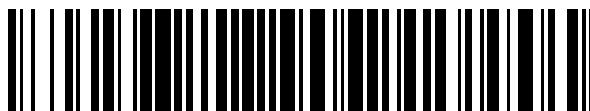


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 853**

51 Int. Cl.:
B01J 29/04 (2006.01)
C01B 33/38 (2006.01)
C01B 39/00 (2006.01)
A62D 3/33 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06752591 .5**
96 Fecha de presentación: **04.07.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **2040837**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2009**

54 Título: **Procedimiento para la separación de metales pesados**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.11.2012

73 Titular/es:
GLOCK, GASTON (100.0%)
KLAGENFURTER STRASSE 32A
9220 VELDEN, AT

72 Inventor/es:
GLOCK, GASTON

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 389 853 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

Procedimiento para la separación de metales pesados

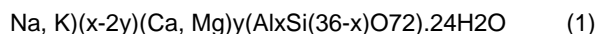
5 La invención se refiere a un procedimiento para la separación de metales pesados de tectosilicatos, respectivamente de filosilicatos, particularmente de zeolita y especialmente de zeolita natural tal como la clinoptilolita, respectivamente de forma especial de zeolitas que contienen clinoptilolita o también de otras zeolitas sintéticas con selectividad iónica comparable.

10 Para la separación de los metales pesados de sustancias sólidas contaminadas es conocido, a partir del documento DE 43 09 865 A, tratar la sustancia sólida con un formador de quelatos, a saber acetilacetona, eventualmente en combinación con NTA. Los tectosilicatos, respectivamente los filosilicatos que conforme a la invención deben ser purificados de metales pesados adheridos representan tamices moleculares, por lo cual este método no se puede aplicar en ellos con pleno éxito.

15 Los tectosilicatos, respectivamente los filosilicatos, pero especialmente la zeolita natural que contiene clinoptilolita se extrae mundialmente en grandes cantidades en diferentes lugares de yacimiento y después de un proceso de molienda llega, por ejemplo, para su empleo como sustancia aditiva para piensos o como aditivo de alimentos. Precisamente su empleo en el sector alimentario hace necesario reducir o separar los iones de metales pesados de la carga que de forma natural está condicionada a la roca. Hasta ahora, una reducción o eliminación de este tipo no era posible.

20 Objeto de la invención es indicar un procedimiento que reduzca claramente la carga de metales pesados de los tectosilicatos, respectivamente de los filosilicatos, particularmente de la zeolita y especialmente de la zeolita natural tal como la clinoptilolita y, respectivamente, sobre todo de zeolitas que contienen clinoptilolita o también de otras zeolitas sintéticas, y cuando sea deseable poderlas prácticamente eliminar. Antes de entrar en la solución conforme a la invención, se deben exponer algunas propiedades de la zeolita significativas para el procedimiento conforme a la invención, tomando como ejemplo la clinoptilolita, sin embargo estas propiedades se dan en diferente medida en otros tectosilicatos, respectivamente filosilicatos.

25 El mineral clinoptilolita es un tectosilicato con la estructura cristalográfica de la heulandita, cuya composición corresponde esencialmente a la fórmula



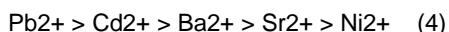
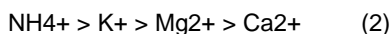
30 En este caso, junto a iones calcio y magnesio, se incluyen también iones divalentes de metales pesados tales como plomo, bario, estroncio, cadmio y, junto a sodio y potasio, también iones monovalentes de metales pesados tales como cesio y rubidio. La relación cristalográfica de silicio/aluminio es para la clinoptilolita Si/Al > 4 y típicamente se encuentra en la zona de Si/Al ~ 5.

35 La estructura de la zeolita se basa en una reticulación tridimensional de tetraedros de SiO₄, que están unidos entre sí a través de los átomos de oxígeno. En este caso, una parte de los átomos de silicio está reemplazada por átomos de aluminio. La estructura de la red contiene regularmente poros y sistemas de canales. Las cargas negativas del tetraedro de silicio/aluminio son compensados por iones mono- y di-valentes positivos, así como por agua.

