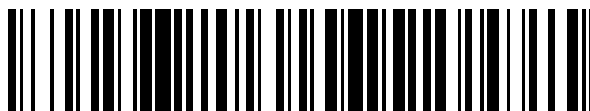


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 490**

51 Int. Cl.:

F23C 10/24 (2006.01)
C01F 17/00 (2006.01)
C01G 5/00 (2006.01)
C01G 7/00 (2006.01)
C01G 55/00 (2006.01)
C22B 11/00 (2006.01)
C22B 59/00 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2012** **PCT/FI2012/051196**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013** **WO13079804**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2012** **E 12853243 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018** **EP 2786070**

54 Título: **Método para procesar ceniza, particularmente ceniza volante**

30 Prioridad:

02.12.2011 FI 20116228

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

22.06.2018

73 Titular/es:

JYVÄSKYLÄN ENERGIA OY (100.0%)
Kivääritehtaankatu 8 C
40100 Jyväskylä, FI

72 Inventor/es:

VÄISÄNEN, ARI;
VALKONEN, JUSSI;
PERÄMÄKI, SIIRI;
SOIKKELI, VILLE y
RYYMIN, RISTO

74 Agente/Representante:

CAMPELLO ESTEBARANZ, Reyes

ES 2 673 490 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para procesar ceniza, particularmente ceniza volante

- 5 La presente invención se refiere a un método para procesar ceniza, particularmente ceniza volantes, en cuyo método varios elementos se separan de la ceniza.

La UE depende cada vez más de la importación no solo de fuentes de energía primaria, sino también de materias primas industriales. Por lo tanto, la UE está más expuesta y es más vulnerable que otros estados a los efectos de la
10 distorsión del mercado. Algunas de estas materias primas primarias industriales se utilizan en la fabricación de los denominados productos de alta tecnología. Los productos en cuestión se utilizan, entre otros, en soluciones de tecnología ambiental, para promover la mejora de la eficiencia energética y la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero.

- 15 En 2010, la Comisión Europea analizó la importancia económica y el riesgo de disponibilidad de un total de cuarenta y una materias primas utilizadas por la industria. Catorce de los minerales y metales analizados se consideraron críticos para la actividad industrial de la Unión Europea, debido a que tienen un efecto económico significativo en sectores clave, o su disponibilidad y reemplazo contienen riesgos significativos. Las materias primas clasificadas como críticas son antimonio, indio, berilio, magnesio, cobalto, niobio, fluoruro de calcio, los metales del grupo del
20 platino, galio, los elementos de tierras raras (lantanos), germanio, tántalo, grafito y wolframio.

Cada año, se crean aproximadamente un millón de toneladas de residuos en las centrales eléctricas finlandesas, en su mayoría cenizas derivadas de la combustión y la eliminación de azufre. La ceniza es la denominada ceniza de fondo, o ceniza volante de partículas finas recogida de los filtros de gases de combustión. La ceniza generalmente
25 contiene principalmente minerales incombustibles, silicatos y posiblemente también metales pesados. La mayor parte de esta ceniza, aproximadamente el 60 %, se usa como diversos movimientos de tierra, por ejemplo, en estructuras de campo y como relleno en estructuras de vertederos, así como en un material en lotes en hormigón y cemento, por ejemplo, como materia prima en cemento y en la construcción de tableros. Estas cenizas explotables se utilizan típicamente como tal y en el estado en el que abandonaron la planta de energía. La mayoría,
30 aproximadamente el 55 %, de estos desechos explotables de ceniza surgen de la quema de carbón.

El bajo grado de utilización se debe en parte a los costes de eliminación final relativamente económicos y al estado legal de los residuos de cenizas, así como a los valores límite ajustados para el contenido de sustancias, por ejemplo, en el uso de fertilizantes y movimiento de tierras. El cambio en los procedimientos impositivos y el aumento
35 sostenido del coste de transporte imponen una presión de costes continuamente creciente en las plantas de energía, en cuando al tratamiento de cenizas.

