20), verdünnt mit einer wäßrigen Lösung und imstande, die lösliche Fraktion des festen Prozeßabfalls (18) in Lösung zu bringen, in Kontakt bringt, um eine Suspension (22) zu bilden; 45
50
 - indem man diese Suspension (92) in eine Filtrationsvorrichtung (16) leitet, um sie aufzutrennen in einen unlöslichen festen Rückstand (30) und in einen flüssigen Prozeßabfall (26), der in den ersten Extraktionsapparat (2) einzuleiten ist; und 55

- indem man den erhaltenen unlöslichen festen Rückstand mit Wasser (24) wäscht.

16. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Laugungsbehandlung bei einer Temperatur zwischen ungefähr 40 und 80°C vorgenommen wird.
17. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Laugungslösung (28) aus der von der Filtrationsvorrichtung (16) stammenden Mutterlauge des Waschens besteht, versetzt mit Salzsäure, um den pH der Suspension auf einen Wert zwischen ungefähr 0,5 und 3,0 einzustellen.
18. Verfahren zur Behandlung und Konditionierung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Filtrationsvorrichtung (16) eingesetzte Menge Washwasser (24) derart ist, daß nach Rückführung in die Laugungsvorrichtung (14) die erhaltene Suspension (22) zwischen 5 und 20 Gew.-% festes Material enthält.