Los sistemas de canales con diámetros libres de hasta 0,44 – 0,72 nanómetros permiten la penetración de iones y moléculas y confieren con ello a la zeolita sus propiedades de intercambiador de iones.

Detalles sobre los sistemas de canales y las propiedades químicas se pueden obtener a partir del libro Silikatchemie de Petzold – Hinz, editorial Ferdinand Enke, Stuttgart 1979.

40 El procedimiento conforme a la invención se basa en la idea de emplear la elevada selectividad del mineral para iones más grandes, especialmente de amonio, en lo referente a la absorción de iones:



45 En razón de la elevada selectividad del mineral clinoptilolita y, en general, de las zeolitas (pero también de otros tectosilicatos, respectivamente filosilicatos) para el amonio como un ión de metal no pesado, este ión adquiere un significado particular en el intercambio iónico.

50 La invención se basa en crear un procedimiento, con el cual por intercambio iónico exclusivamente en solución acuosa se consiga una separación de los metales pesados. En este caso, no se perjudica la estructura cristalina del tectosilicato, respectivamente del filosilicato, especialmente de la zeolita, como ocurriría, por ejemplo, por un calentamiento a una temperatura superior a 400°C para la liberación de amoniaco. Para mayor facilidad de lectura,

se tratará siempre de sólo “zeolita”, pero con ello se entienden igualmente los demás tectosilicatos, respectivamente filosilicatos.

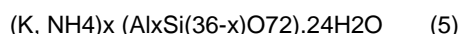
Como zeolitas naturales se consideran especialmente las reseñadas por Passaglia – Sheppard en *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2001, vol. 45, páginas 70 y 71: analcima, wairakita, tschernichita, bikitaita, bogsita, brewsterita, chabacita, willhendersonita, dachiardita, bellbergita, edingtonita, epistilbita, erionita, faujasita, ferrierita, gismondita, garronita, gobbinsita, amicitá, gmelinita, goosecreekita, heulandita, clinoptilolita, laumontita, levyná, lovdarita, perliárita, mazzita, mutináita, montesommáita, mordenita, maricopáita, natrolita, mesolita, scolecita, gonnardita- tetranatrolita, gottardita, ofretita, partheíta, paulingita, filipsita, harmotoma, roggianita, estilbita, estelerita, barrerita, terranováita, thomsonita, yugawaralita, cowlesita, tchornerita.

5 En el proceso conforme a la invención, casi todos los iones ligados a la zeolita se intercambian con iones amonio en las dos primeras etapas del proceso. Los iones con una fuerza de unión aún más potente en la red de la zeolita, tales como cesio o rubidio, se transfieren igualmente a la solución de intercambio por la elevada concentración salina elegida. Por la regeneración de la solución y el múltiple fluir a través de la muestra se mantiene siempre un elevado gradiente de iones de metales pesados de la roca a la solución. Además, es posible extraer de la roca por
15 disolución los metales pesados mediante la formación de complejos (por ejemplo con EDTA).

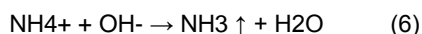
En la primera etapa, la roca zeolita entra en contacto con ácido clorhídrico 0,1 M, representando M aquí y en toda la descripción y en las reivindicaciones, siempre que no se indique de otro modo, molar. Además, se deberá prever que esta solución sea enriquecida con una sal de amonio (por ejemplo NH₄Cl 5 M). En este caso, de la red de zeolita se liberan en gran parte los iones fácilmente intercambiables tales como los iones calcio, adicionalmente se
20 atacan y disuelven los componentes colaterales solubles en ácido. El tratamiento con una solución de ácido clorhídrico con un valor del pH 1 es significativo, especialmente en lo referente al empleo como sustancia aditiva alimentaria, en donde el material se expone en el jugo gástrico a un medio ácido comparable. Después de esta etapa, la zeolita se neutraliza al ser recorrida por una solución amoniaca con ligero carácter básico.

