



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 865**

51 Int. Cl.:

G21F 9/20 (2006.01)

G21F 9/16 (2006.01)

G21F 9/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08166749 .5**

96 Fecha de presentación : **16.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2178093**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2010**

54

Título: **Tratamiento de residuos líquidos que contienen metales pesados.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.04.2011

73

Titular/es: **ORION TECH ANSTALT
Gschind 675
9497 Triesenberg, LI**

72

Inventor/es: **Biglino, Marco**

74

Agente: **Ruo Null, Alessandro**

ES 2 356 865 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).

DESCRIPCION

Campo de la Invención

[0001] La presente invención se refiere a procesos para tratamiento de residuos que contienen metales pesados.

5 **[0002]** Aunque "metales pesados" no es una definición exacta, se usará en la presente descripción y en las reivindicaciones adjuntas para abarcar de forma general todos los metales que comprenden, y que son más pesados que, aquellos de la primera columna de transición; aparte de esta definición, como se usa en este documento, se pretende abarcar que dichos metales estén en forma elemental, o en forma de iones, sales o complejos.

10 **[0003]** Se sabe que muchos metales, en particular metales pesados, son peligrosos para el medioambiente. Además, cuando están presentes libremente en el ambiente, estos metales pueden incorporarse a través de las plantas y, de esta manera, entrar en la cadena alimentaria de los animales o seres humanos, provocando así problemas graves para su salud. Por citar algunos, se sabe que los iones cromo (en particular iones de cromo hexavalente (Cr (VI)) son carcinogénicos; los iones plomo pueden dañar las conexiones nerviosas y provocar trastornos de la sangre y del cerebro; el mercurio se ha reconocido como responsable de temblores, afecta a las habilidades cognitivas y altera el sueño; y los metales más pesados pueden ser radiactivos, conducir a numerosas enfermedades debidas, en general, a modificaciones del código genético o interferencias con los procesos de división celular, provocadas por radiaciones fuertemente ionizantes emitidas por estos metales.

15 **[0004]** Sin embargo, en muchos procesos industriales, o aplicaciones civiles, el uso de estos metales es necesario. Por ejemplo, el cromo se usa en la producción de aceros inoxidables, en el metalizado con cromo, en el teñido de cuero o para la producción de colorantes y pinturas; el plomo se usa en baterías de plomo-ácido y en la producción de vidriados cerámicos o vidrios de plomo; el mercurio se usa ampliamente en lámparas fluorescentes; y los metales radiactivos son necesarios para el funcionamiento de plantas de energía nuclear, para la producción de energía eléctrica. Los procesos industriales, o aplicaciones civiles, que producen residuos se denominarán en la siguiente descripción y en las reivindicaciones adjuntas como actividades de producción de residuos.

20 **[0005]** La mayor parte de las actividades citadas producen residuos en forma de cenizas, suspensiones, lodos, soluciones o dispersiones que contienen iones metálicos, que tienen que desecharse de forma segura. El almacenamiento a largo plazo en estanques, áreas abiertas o tanques no es fácil, puesto que requiere amplias áreas o volúmenes, en particular en el caso de soluciones diluidas, tales como aquellas resultantes de las etapas del proceso de lavado. Para una descripción de estos problemas, dada con referencia particular al problema de desechar los residuos de plantas nucleares, puede hacerse referencia al artículo "Nuclear Fuel Recycling: More Trouble Than It's Worth", Frank N. von Hippel, Scientific American, Abril 2008.

25 **[0006]** De esa manera, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para el tratamiento de residuos que contienen metales pesados, que haga posible fijar dichos metales en artículos sólidos con estabilidad a largo plazo, que no de lugar a la liberación espontánea de dichos metales.

30 **[0007]** Estos y otros objetos se alcanzan mediante la presente invención con un proceso sol-gel, que comprende las etapas de:

- obtener una solución o dispersión que contenga, al menos, un metal pesado;
- formar un sol añadiendo a dicha solución o dispersión polvos de sílice en una cantidad tal que el contenido de sílice en el sol está comprendido entre el 10% y el 90% en peso, controlando que el pH del sol no sea mayor de 4;
- 40 - añadir a dicho sol al menos un alcoxisilano en una cantidad tal que se obtenga una proporción molar sílice:alcoxisilano mayor de 6;
- elevar el pH de dicho sol a un valor por encima de 4;
- verter el sol en un molde;
- permitir que dicho sol gelifique, obteniendo de esta manera un hidrogel;
- 45 - secar el hidrogel, obteniendo de esta manera un gel secado; y
- sinterizar el gel secado, obteniendo de esta manera un producto de sílice vítreo

caracterizado por que dicha solución o dispersión que contiene al menos un metal pesado es un residuo que procede de una actividad de producción de residuos.