En la explotación de residuos, el punto de partida es cumplir con las obligaciones legales. Se han hecho intentos para utilizar la legislación para facilitar el uso en los movimientos de tierra de las cenizas volantes y de fondo de la
40 combustión de carbón, turba y material a base de madera. Sin embargo, la calidad de las cenizas debe ser definida y supervisada. Al limitar también el espesor de una estructura de eliminación final, el objetivo ha sido evitar la creación de áreas de clasificación no controladas. Por ejemplo, la ceniza volante se consolidará, si se añade agua y se compacta. La ceniza volante se puede usar entonces, por ejemplo, como capa estructural en una carretera.

45 La mayor parte de la ceniza en la combustión mixta surge en las plantas de energía de combustión de lecho fluido. La calidad de la ceniza de madera también varía entre las diferentes partes de un árbol. Por ejemplo, el contenido en metales en relación con el contenido de energía es mayor en la corteza y las ramas que en el tronco. El contenido de elementos del suelo también varía de acuerdo con el tiempo y el lugar, lo que afecta a la calidad de la ceniza. Cuando crecen, los árboles y las plantas absorben minerales y elementos junto con el agua del suelo, que durante el
50 crecimiento enriquecen las estructuras de los árboles y las plantas. De hecho, se puede suponer que las plantas manifiestan la geología de la zona en la que crecen, y que la variación en el contenido del elemento del suelo también se puede detectar en la composición de la ceniza.

Existe una gran cantidad de estudios de solubilidad de la ceniza volante de carbón, en los que generalmente se
55 hace hincapié en la solubilidad de sustancias peligrosas específicas. La solubilidad de otros metales de la ceniza volante del carbón ha demostrado ser bastante pequeña. Las propiedades de solubilidad de las cenizas de la combustión mixta generalmente corresponden típicamente a la solubilidad de la ceniza formada por la combustión de carbón y turba.

La participación de los biocombustibles en la producción de energía está aumentando, debido a los objetivos y las metas de las políticas climáticas y energéticas. Los efectos más importantes sobre el aumento en el uso son los objetivos estatutarios de reducción de gases de efecto invernadero de la UE hasta el año 2020 y el objetivo de aumentar la energía renovable. El objetivo de reducción de los gases de efecto invernadero es el 20 % del nivel de 1990 y el objetivo para aumentar la energía renovable es el 20 % del consumo total de energía en comparación con el nivel de 2005. El uso cada vez mayor de biocombustibles en las centrales eléctricas cambia no solo el evento de combustión, sino también la composición de la ceniza que se crea.

Existen varios métodos, la mayoría de los cuales se han desarrollado para hacer que el procesamiento de las cenizas sea adecuado para vertederos. La ceniza seca se puede clasificar por aire, en la que la ceniza se divide en diversas fracciones en base al tamaño de partícula y el peso específico. Relativamente la mayor parte de las sustancias solubles y los metales pesados existen en partículas pequeñas, que pueden separarse por clasificación de aire. De forma correspondiente, las sustancias solubles se pueden separar usando agua o lavado con ácido. Sin embargo, el lavado genera costes y crea aguas residuales. Las propiedades de solubilidad de la ceniza también pueden verse afectadas por el almacenamiento. Cuando envejece, la ceniza reacciona con el aire, cuando cambia su solubilidad. Los metales pesados se pueden eliminar por métodos térmicos. Los procedimientos de calentamiento consumen mucha energía y no purifican completamente las cenizas.

La patente finlandesa número 101572 describe un método, que busca estabilizar la ceniza fina en partículas de ceniza más grandes. Sin embargo, el método en cuestión requiere una planta de combustión de un tipo específico. Además, el método no es adecuado para procesar ceniza volante, que se elimina solo en la fase final del proceso de combustión. El uso de ceniza volante para movimientos de tierra es problemático debido a su estructura capilar. En la práctica, una capa formada por ceniza volante es susceptible a la congelación incluso cuando está compactada.