En la segunda etapa, en una serie de reactores se lleva a cabo el intercambio casi completamente mediante el empleo de soluciones concentradas de sales de amonio (por ejemplo NH₄Cl 5M). Junto a iones amonio, quedan remanentes en la red una parte de los iones potasio, en virtud de la comparable selectividad. El intercambio se puede llevar a cabo a la temperatura ambiente, pero también a temperatura elevada y/o bajo presión, fluyendo la solución en cada caso desde un reactor al siguiente, con lo cual el reactor con la zeolita más completamente intercambiada es atravesado por la solución exenta de metales pesados. La solución de intercambio se ha previsto para su regeneración por precipitación de los metales pesados.
30

Empleando la ecuación (1), el intercambio de amonio se representa en principio de tal modo que la zeolita adquiere la siguiente fórmula empírica:

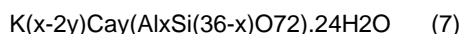


En la tercera etapa (intercambio amonio-calcio), los iones amonio ligados a la red se separan por aumento del valor del pH de la solución, conforme a:
35



quedando disponible el calcio como ión de intercambio. Para ello, se hace fluir por el reactor una solución saturada de hidróxido de calcio y cloruro de calcio. El amoniaco liberado en virtud del elevado valor del pH de la solución se separa de la solución por arrastre del amoniaco con gas inerte e introducción en una solución de ácido clorhídrico 5 M en el circuito de gas inerte. El amonio ligado a la red de la zeolita se intercambia así sucesivamente por iones calcio.
40

Empleando la ecuación (1), el intercambio completo se representa en principio de tal modo que la zeolita adquiere la siguiente fórmula empírica:



El potasio y el calcio, después del intercambio mediante el procedimiento conforme a la invención, se encuentran típicamente en una relación de aproximadamente 5:1, es decir que para la fórmula empírica con Si/Al=5 se obtiene;
45



En las etapas cuarta a sexta, el producto aún fuertemente básico, saturado con cloruros e hidróxido de calcio, se neutraliza en los reactores del circuito de acarado, se lava, se seca y finalmente se empaqueta.

50 La cuarta etapa del proceso se puede prever en dos variantes:

- 1) por el reactor se hace fluir una solución de cloruro de calcio con un valor del pH en el intervalo de 5 a 6 (adición de HCl), hasta que en el agua de aclarado se ajusta un valor del pH de 7-8.

- 2) por el reactor se hace fluir gas dióxido de carbono o una solución acuosa adicionada de dióxido de carbono hasta que por ligamiento de la lejía como carbonato de calcio se ajuste en el agua de evacuación un valor del pH 7-8.

5 En la quinta etapa (lavado para la eliminación del cloruro), la roca zeolita se lava con agua desionizada, para eliminar por lavado de la roca los iones cloruro restantes y los iones calcio no ligados a la red. El agua desionizada se lleva a través de una instalación de ósmosis inversa.

En la sexta etapa (secado) la roca zeolita se seca en corriente gaseosa a una temperatura de 105°C. La humedad liberada por la roca zeolita se separa de la corriente gaseosa en un colector. A continuación, el material granulado, secado, se evacua del reactor y se empaqueta.

10 En sentido económico, una parte esencial del procedimiento conforme a la invención es una amplia regeneración y reutilización de los productos químicos y de las soluciones de intercambio empleadas. De este modo, también se pueden contar en lo referente a los efectos sobre el medio ambiente con que tan sólo se produce una pequeña entrada de amonio en las aguas de desecho.

Las soluciones de intercambio que se describen a continuación se han previsto para su regeneración:

15 1) La solución ácida de lavado de la etapa 1 se regenera por liberación de amoniaco mediante la adición de CaCO_3 , Ca(OH)_2 ó CaO y arrastre del amoniaco con gas inerte e introducción en una solución de ácido clorhídrico 5 M en el circuito gaseoso. Los metales pesados intercambiados se hacen precipitar en forma de carbonato o hidróxido por ajuste de un medio alcalino. El residuo acuoso se compone esencialmente de cloruro de calcio y cloruro de sodio y, el residuo sólido, de carbonato de calcio y carbonato de magnesio, de otros carbonatos e hidróxidos y lodo de zeolita procedente de la abrasión de las partículas.