[0008] La técnica sol-gel se conoce bien y en la técnica anterior se han descrito numerosas variaciones y

realizaciones específicas de procesos sol-gel. Se conocen bien también los procesos sol-gel para producir vidrios de óxido mixto o cerámicos, generalmente basados en una matriz de sílice que contiene iones de otros metales, principalmente para su uso en los campos mecánico, óptico o electro-óptico. Sin embargo, los procesos sol-gel conocidos generalmente se dirigen a la producción de composiciones de vidrio o cerámicos deseadas para usos específicos, que requieren de esta manera características químico-físicas específicas y bien controladas de los productos resultantes (por ejemplo, buena transparencia en regiones bien definidas del espectro para aplicaciones ópticas); esto, a su vez, impone restricciones muy definidas a los parámetros de proceso, con referencia particular a la formulación exacta de las soluciones de partida o soles; las soluciones de metales diferentes del silicio, para su uso en los procesos de la técnica anterior, es necesario prepararlas y usarlas, por lo tanto, de acuerdo con recetas bien diseñadas.

[0009] Al contrario, no es el objeto de la presente invención obtener un producto de características definidas, aparte de la capacidad de retener metales pesados; de esta manera, las propiedades del producto final en el caso de la presente invención no son importantes, siempre y cuando dicho producto esté en forma de un cuerpo sólido o piezas, capaces de retener metales pesados, y que muestran un lixiviado de metales pesados en su superficie que es tan bajo como sea posible, y preferiblemente nulo.

[0010] La primera etapa del proceso de la invención consiste en obtener una solución o dispersión que contiene, al menos, un metal pesado. "Obtener", como se usa en este documento con referencia a la solución o dispersión de metales pesados, puede significar recibir un residuo líquido exactamente tal cual viene de una actividad productora de residuos líquidos (por ejemplo, una solución que contiene trazas de uranio y plutonio como un subproducto de los procesos de producción de energía realizados en plantas de energía nuclear). Como alternativa, "obtener" puede implicar un cierto grado de preparación o pretratamiento del residuo real según resulta de dicha actividad. Este puede ser el caso cuando el residuo líquido esté en forma de cenizas, suspensiones o lodos, que puede ser necesario humedecer o diluir antes de su uso en el proceso de la invención; o, al contrario, en el caso de un residuo líquido demasiado diluido, "obtener" puede implicar una operación de preconcentración antes de su uso en el proceso de la invención, para reducir los volúmenes de líquidos implicados y, de esta manera, las dimensiones de los equipos.

[0011] En el caso de un residuo líquido, en principio su disolvente puede ser cualquiera. Puede ser agua, un disolvente orgánico tal como alcoholes o cetonas, una mezcla de agua y otros disolventes. Cuando el disolvente no es solo agua, el riesgo asociado con el disolvente específico cuando se somete a las siguientes etapas del proceso debe evaluarse antes de usar el residuo; por ejemplo, los éteres podrían ser peligrosos si se someten a calentamiento en presencia de aire. El conocimiento y las capacidades requeridas por dichas evaluaciones previas son los antecedentes normales de los ingenieros químicos, considerando que los datos de seguridad para prácticamente cualquier disolvente, en un amplio intervalo de condiciones de temperaturas o presiones, o su compatibilidad con otros compuestos químicos, están disponibles en la bibliografía química. El agua es el disolvente más común usado en las actividades que producen residuos líquidos; también es el preferido que se añade a los residuos en forma de cenizas, suspensiones o lodos; como consecuencia, la siguiente descripción se hará con referencia a soluciones o dispersiones basadas en agua, aunque la invención es de aplicabilidad general también en soluciones o dispersiones basadas en disolventes diferentes.

[0012] La segunda etapa del proceso es la formación de un sol mediante adición de polvos de sílice a dicha solución o dispersión. La sílice puede estar en cualquier forma de polvos sílice que tengan un tamaño de partícula menor de 100 μm ; preferiblemente, dichos polvos de sílice tienen un tamaño de partícula por debajo de 10 μm , e incluso más preferiblemente por debajo de 5 μm . El tipo de sílice preferido es sílice pirógena, es decir, una forma altamente dispersada de sílice obtenida por combustión de SiCl_4 con oxígeno; la sílice pirógena la comercializa, por ejemplo, Degussa AG, con el nombre Aerosil® EG 50. La sílice se añade a la solución o dispersión de partida, en una cantidad tal que su contenido en el sol resultante está comprendido entre el 10% y el 90% en peso; preferiblemente, dicho contenido está entre el 30% y el 65% en peso e incluso más preferiblemente entre el 50% y el 60% en peso. La adición de sílice a la solución o dispersión de partida generalmente se realiza con agitación mecánica, por ejemplo con una mezcladora de tipo Ultra-Turrax® o dispositivos similares.