La solicitud de patente japonesa número 2007321239 describe la recuperación de cobre a partir de ceniza volante. En el método, la ceniza volante se trata con aditivos y la mezcla se procesa a alta temperatura. El método es adecuado solo para un número limitado de elementos y requiere una gran cantidad de energía a la vez que proporciona un rendimiento modesto.

La invención está destinada a crear un nuevo tipo de método para procesar ceniza, particularmente ceniza volante, que sea más eficiente que anteriormente y mediante el cual se pueda aislar de la ceniza un mayor número de elementos más valiosos que previamente, de manera que los costes que surgen de la ceniza se puedan reducir sustancialmente. Los elementos separados pueden reutilizarse, por ejemplo, como materia prima en procesos industriales. Las funciones características de la presente invención se establecen en las reivindicaciones adjuntas. En el método de acuerdo con la invención, la ceniza se procesa por fases, de manera que los numerosos elementos se recuperan de forma controlada. Además, las sustancias usadas en los procesos son económicas y buenas y pueden reciclarse o aprovecharse después del proceso. Los procesos de aislamiento se pueden unir en una cadena, lo que hace que el proceso total sea eficiente, lo que aumenta el rendimiento de los elementos. Al mismo tiempo, la pureza de los elementos es buena y el residuo de los procesos de aislamiento puede utilizarse como materia prima, en lugar de desperdiciarse como anteriormente. De esta forma, el procesamiento de ceniza, que previamente solo generaba costes, se convierte en una actividad comercial rentable.

A continuación, la invención se describe en detalle con referencia a los dibujos adjuntos que representan algunas realizaciones de la invención, en las que

La Figura 1 muestra el de acuerdo con la invención esquemáticamente,
la Figura 2a muestra la primera fase parcial del método de acuerdo con la invención,
la Figura 2b muestra la segunda fase parcial del método de acuerdo con la invención.

La Figura 1 muestra el método de acuerdo con la invención fase por fase. El método está destinado al procesamiento de ceniza, especialmente ceniza volante. En el método, se separan varios elementos de la ceniza. En el método de acuerdo con la invención, tanto los metales nobles como los elementos de tierras raras están separados, de los cuales hay, sorprendentemente, cantidades significativas de ceniza y particularmente de ceniza volante. Por lo tanto, incluso el procesamiento de ceniza volante es rentable y, al mismo tiempo, la ceniza procesada se puede utilizar más ampliamente que anteriormente. En otras palabras, en lugar de los elementos previamente nocivos, por medio del método de acuerdo con la invención, los elementos económicamente significativos se pueden separar de la ceniza.

Se sabe que la ceniza es poco soluble. Por lo tanto, en la invención se ha obtenido el uso del procesamiento por

fases, que sin embargo, es preferiblemente continuo. Parte del procesamiento también puede operar según el principio de procesamiento por lotes, lo que permite que el proceso continúe en ciclos específicos sin dejar de ser continuo. En la invención, los elementos se aíslan en un proceso de extracción en dos fases 10 y 11. En otras palabras, hay dos procesos de extracción, uno después del otro. Por lo tanto, el aislamiento de los elementos puede