20 2) La solución de sal de amonio de la tercera etapa se va enriqueciendo por su utilización múltiple, sobre todo con iones alcalinos. Para la reutilización de la solución de sal de amonio se disponen, según el grado de desgaste, de dos posibilidades:

25 - la solución de cloruro de amonio muy fuertemente cargada con iones alcalinos, alcalinotérreos y de metales pesados se regenera por liberación de amoniaco mediante Ca(OH)_2 o CaO y arrastre del amoniaco con gas inerte e introducción en una solución de ácido clorhídrico 5 M en el circuito gaseoso. El residuo acuoso se compone esencialmente de cloruro de calcio, de sodio y de potasio, el residuo sólido, de carbonato de calcio y de magnesio, y de otros carbonatos e hidróxidos.

30 - en el caso de soluciones con un grado de agotamiento más bajo se procede a una precipitación de los iones molestos. La regeneración se efectúa por precipitación de calcio, magnesio y de los metales pesados en forma de fosfato, carbonato, hidróxido, sulfato, sulfuro y separación de los precipitados a través de filtros adecuados (centrifugadora de filtros). Puesto que los fosfatos se añadieron en exceso, éstos se separan mediante otra nueva precipitación con cloruro de hierro(III) y separación de los fosfatos de hierro precipitados. El hierro en exceso se separa en este caso igualmente como Fe(OH)_3 o respectivamente FeOOH precipitado. Por tanto, los productos de precipitación separados contienen esencialmente fosfatos de calcio y fosfatos de magnesio, en los cuales se han ligado los metales pesados. Junto a estos, precipita fosfato de hierro e hidróxido de hierro procedentes de la segunda etapa.

40 3) La solución de hidróxido de calcio y la solución de cloruro de calcio en la tercera etapa (intercambio amonio-calcio) se renueva por suspensión de Ca(OH)_2 o CaO . El cloruro de calcio añadido no se agota. Por contacto con el dióxido de carbono del aire se formará un precipitado de carbonato de calcio, el cual ocasionalmente deberá ser separado.

45 4) Para la neutralización de la solución de aclarado acidificada de la cuarta etapa, (CaCl_2 acidificado) el valor del pH se ajusta a un intervalo de 5-6 por adición de ácido clorhídrico. En el caso de la utilización de dióxido de carbono como agente neutralizante (carbonatización) la solución se somete a dióxido de carbono a presión.

5) El agua utilizada en la quinta etapa para eliminar por lavado el cloruro se lleva en circuito cerrado por una membrana filtrante de ósmosis inversa.

50 6) La recuperación del amonio de las etapas una a tres del procedimiento se efectúa por introducción del gas que contiene amoniaco en un ácido clorhídrico diluido (por ejemplo 5 mol/l). La solución de cloruro de amonio que se forma por ello a lo largo del proceso puede contribuir inmediatamente para la renovación de la solución de intercambio.

55 Como productos de deshecho del proceso global se obtienen exclusivamente soluciones acuosas de cloruros alcalinos y alcalinotérreos, fosfatos alcalinotérreos con metales pesados ligados en ellos y fosfato de hierro, respectivamente hidróxido de hierro.

Según esto, el procedimiento conforme a la invención para la separación de iones de metales pesados de la red del mineral zeolita y reemplazamiento de éstos por iones calcio, por intercambio iónico, consiste, dicho de forma muy abreviada, en que la roca zeolita, en una serie de reactores de intercambio, se pone en contacto con soluciones salinas ácidas que contienen cloruro de amonio, por lo que los cationes de la red se reemplazan en su mayor parte por iones amonio, intercambiándose después los iones amonio que se encuentran en la red, en una solución de carácter básico de hidróxido de calcio, por calcio, y en que el amonio, respectivamente amoniaco utilizado en el proceso se lleva en circuito cerrado a partir de las soluciones de intercambio, por transporte gaseoso del amoniaco, y se liga en forma de ión amonio en ácido clorhídrico, y se puede aportar de nuevo a la solución de intercambio. Los iones intercambiados procedentes de la red se hacen precipitar esencialmente en forma de fosfato, carbonato o hidróxido.