[0013] Durante la adición de sílice para formar dicho sol, el pH del sistema debe controlarse para asegurar que no supera un valor de 4. Preferiblemente, en esta etapa el pH está en el intervalo de 1,5 a 3, más preferiblemente de 2 a 2,5. La acidez necesaria puede conferirse al sistema ya mediante las características del residuo de partida; por ejemplo, los residuos líquidos que proceden de plantas nucleares tienen típicamente valores de pH de aproximadamente 1,5. Por otro lado, la actividad del sol puede controlarse añadiendo un ácido, en particular un ácido inorgánico, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico o similares, o un ácido orgánico, por ejemplo ácido acético.

[0014] Se añade después al sol al menos un alcoxisilano, en una cantidad tal que se obtenga una proporción molar sílice:alcoxisilano mayor de 6. Si dicha proporción está por debajo de 6, el hidrogel obtenido posteriormente durante el proceso puede que no sea suficientemente fuerte mecánicamente para soportar el secado sin romperse en pequeñas piezas; esto sería indeseable en vista de las propiedades requeridas de la retención de metales pesados, como se explica con mayor detalle más adelante. Dicha proporción es preferiblemente menor de 30, puesto que valores mayores implican un alto consumo de sílice, sin dar lugar a ventajas prácticas.

5 **[0015]** Preferiblemente, dicho alcoxisilano es un tetraalcoxisilano en el que cada grupo alcoxi tiene de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Más preferiblemente, el tetraalcoxisilano se elige entre: tetraetoxisilano (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS), metoxitrietoxisilano (MTEOS). Para la aplicación específica se prefiere el tetraetoxisilano (TEOS). De acuerdo con una realización preferida, el alcoxisilano se añade en una cantidad tal que la proporción molar de agua a alcoxisilano está entre 40 y 200, preferiblemente entre 50 y 160, más preferiblemente entre 60 y 120. La adición del alcoxisilano se realiza preferiblemente con (o seguido de) agitación, para mejorar la homogeneidad de la dispersión.

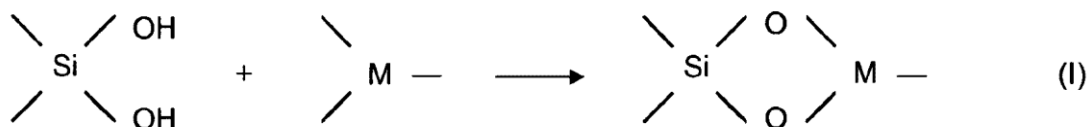
10 **[0016]** Después de añadir el alcoxisilano, la temperatura del sol preferiblemente se aumenta a un valor entre 30 y 50°C, durante un tiempo variable entre 6 y 18 horas. El pH del sol se eleva después a un valor generalmente entre 4 y 6, preferiblemente entre 4,7 y 5,2. Este cambio de pH puede conseguirse, por ejemplo, añadiendo un compuesto básico orgánico o inorgánico soluble en agua, por ejemplo hidróxido de amonio o una amina, en particular ciclohexilamina.

15 **[0017]** Como alternativa, puede usarse un aminoalquilalcoxisilano como el compuesto básico. Los ejemplos de compuestos adecuados son: 3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropil-trietoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropil-dimetoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropil-dietoxisilano, [3-(2-aminoetil)aminopropil]-trimetoxisilano, [3-(2-aminoetil)aminopropil]-trietoxisilano o sus mezclas. El compuesto básico se añade preferiblemente con agitación, tal como para evitar un aumento excesivo del pH local, que puede provocar la gelificación prematura de las partes de sol con una no homogeneidad consecuyente en el producto final.

20 **[0018]** El sol se vierte entonces en un recipiente y se permite que gelifique para, de esta manera, obtener un hidrogel. En vista del objeto de la invención, que es bloquear los metales pesados en una matriz vítrea, la forma del recipiente no es importante; la forma preferida, sin embargo, es paralelepípedica, conduciendo a productos de tipo ladrillo como resultado del proceso, que son los objetos más prácticos para transportar y almacenar. El recipiente puede estar hecho de diversos materiales, por ejemplo materiales de plástico, metales, fibra de vidrio, fibra de carbono, cerámico, etc., siempre y cuando sus características sean tales que el gel final no se adhiera al mismo. Preferiblemente, el molde comprende materiales de plástico tales como polipropileno, polietileno, poliestireno, polímeros fluorados (tales como politetrafluoroetileno, PTFE) o siliconas. La gelificación se realiza preferiblemente, aunque no necesariamente, a temperatura ambiente.