- 5 estandarizarse y los elementos deseados obtenidos a partir de los procesos de extracción pueden aislarse. En el primer proceso de extracción 10, los metales nobles se aíslan, y en el segundo proceso de extracción 11 se aíslan los elementos de tierras raras. Ambos procesos de extracción se pueden optimizar por separado, aumentando de este modo el rendimiento de los elementos.
- 10 Generalmente, en la extracción, los sólidos se disuelven en un líquido, tal como agua. En la disolución, se busca hacer que las sustancias contenidas en un sólido se disuelvan lo más completamente posible. Sin embargo, ha demostrado ser un desafío disolver la ceniza, de manera que, en el primer proceso de extracción 10 de acuerdo con la invención, los metales nobles se disuelven utilizando específicamente una solución de oxalato en agua 12, en cuyo caso los elementos se disuelven selectivamente. Durante el desarrollo del método se observó que una solución
- 15 de ácido con un contenido de oxalato disuelve eficazmente los metales nobles, sin embargo, sin disolver elementos de tierras raras. La solución acuosa con un contenido de oxalato se forma utilizando ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) u oxalato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$). Además, la solución de extracción debe ser ácida. La mayor eficiencia de la solución de extracción se obtiene cuando el pH de la solución se ajusta a un valor de 2 o menos. La extracción típicamente dura de horas a decenas de horas, dependiendo de las propiedades y la concentración de la solución.
- 20 La solución de extracción de oxalato 21 obtenida del primer proceso de extracción 10 se dirige a una primera etapa 13, que se describirá en detalle más adelante, para aislar los metales nobles.

- Durante el desarrollo del método, se observó que la ceniza 14 no disuelta permanecía en el primer proceso de extracción 10. Debido a que la solución de agua con contenido de oxalato 12 no había disuelto todos los sólidos, se
- 25 seleccionó otra sustancia que promovía la disolución. En el segundo proceso de extracción 11 de acuerdo con la invención, los elementos de tierras raras se disuelven de las cenizas que no se disolvieron en el primer proceso de extracción 10 usando una solución 15, que es una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico. El ácido sulfúrico fue elegido como la solución de extracción para esta fase porque no es un ácido que cause particularmente mucha corrosión y, por lo tanto, es adecuado para un proceso industrial. Además de esto, el ácido sulfúrico se obtiene como un
- 30 subproducto de diferentes procesos industriales y, por lo tanto, es un ácido mineral económico razonable. Durante el desarrollo del método, se observó que la eficacia de extracción del ácido sulfúrico aumenta si se le añade ácido nítrico. Se observó que la mezcla en cuestión era extremadamente eficaz y se disolvió una gran cantidad de elementos de tierras raras. En otras palabras, la ceniza lavada que no se ha disuelto en la fase anterior se extrae en la segunda fase usando una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico. La extracción típicamente dura de horas a decenas
- 35 de horas, dependiendo de las propiedades y la concentración de la solución. La solución de extracción 30 que contiene ácido sulfúrico y nítrico obtenida del segundo proceso de extracción 11 se conduce entonces a una segunda etapa 16, que se describirá con mayor detalle más adelante, para aislar los elementos de tierras raras.

- Por lo tanto, las soluciones creadas en los procesos de extracción 10 y 11 se precipitan en dos etapas. En la primera
- 40 etapa 13, los metales nobles se precipitan, y en la segunda etapa se precipitan los elementos de tierras raras 16. Los procesos de extracción y las etapas están vinculados entre sí y organizados para funcionar sin problemas. Por lo tanto, el proceso total y el equipo se compactan. Al mismo tiempo, es posible reciclar las sustancias utilizadas en los procesos y se maximiza el rendimiento de los elementos. Además, el consumo de energía se reduce, ya que la recuperación de calor puede aprovecharse en el equipo.

- 45 Aún quedan ceniza sin disolver 17 de los dos procesos de extracción consecutivos, pero es, sin embargo, principalmente un residuo 18 que contiene silicato. En el residuo, puede haber pequeñas cantidades de elementos, que pueden, si es necesario, aislarse usando uno o más procesos de extracción adicionales (no mostrados). Sin embargo, ya después de dos procesos de extracción se habrá aislado una proporción significativa de los elementos.
- 50 Al mismo tiempo, la sustancia nociva también se habrá eliminado, en cuyo caso el residuo de contenido de silicato puede aprovecharse más extensivamente que anteriormente, sin estado de desecho. El residuo no disuelto contiene principalmente silicatos y puede aprovecharse, por ejemplo, en movimientos de tierra, tal como en las capas inferiores de carreteras, así como en la fabricación de cemento.