Los siguientes ejemplos deben ilustrar más de cerca el procedimiento conforme a la invención.

Ejemplo 1:

Una instalación piloto se divide en dos partes procesuales:

Primera parte, reacción de intercambio constituida por una parte 1 de la instalación con cinco reactores y siete depósitos para soluciones. La roca zeolita que se ha de intercambiar se vierte en el reactor 1 para el lavado ácido y desde éste se lleva al grupo de reactores 2 para el intercambio del amonio y, desde éste, al reactor 3 para el intercambio amonio-calcio, en cada caso a través de conducciones de aspiración, y pasa sucesivamente en el reactor por tres etapas del proceso, en las cuales es atravesada por el flujo de las soluciones de intercambio.

Segunda parte, neutralización, lavado, secado, empaquetado/almacenamiento. La roca zeolita se lleva desde el reactor 3 al grupo de reactores 4 a través de una conducción de aspiración. En los reactores recorre sucesivamente tres etapas del procedimiento que sirven para la neutralización, el lavado y secado. Esto comprende el tratamiento con soluciones acidificadas (corriente de CO₂, solución de ácido carbónico o solución de HCl) para la disminución del valor del pH, un lavado exento de cloruro, el secado y empaquetado, respectivamente almacenamiento.

Las soluciones se encuentran:

A Lavado ácido: en un depósito de reserva para la solución de intercambio de cloruro de amonio 5 molar, acidificada con ácido clorhídrico 5 molar, con un valor del pH 1, así como un depósito con agua para el subsiguiente lavado hasta la neutralidad (adición de amoniaco);

B Separación de los metales pesados: en un depósito de reserva para una solución de intercambio de cloruro de amonio 5 molar;

C Depósitos de precipitación: en un depósito para precipitación y depósito auxiliar para la precipitación de fosfato (por ejemplo fosfato de Ca, Pb, Ba);

D Intercambio amonio-calcio: en un depósito para la suspensión del hidróxido de calcio y cloruro de calcio;

E Lavado hasta neutralización: en un depósito con una solución de cloruro de calcio con un valor del pH de 4 a 5;

F Aclarado: en un depósito para el aclarado con agua desionizada y una instalación de ósmosis inversa;

G Separación del amoniaco: en un depósito con ácido clorhídrico 5 molar.

Primera parte de la etapa del proceso, intercambio iónico:

En diferentes estadios del intercambio iónico en funcionamiento continuo los reactores contienen respectivamente 100 kg de roca zeolita con un tamaño de grano de 0,5 a 1 mm. Los reactores están unidos entre sí y con los depósitos de reserva a través de tuberías con válvulas, de manera que son recorridos por las diferentes soluciones de intercambio en una secuencia de libre elección.

En la primera etapa (lavado ácido) el reactor se llena con 100 kg de roca zeolita y, a continuación, durante 24 h es recorrido por la solución A (NH₄Cl 5 M, valor del pH 1) a una temperatura de 80°C.

En la segunda etapa (separación de metales pesados) la roca permanece durante 4 días, en cuyo caso cuatro reactores son recorridos sucesivamente por la solución B (NH₄Cl 5 M, a 80°C) de manera que el nuevo reactor de turno es recorrido por la solución ya enriquecida con iones de metales pesados, iones alcalinos y iones alcalinotérreos de los reactores precedentes. El reactor se enriquece entonces sucesivamente y en la última etapa parcial es recorrido por la solución de cloruro de amonio pura o regenerada.

En la tercera etapa (intercambio amonio-calcio) el reactor es recorrido por una solución saturada de hidróxido de calcio y de cloruro de calcio. El amoniaco liberado en virtud de elevado valor del pH de la solución se separa de la solución por arrastre del amoniaco con gas inerte e introducción en una solución de ácido clorhídrico 5 M en el circuito gaseoso. El amonio ligado a la red de zeolita se reemplaza así sucesivamente por iones calcio.