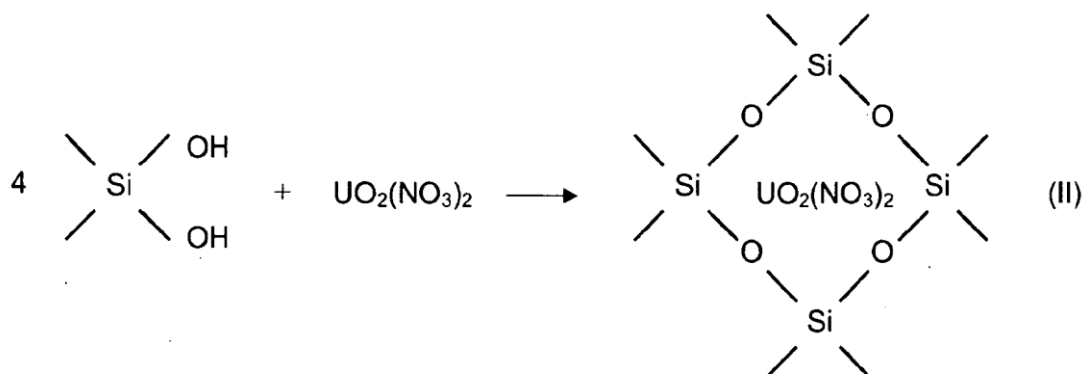
25 **[0019]** La gelificación es la etapa más importante del proceso de la invención; esta es la etapa que permite que los metales pesados se incorporen o se bloqueen de cualquier manera en una matriz de sílice y, posteriormente, en un producto vítreo final. Hay dos posibles mecanismos de incorporación en dicha matriz, dependiendo de la naturaleza química del metal específico.

30 **[0020]** El primer mecanismo es de tipo químico, es operativo con metales cuyo número de valencia es al menos 3, y preferiblemente 4 o 5, y conduce al resultado de que el metal se convierta en parte de la matriz; puede representarse mediante la siguiente reacción:



35 **[0021]** La reacción se ha representado anteriormente de una manera extremadamente esquemática, pretendiendo únicamente mostrar la formación de "enlaces de oxígeno", que unen el metal (M, ejemplificado aquí como un elemento trivalente) a la red tridimensional de enlaces que constituyen la sílice; no tiene en cuenta los átomos o grupos que saturan la valencia de los compuestos reactantes que contienen silicio o metal (en el lado izquierdo de la reacción); ni la indicación de productos adicionales de la reacción.

40 **[0022]** El segundo mecanismo es de tipo físico y es operativo con metales de valencia 1 o 2 y que pueden formar moléculas estables con oxígeno. Se sabe bien en la técnica del sol-gel que los elementos de valencia 1 o 2 no se incorporan de forma adecuada en las matrices de sílice mediante enlaces de oxígeno; la razón es que los elementos de valencia 1 o 2 solo pueden unirse a uno o dos átomos de oxígeno, respectivamente, conduciendo como máximo a estructuras de tipo cadena; esta disposición no es suficientemente estable termodinámicamente, de manera que estos enlaces metal-oxígeno pueden romperse, y los metales escindirse mediante el disolvente presente en los poros del gel de sílice. Los inventores, sin embargo, han descubierto que algunos átomos de metal que forman moléculas estables a lo largo del proceso, pueden estructurarse en jaulas formadas por la red de sílice. Este mecanismo puede representarse esquemáticamente mediante la siguiente reacción, en la que se ejemplifica la situación de cuatro átomos de silicio enlazados mediante átomos de oxígeno que rodean un compuesto de uranio, nitrato de uranilo (UO₂(NO₃)₂), encontrado típicamente en el residuo líquido de los procesos de reciclado del combustible nuclear agotado:



[0023] Cuando el metal a fijar a través del proceso es particularmente peligroso, tal como iones talio, cromo (VI) o un metal radiactivo, el hidrogel puede someterse a una etapa adicional de lavado superficial con un disolvente adecuado, realizada por ejemplo por inmersión en el disolvente. El disolvente debe ser capaz de extraer el metal del hidrogel; puede ser por ejemplo agua, una solución acuosa o de un ácido inorgánico, tal como ácido clorhídrico o ácido nítrico, o una solución de un complejante del metal. El hidrogel se deja en contacto con el disolvente durante un tiempo limitado, tal como para efectuar la retirada de los metales únicamente desde la parte más extrema del gel; la técnica de retirada selectiva de metales desde una capa superficial de un gel se conoce en la técnica sol-gel, que se emplea en la producción de piezas ópticas con un gradiente de índice de refracción, como se describe por ejemplo en la solicitud de patente JP 05-009036 y en la patente US 5.182.236. El secado y sinterizado posterior del gel obtenido con esta etapa adicional da como resultado un cuerpo vítreo que tiene una carcasa externa de sílice que rodea una parte en la que están confinados los metales pesados; dichos cuerpos no muestran esencialmente ninguna liberación de metales pesados en ninguna condición. El disolvente usado, que contiene el metal extraído del hidrogel, puede reciclarse añadiéndolo a la solución o dispersión de partida en una nueva ejecución del proceso.