- 55 De acuerdo con la Figura 1, la ceniza 14 y 17 que no se disolvió en los procesos de extracción 10 y 11 se lava con agua en las fases de lavado 19 y 20, antes del siguiente tratamiento. En otras palabras, el extracto se separa de la ceniza no disuelta, que se lava con agua. De esta forma, los elementos disueltos y la solución de extracción se recuperan. Al mismo tiempo, los residuos de la solución de extracción, que podrían ser perjudiciales para el siguiente proceso o la explotación del residuo, no permanecen en la ceniza insoluble. Además, la solución de lavado

formada en el lavado se devuelve al proceso de extracción 10 u 11 después de la fase de lavado 19 y 20. Por lo tanto, incluso el agua de lavado y los elementos que contiene se llevan a las etapas, en este ejemplo las etapas 13 y 16. En el lavado, también se eliminan las posibles impurezas, que son conducidas a un tratamiento adicional junto con el residuo insoluble.

5

La Figura 2a muestra la primera etapa 13 del método de acuerdo con la invención, en el que la solución de oxalato 21 obtenida a partir del primer proceso de extracción 10 se procesa en al menos dos fases. Primero, se añaden sulfuro y una primera solución de precipitación 22 que contiene cloruro de amonio a la solución de oxalato 21, para separar el iridio y el cobre como un proceso de precipitación 24. Se usa sulfuro de sodio (Na_2S), o algún otro producto químico con un contenido de sulfuro, así como cloruro de amonio (NH_4Cl) como la primera solución de precipitación 22. Los metales nobles se precipitan principalmente como sulfuros, de manera que el sulfuro de sodio es uno de los reactivos más baratos en contenido de sulfuro. Durante el desarrollo del método, se observó que la adición de iones de amonio y cloruro mejoraba la precipitación de oro de la solución de extracción. El contenido de sulfuro de sodio (Na_2S) y cloruro de amonio en la solución utilizada para la precipitación debe ser de $0,6 \pm 0,1 \text{ mol/l}$ y $2,5 \pm 0,2 \text{ mol/l}$. La solución se calienta y se deja enfriar cuando se forma un precipitado 23. En este primer proceso de precipitación 24, el pH de la solución de oxalato 21 está dispuesto en 1,5 usando una solución de ajuste 25, cuando los elementos mencionados anteriormente se aislarán con precisión. La solución de ajuste 25 es preferiblemente ácido clorhídrico (HCl) o NH_3 . El pH de la solución 26 restante del primer proceso de precipitación 24 se ajusta en el segundo proceso de precipitación 27 con el fin de precipitar los metales nobles restantes. En este segundo proceso de precipitación 27, el pH de la solución 26 se dispone en 8,5, cuando se precipitarán los elementos valiosos restantes. También en este caso, la solución de ajuste 28 es NH_3 . Después de que se ha elevado el pH, la solución se calienta y luego se deja enfriar y el precipitado se aísla. El precipitado 29 contiene metales de oro y platino, así como también hierro y aluminio. La solución separada del precipitado contiene rubidio y magnesio. Los diversos metales nobles obtenidos de los precipitados 23 y 29 de los procesos de precipitación 24 y 27 se separan usando alguna técnica conocida. Una forma posible es disolver el precipitado usando ácidos minerales, después de lo cual los metales nobles pueden aislarse electrolíticamente.