Segunda parte de la etapa del proceso, neutralización, lavado, secado, empaquetado:

5 En funcionamiento continuo los reactores contienen respectivamente 100 kg de mineral de zeolita con un tamaño de grano de 0,5 a 1 mm, el intercambio iónico ha finalizado, la red de zeolita está cargada con iones calcio. Los reactores están unidos entre sí y con los depósitos de reserva a través de tuberías con válvulas, de manera que son recorridos por las diferentes soluciones de intercambio de iones en una secuencia de libre elección.

En la cuarta etapa (lavado hasta la neutralidad) el reactor es recorrido por una solución de cloruro de calcio con un valor del pH en el intervalo de 4 a 5 (adición de HCl) hasta que en el agua de aclarado se ajusta un valor del pH de 7-8.

10 En la quinta etapa (lavado para la liberación de cloruro) el reactor es recorrido por agua desionizada, para extraer de la roca por lavado el resto de iones cloruro y los iones calcio no ligados a la red. El agua desionizada se regenera a través de una instalación de ósmosis inversa.

En la sexta etapa (secado) el reactor es recorrido por aire caliente o dióxido de carbono a una temperatura de 105°C y así se seca. La humedad liberada por la roca zeolita se separa de la corriente gaseosa en un colector. El material secado, granulado, se evacua a continuación del reactor y se empaqueta o se almacena de forma intermedia.

15 Las soluciones de intercambio se pueden regenerar de la siguiente manera:

A Solución de lavado ácido: regeneración por la liberación de amoníaco por Ca(OH)_2 o CaO y arrastre del amoníaco con gas inerte e introducción en una solución de ácido clorhídrico 5 M en el circuito de gases. El residuo se compone esencialmente de cloruro de calcio y lodo de zeolita procedente de la abrasión de las partículas.

20 B Solución de sal de amonio: regeneración por la liberación de amoníaco por Ca(OH)_2 o CaO y arrastre del amoníaco con gas inerte e introducción en una solución de ácido clorhídrico 5 M en el circuito de gases. O bien, regeneración por precipitación de los metales pesados en forma de fosfato/carbonato y separación pasando a través de una centrifugadora de filtros y segregación de los precipitados. Subsiguiente separación de los fosfatos añadidos en exceso por precipitación con cloruro de hierro(III) y separación de los fosfatos de hierro precipitados.

25 D Intercambio amonio-calcio: la solución de hidróxido de calcio se renueva por suspensión adicional de Ca(OH)_2 o CaO.

Ejemplo 2:

La planta piloto se ha montado análogamente al Ejemplo 1

Sin embargo, como solución de intercambio D se utiliza solución de hidróxido de calcio pura.

30 En lugar de la solución de intercambio E, la zeolita se gasifica con dióxido de carbono o se hace que fluya por ella agua enriquecida con dióxido de carbono hasta alcanzar un valor del pH de 7-8.

Las siguientes etapas del procedimiento y las soluciones utilizadas se diferencian de las del Ejemplo 1:

35 En la tercera etapa (intercambio amonio-calcio) el reactor es recorrido por una solución saturada de hidróxido de calcio. El amoníaco liberado en virtud del elevado valor del pH de la solución se separa de la solución por arrastre del amoníaco con gas inerte e introducción en una solución de ácido clorhídrico 5 M en el circuito gaseoso. El amonio ligado a la red de zeolita se reemplaza así sucesivamente por iones calcio. En este caso, la solución de intercambio no requiere contener cloruro alguno, puesto que el proceso de neutralización que tiene lugar subsiguientemente se efectúa con dióxido de carbono. De este modo, se disminuye la carga de cloruro.

40 En la cuarta etapa (lavado hasta la neutralización) el reactor es recorrido por gas dióxido de carbono o por una solución acuosa enriquecida con dióxido de carbono hasta que, por formación de la base en forma de carbonato de calcio, se ajusta un valor del pH de 7-8. La incorporación por mezclas del carbonato de calcio en la roca, condicionada por ello, no representa problema alguno.

Las soluciones se encuentran:

D Intercambio amonio-calcio: en un depósito para la suspensión del hidróxido de calcio;

45 E Neutralización: neutralización con dióxido de carbono, transformación de los restos de hidróxido de calcio en carbonato de calcio.