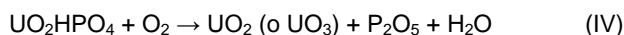
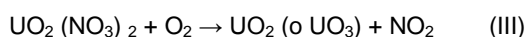
[0024] Cuando la gelificación se ha completado, el hidrogel se seca para retirar tanto como sea posible del agua presente dentro de la estructura gelificada. Con las características del proceso adoptadas y, en particular, la cantidad de sílice y la alta proporción molar sílice:alcoxilano, el hidrogel puede secarse sin romperse por tratamientos sencillos en un horno, sin necesidad de tener que recurrir a tratamientos largos y costosos, tales como secado supercrítico (generalmente precedido de intercambio de disolvente en los poros del gel) de muchos procesos de la técnica anterior. El secado del gel se realiza, preferiblemente, introduciendo el hidrogel en un horno de ciclo térmico y húmedo. De esta manera, tanto la temperatura como el grado de humedad al que tiene lugar el secado pueden controlarse para evitar la formación de tensiones internas dentro del material vítreo, debido a la falta de uniformidad en el proceso de secado. El tiempo de secado puede variar dentro de amplios límites, dependiendo de los diversos parámetros de proceso implicados, en particular el volumen y/o la superficie externa del cuerpo vítreo a producir. Típicamente, el secado dura un mínimo de unas pocas horas a 1200 horas, preferiblemente entre 600 y 900 horas. La temperatura a la que se realiza la etapa de secado preferiblemente varía durante el proceso, en general entre 15°C y 120°C, preferiblemente entre 20°C y 100°C. El grado de humedad varía también preferiblemente durante el proceso de secado, en general entre el 30% y el 100%. Preferiblemente, el grado de humedad se mantiene durante al menos la primera mitad del tiempo de secado global, a valores promedio mayores del 70% y después se reducen gradualmente a valores promedio entre el 60% y el 30%. Los polvos que se pueden formar durante el secado del hidrogel en el horno pueden reciclarse añadiéndolos a la solución o dispersión de partida en una nueva ejecución del proceso.

[0025] Con respecto al proceso de sinterización del gel secado, éste se realiza en diferentes condiciones, comparado con aquellas de la mayoría de los procesos sol-gel de la técnica anterior. De hecho, en los procesos conocidos, la sinterización generalmente comprende una primera fase de calcinación en una atmósfera que contiene oxígeno (oxígeno puro, aire, mezclas oxígeno-nitrógeno o similares), realizadas a temperaturas generalmente en el intervalo entre aproximadamente 300 y 600°C; una segunda fase de deshidratación completa y purificación en presencia de al menos un compuesto clorado, tal como CCl₄, generalmente realizada a temperaturas en el intervalo entre aproximadamente 600 y 800°C; y una fase final de consolidación en una atmósfera inerte, obtenida elevando la temperatura a valores de al menos 1200°C y hasta aproximadamente 1400°C.

[0026] La segunda fase de la etapa de sinterización de la mayoría de los procesos de la técnica anterior, realizada en presencia de compuestos clorados, está destinada a retirar trazas de átomos de metal de la matriz (habitualmente sílice), transformando éstos en cloruros volátiles que se retiran mediante la corriente de gas a través de los poros aún abiertos del gel; la razón para este tratamiento es que estos metales generalmente se ven como impurezas que pueden cambiar las propiedades finales, en particular las ópticas, del artículo final. Al contrario, la retención de átomos de metal pesado en el producto final es el objetivo final de la presente invención, de manera que el funcionamiento del tratamiento con compuestos clorados tiene que evitarse absolutamente.

[0027] La primera fase de la etapa de sinterización de la mayoría de los procesos de la técnica anterior, la calcinación,

no es estrictamente necesaria en el proceso de la invención. Esta operación es necesaria en procesos sol-gel tradicionales para quemar las moléculas y restos orgánicos presentes en el gel secado, tales como restos de alcoholes usados en el proceso o generados por la hidrólisis de alcoxisilanos; si se dejan en el gel, estas especies podrían afectar a las propiedades del producto final, por ejemplo produciendo especies carbonosas durante la última fase de sinterización a alta temperatura en atmósfera inerte, o formando burbujas en el artículo vítreo final. Sin embargo la presencia de especies carbonosas (que confieren coloración negra al artículo) o burbujas no es perjudicial para los fines de la presente invención. Como consecuencia, si a través de un ensayo sobre el residuo real a tratar se determina que saltarse la fase de calcinación no afecta a las propiedades de retención de metales pesados del cuerpo vítreo final, esta fase puede evitarse. Una fase de calcinación se adopta preferiblemente en el proceso de la presente invención cuando el metal pesado se encuadra físicamente en la matriz de sílice (véase la reacción (II) anterior) para evitar una posible evaporación de la molécula de metal pesado, transformándola en el óxido correspondiente, que generalmente no es volátil. Para compuestos de uranilo, tales como nitrato de uranilo o fosfato de uranilo, UO_2HPO_4 , las reacciones pueden representarse esquemáticamente (es decir, no equilibrarse para la estequiometría exacta) de la siguiente manera:



[0028] La última fase de la etapa de sinterización, el calentamiento entre 1200 y 1400°C en atmósfera inerte, es necesaria para obtener un cuerpo vítreo, en el que no quede porosidad abierta y, de esta manera, capaz de retener en su interior los metales pesados. Esta fase puede realizarse en atmósfera de nitrógeno o de cualquier otro gas no reactivo.

[0029] El producto de la etapa de sinterización es un cuerpo vítreo que contiene el metal pesado, que puede desecharse por ejemplo, en almacenes o enterrarlo.

[0030] Una ventaja de los cuerpos obtenidos de acuerdo con el proceso de la invención es que, gracias a su densidad y, de esa manera, a su compacidad, y debido a su forma regular (por ejemplo, paralelepípedo), pueden apilarse fácilmente, de forma libre o en recipientes, en volúmenes más limitados que los residuos de la técnica anterior; esto permite un ahorro de espacio en los sitios de evacuación y, en caso de que sea necesario proteger el residuo (por ejemplo, mediante paredes creadas para resistir a las radiaciones nucleares), un ahorro del material requerido para el confinamiento.

[0031] Gracias de nuevo a su compacidad y forma regular, dichos cuerpos pueden protegerse adicionalmente, uno a uno o en pequeños grupos, colocándolos en revestimientos adecuados, hechos de un material capaz de retener especies peligrosas, sean estas metales pesados o radiaciones; el material de revestimiento puede ser, por ejemplo, un metal que tiene las propiedades necesarias de resistencia a las especies a confinar, por ejemplo plomo, en el caso de retener radiaciones nucleares si es necesario. El revestimiento puede estar formado alrededor de dichos cuerpos, empezando por una lámina de material protector que se corta a la forma y se dobla alrededor del cuerpo; o moldeando un metal fundido, y permitiendo que solidifique, alrededor de uno o un grupo de dichos cuerpos. Estos cuerpos "protegidos", a su vez, pueden transportarse o desecharse, tal cual, o encerrarse adicionalmente en recipientes, más fácilmente entonces que otras formas de residuos peligrosos, que requieren recipientes de características y construcción especiales (por ejemplo, recipientes herméticos, no requeridos en el presente caso).

[0032] Preferiblemente, sin embargo, si el metal pesado es uno valioso, y la económica del proceso lo justifica, el producto de la etapa de sinterización se reutiliza para la producción de metal pesado, análogamente a una mena del mismo.

[0033] En este caso, algunas de las etapas del proceso están adaptadas en vista del destino del reciclado del cuerpo del vítreo final.

[0034] En particular, la solución o dispersión de partida que contiene el metal pesado se concentra tanto como sea posible, para obtener un alto contenido en peso de metal en el cuerpo final; esto puede hacerse extrayendo el disolvente calentando y/o sometiendo la disolución o dispersión de partida a una presión reducida, o simplemente dejándolo expuesto a la atmósfera durante un periodo suficientemente largo.

[0035] Otra modificación del proceso general de la invención, en vista del reciclado de los metales, es en la etapa de sinterización. En este caso, se realiza al menos una fase de la etapa de sinterización, mientras que en la cámara de tratamiento se mantiene una presión parcial de oxígeno controlada, tal como para transformar el metal pesado en un óxido que tiene puntos de fusión o sublimación mayores que el punto de fusión de la sílice. En este sentido, es posible someter el producto final del proceso de sinterización a fusión, recuperando el óxido del metal de interés en forma sólida. Como un ejemplo, se ha encontrado que tratando un gel seco que contiene $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ a una temperatura de aproximadamente 800°C, bajo una mezcla gaseosa del 33% en volumen de oxígeno y el 66% en volumen de helio, con un flujo comprendido entre aproximadamente 1,5 y 3 litros/minuto (después de haber producido un vacío parcial en la cámara de tratamiento entre 0,7-0,8 bar para mejorar la penetración de la mezcla de gas en los poros del gel), se obtiene UO_2 ; éste óxido tiene una temperatura de sublimación de 2.878°C, en concreto aproximadamente 1.000°C

mayor que la temperatura de fusión de la sílice; esta diferencia en los puntos de fusión da lugar a un fácil reciclado de los cuerpos vítreos obtenidos mediante el proceso de la invención.

[0036] La presente invención se ilustra adicionalmente, en lo sucesivo en este documento, mediante algunas realizaciones proporcionadas como ejemplos no limitantes de la extensión de la invención.