Las soluciones de intercambio se regeneran como en el Ejemplo 1.

La invención no se limita a los ejemplos de ejecución mencionados, sino que se puede modificar de diferente manera, especialmente teniendo en cuenta los metales pesados presentes en cada caso, y de su contenido. Los reactores pueden presentar otra magnitud que la indicada y, por modificación de las velocidades de fluencia y

eventualmente por creación de un flujo turbulento con mejor capacidad de transporte de los iones a intercambiar, se pueden modificar los tiempos de permanencia, especialmente se pueden acortar.

5 Esencialmente, la roca zeolita se pone en contacto conforme a la invención con una cadena de reactores de intercambio con soluciones de ácido clorhídrico y que contienen amonio, por lo cual los cationes en la red se reemplazan en gran parte por iones amonio, y los iones amonio que se encuentran entonces en la red se intercambian por calcio en una solución de carácter básico de hidróxido de calcio. El amonio, respectivamente amoniaco, que se utiliza en el proceso se hace circular en circuito cerrado, de modo que procedente de las soluciones de intercambio por transporte gaseoso de amoniaco se liga en forma de ión amonio en ácido clorhídrico y puede ser aportado de nuevo a la solución de intercambio. Los iones intercambiados de la red precipitan
10 esencialmente en forma de fosfato, carbonato o hidróxido.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la separación de iones de metales pesados de tectosilicatos, respectivamente de filosilicatos, especialmente de roca zeolita y muy especialmente de clinoptilolita, **caracterizado porque** el procedimiento se basa en el intercambio iónico en fase acuosa de la roca quebrantada y cribada con un tamaño de grano de 0,5 a 5 mm y que comprende al menos las siguientes etapas:
 - a) primero, los iones en la roca zeolita se reemplazan por amonio y potasio por introducción en, o respectivamente puesta en contacto con soluciones de amonio y eventualmente soluciones de cloruro de potasio en un proceso preferentemente de varias etapas,
 - 10 b) los iones amonio incorporados a la red de zeolita se reemplazan a continuación por iones calcio por contacto con una solución de cloruro de calcio y/o una solución saturada de hidróxido de calcio, con transformación del amonio en amoniaco.
 - c) acto seguido, el amoniaco se separa de la solución por introducción de una corriente de gas inerte y preferentemente se introduce en ácido clorhídrico,
 - 15 d) después del intercambio, a ser posible completo, de los iones amonio por iones calcio, la roca quebrantada es recorrida por una solución de cloruro de calcio acidificada con ácido clorhídrico, hasta que el líquido de aclarado saliente presente un valor del pH de 7 – 8.
 - e) después de alcanzar un intervalo del pH esencialmente neutro, la solución que contiene cloruro remanente en la roca se separa por múltiples aclarados con agua desionizada, y la solución de aclarado se regenera preferentemente haciéndola pasar por una instalación de ósmosis inversa.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la solución de cloruro de amonio que se forma en la etapa c) se añade a la solución de intercambio.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** para incrementar la solubilidad de los iones, la solución de intercambio presenta un valor del pH de 1.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** para incrementar la tasa de intercambio de iones, el proceso de intercambio se lleva a cabo a una temperatura incrementada y/o a presión incrementada.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la solución de intercambio contiene productos químicos para la formación de complejos con los iones de metales pesados, tales como EDTA..
6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** las sales de metales pesados contenidas en las soluciones salinas de amonio y de potasio son precipitadas por adición de carbonatos, fosfatos, sulfatos, sulfuros, fluoruros y/o hidróxidos, y después de la subsiguiente filtración/separación de los productos precipitados, la solución es reenviada al circuito.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los iones amonio de la solución de intercambio son transformados en amoniaco por adición de hidróxido de calcio.
- 35 8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** después del intercambio con solución de hidróxido de calcio, sin adición por mezcladura de cloruro de calcio, la disminución del valor del pH se efectúa por insuflado de dióxido de carbono o introducción de una solución carbonatada y formación de carbonato de calcio.