5 **EJEMPLOS**

[0037] Se prepara una serie de seis soluciones acuosas que contienen los elementos Co, Ni, Sb, Cs, Er y Cr. Cada solución se prepara disolviendo 100 g de una sal soluble del metal pertinente en 100 cc de agua, a la que se añade ácido nítrico para mantener el pH a un valor de aproximadamente 2, para evitar la posible precipitación de los compuestos oxo-hidroxido del metal. La sal usada y la concentración resultante de la solución en mol/l se muestran en la Tabla 1 a continuación. A cada solución se le añaden después 500 g de Aerosil® EG 50, agitando con Ultra-Turrax®. A cada uno de los soles obtenidos de esta manera se le añade TEOS con agitación, en una cantidad tal que la proporción molar sílice:TEOS sea igual a 10. Los soles se calientan a 50°C, y se añade hidróxido de amonio gota a gota y con agitación a cada uno de los soles, para elevar el pH a un valor de 6 (el pH se controla durante la adición de NH₄OH). Los soles obtenidos de esta manera se vierten en vasos de precipitados de PTFE y se permite que gelifiquen durante una noche. Los hidrogeles resultantes se extraen de los vasos de precipitados y se secan en un horno de atmosfera controlada, elevando la temperatura de temperatura ambiente a 100°C, durante 8 horas, y manteniendo la temperatura final durante 400 horas, en una atmosfera de aire con 70% de humedad relativa durante las 208 primeras horas (que comprende fases de calentamiento), que se reduce después gradualmente al 30% durante las 200 horas posteriores; los geles secados se mantienen después en aire atmosférico en el horno, mientras se permite que se enfríen a temperatura ambiente.

[0038] Los geles secados se ponen después en una estufa de secado, la temperatura se eleva a 600°C con oxígeno puro, después el gas que fluye se cambia por nitrógeno, y la temperatura se lleva a 1400°C. La estufa de secado se deja enfriar y se obtienen seis cuerpos vítreos. El lixiviado de los metales pesados de las seis muestras se mide de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM C1285-02; este procedimiento se ha diseñado específicamente para evaluar la adecuabilidad de un sistema vítreo para retener elementos radiactivos y, de esta manera, para su uso en el campo nuclear, aunque su aplicabilidad es general. Las medidas se realizan poniendo la muestra en un vaso de precipitados de PTFE, añadiendo una solución de ácido nítrico en agua a una concentración del 10% en peso, calentando el sistema a 90°C, recuperando una muestra de ácido nítrico y midiendo su contenido de metales pesados por absorción atómica; de acuerdo con dicha norma, los resultados se dan en gramos de metal lixiviado en el ácido por metro cuadrado de la muestra. Los resultados de estos ensayos se dan en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Metal	Sal	Conc. de la solución (mol/l)	Cantidad de metal lixiviado (g/m ²)
Co	Nitrato de cobalto (II) hexahidrato $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0,34	0.00006
Ni	Nitrato de níquel (II) hexahidrato $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0,34	0,0008
Sb	Cloruro de antimonio (III) SbCl_3	0,44	0,0005
Cs	Nitrato de cesio CsNO_3	0,52	0,0005
Er	Nitrato de erbio (III) pentahidrato $\text{Er}(\text{NO}_3)_2 \times 5\text{H}_2\text{O}$	0,23	0,00005
Cr	Cloruro de cromo (III) CrCl_3	0,63	0,00002

[0039] La norma ASTM C1285-02 indica que un cuerpo vítreo es adecuado para su uso en la evacuación de metales radiactivos (pesados) cuando el metal lixiviado está por debajo de 0,001 g/m². Como se observa a partir de los datos en la tabla, el proceso de la invención permite alcanzar los bajos valores requeridos de lixiviado impuestos por esta norma.

5

REIVINDICACIONES

1. Proceso sol-gel para el tratamiento de residuos que contienen metales pesados, que comprende las etapas de:
- obtener una solución o dispersión que contenga al menos un metal pesado;
 - 5 - formar un sol añadiendo a dicha solución o dispersión polvos de sílice, que tienen un tamaño de partícula por debajo de 100 μm , en una cantidad tal que el contenido de sílice en el sol está comprendido entre el 10% y el 90% en peso, controlando que el pH del sol no sea mayor de 4;
 - añadir a dicho sol al menos un alcoxisilano en una cantidad tal que se obtenga una proporción molar sílice:alcoxisilano mayor de 6;
 - elevar el pH de dicho sol a un valor por encima de 4;
 - 10 - verter el sol en un molde;
 - permitir que dicho sol gelifique, obteniendo de esta manera un hidrogel;
 - secar el hidrogel, obteniendo de esta manera un gel secado; y
 - 15 - sinterizar el gel secado, obteniendo de esta manera un producto de sílice vítreo **caracterizado por que** dicha solución o dispersión que contiene al menos un metal pesado es un residuo que procede de una actividad de producción de residuos.
2. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de obtención de una solución o dispersión consiste en recibir un residuo líquido exactamente tal cual viene de una actividad de producción de residuos líquidos dada.
3. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, cuando el residuo líquido está en forma de cenizas, suspensiones o lodos, dicha etapa de obtención de una solución o dispersión consiste en humedecer o diluir dicho residuo.
4. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el residuo líquido es un residuo líquido diluido, consistiendo dicha etapa de obtención de una solución o dispersión en pre-concentrar dicho residuo.
5. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichos polvos de sílice tienen un tamaño de partícula por debajo de 10 μm .
- 25 6. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicho polvos tienen un tamaño de partícula por debajo de 5 μm .
7. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha sílice es sílice pirógena.
8. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho contenido de sílice en el sol está comprendido entre el 30% y el 65% en peso.
- 30 9. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 8 en el que dicho contenido de sílice en el sol está comprendido entre el 50% y el 60% en peso.
10. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que durante la adición de sílice el pH es entre 1,5 y 3.
11. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha proporción molar sílice:alcoxisilano es menor de 30.
- 35 12. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho alcoxisilano es un tetraalcoxisilano en el que cada grupo alcoxi tiene de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.
13. Procesos sol-gel de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dicho tetraalcoxisilano se elige entre tetraetoxisilano, tetrametoxisilano y metoxitrietoxisilano.
- 40 14. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el alcoxisilano se añade en una cantidad tal que la proporción molar de agua a alcoxisilano es entre 40 y 200.
15. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 14, en que dicha proporción molar de agua a alcoxisilano es entre 50 y 160.
16. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 15, en el que dicha proporción es entre 60 y 120.
- 45 17. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de elevación de pH eleva el pH en el

intervalo entre 4,7 y 5,2.

18. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha elevación del pH se consigue añadiendo un compuesto básico, orgánico o inorgánico, soluble en agua.
- 5 19. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 18, en el que dicho compuesto básico es hidróxido de amonio o una amina, en particular ciclohexilamina.
20. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 18, en el que dicho compuesto básico es un aminoalquil-alcoxisilano.
- 10 21. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 20, en el que dicho aminoalquil-alcoxisilano se elige entre 3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropil-trietoxisilano, 2-amioetil-3-aminopropil-dimetoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropil-dietoxisilano, [3-(2-aminoetil)aminopropil]-trimetoxisilano, [3-(2-aminoetil)aminopropil]-trietoxisilano, o sus mezclas.
22. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho hidrogel, antes del secado, se somete a una etapa adicional de extracción de metales pesados desde su parte más extrema, lavándolo durante un tiempo limitado con un disolvente elegido entre agua, solución acuosa de un ácido inorgánico o una solución complejante del metal.
- 15 23. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 22, en el que el disolvente que contiene el metal extraído del hidrogel se recicla añadiéndolo a la solución o dispersión de partida en una nueva ejecución del proceso.
24. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de secado se realiza un horno de ciclo térmico y húmedo, variando la temperatura durante el proceso entre 15°C y 120°C y variando el grado de humedad entre el 30% y el 100%.
- 20 25. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los polvos posiblemente formados durante el secado del hidrogel en el horno se reciclan añadiéndolos a la solución o dispersión de partida en una nueva ejecución del proceso.
26. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de sinterización se realiza calentando el gel secado entre 1200 y 1400°C.
- 25 27. Proceso sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en que dicha etapa de sinterización va precedida de una etapa adicional de calcinación del gel secado.
28. Proceso sol-gel para el tratamiento de residuos que contienen metales pesados, que comprende las etapas de:
- obtener una solución o dispersión que contiene, al menos, un metal pesado concentrando tanto como sea posible la solución de partida;

30

 - formar un sol añadiendo a dicha solución o dispersión polvos de sílice que tienen un tamaño de partícula por debajo de 100 μm en una cantidad tal que el contenido de sílice del sol esté comprendido entre el 10% y el 90% en peso, controlando que el pH del sol no sea mayor de 4;
 - añadir a dicho sol al menos un alcoxisilano en una cantidad tal como para obtener una proporción molar sílice:alcoxisilano mayor de 6;

35

 - elevar el pH del sol a un valor por encima de 4;
 - verter el sol en un molde;
 - permitir que dicho sol gelifique, obteniendo de esta manera un hidrogel;
 - secar el hidrogel, obteniendo de esta manera un gel secado; y

40

 - sinterizar el gel secado mientras se mantiene en la cámara de tratamiento una presión parcial de oxígeno controlada, de manera que se transforme el metal pesado en un óxido que tiene puntos de fusión o sublimación mayores que el punto de fusión de la sílice.
29. Cuerpo vítreo obtenido de acuerdo con el proceso de la reivindicación 1.
30. Cuerpo vítreo obtenido de acuerdo con el proceso de la reivindicación 28.
31. Uso del cuerpo vítreo de la reivindicación 29 o 30 como una fuente de al menos un metal pesado.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 Esta lista de referencias citadas por el solicitante es sólo para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tomado especial cuidado en la compilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

10 • JP 5009036 A [0023] • US 5182236 A [0023]

Documentos de patentes no citados en la descripción

15 • **Frank N. von Hippel**. Nuclear Fuel Recycling: More Trouble Than It's Worth. Scientific American, April 2008 [0005]