La Figura 2b muestra la segunda etapa 16 del método de acuerdo con la invención, en la que se añade una solución de ácido oxálico 31 a la solución de extracción 30 obtenida a partir del segundo proceso de extracción 11, para separar elementos de tierras raras como tercer proceso de precipitación 32. Sorprendentemente, el tratamiento con ácido oxálico ahora precipita los elementos de tierras raras. Se usa ácido oxálico porque, de acuerdo con las propiedades químicas de los elementos de tierras raras, precipitan en una solución ácida como oxalatos. Además, en este tercer proceso de precipitación 32, el pH de la solución de extracción 30 está dispuesto para que sea de $1,5 \pm 0,3$ utilizando una solución de ajuste 33. De esta forma, se consigue la precipitación más eficiente. Si el pH sube más de esto, otros metales contenidos en la solución de extracción comenzarán a acumularse como impurezas en el precipitado. Después de la adición de ácido oxálico y el ajuste del pH, la solución se calienta y se deja enfriar, cuando se formará un precipitado. El precipitado formado está separado de la solución. El precipitado que contiene elementos de tierras raras principalmente como oxalatos se lava con agua y el agua de lavado se combina con la solución previamente separada. Los diversos elementos de tierras raras del precipitado 34 obtenido del tercer proceso de extracción 32 se separan usando alguna técnica conocida. El precipitado puede calentarse, por ejemplo a una temperatura de 800 grados, cuando se formarán óxidos de los elementos de tierras raras. El producto aprovechable será entonces un concentrado mineral que contiene óxidos de elementos de tierras raras.

Las diversas fases del proceso de separación y las sustancias y aditivos de extracción y precipitación junto con sus contenidos se han descrito anteriormente. Los procesos de extracción 10, 11 y/o los procesos de precipitación 24, 27, 32 se refuerzan ajustando la temperatura, ajustando la presión, agitando la solución, tratando la solución mecánicamente, y/o dirigiendo el ultrasonido a la solución. Particularmente, una temperatura y agitación suficientemente altas, combinadas con ultrasonidos promoverán y acelerarán especialmente los procesos de extracción. En las pruebas, particularmente mediante el uso de ultrasonidos, los elementos se hicieron disolver casi por completo.

En el proceso de separación, los metales nobles y los elementos de tierras raras se recuperan de la ceniza. Además, en la segunda fase 27 del proceso de precipitación, el pH se ajusta usando amoníaco y después de la segunda fase 27, la solución se trata de tal manera que el nitrógeno restante se puede usar como fertilizante. Esto permite que el nitrógeno sea aprovechado. Un segundo ejemplo de un proceso total preferido es el reciclado de oxalato. De acuerdo con la invención, el ácido oxálico usado en el proceso de precipitación de elementos de tierras raras 32 se recicla al primer proceso de extracción 10. Esto reduce los costes de material y, por su parte, permite la creación de un proceso continuo. Por lo tanto, de acuerdo con la invención, la ceniza, particularmente la ceniza volante, se somete a extracción en dos fases. El extracto que surge en el primer proceso de extracción contiene metales nobles.

Los metales nobles son rutenio, rodio, paladio, plata, osmio, iridio, platino y oro. De estos, el rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino se consideran metales del grupo del platino. Por su parte, el extracto que surge en el segundo proceso de extracción contiene elementos de tierras raras. Los elementos de tierras raras son escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio. Los elementos en cuestión se precipitan en ambos extractos en etapas separadas.

Por medio del método de acuerdo con la invención, es posible procesar ceniza, particularmente ceniza volante, que surge en la combustión de combustibles sólidos en la producción de energía. En el procesamiento, los valiosos metales nobles y los elementos de tierras raras se aíslan de manera eficaz. En el aislamiento, se utilizan procesos de extracción y precipitación, que están vinculados entre sí para formar una totalidad de funcionamiento continuo. El método es preferiblemente un proceso de funcionamiento continuo, en el que la ceniza se trata para formar un concentrado sólido que contiene los elementos deseados y valiosos. Por medio del método, la mayor parte de la ceniza se procesa en una forma aprovechable y, al mismo tiempo, se recuperan elementos económicamente valiosos.

El extracto del primer proceso de extracción, que contiene elementos valiosos, se procesa según el principio por lotes en varias fases consecutivas, con el fin de llevar los elementos a una forma sólida. Se añade de forma controlada una solución de la concentración correcta que contiene sulfuro de sodio u otros sulfuros a la solución del primer proceso de extracción, con el fin de precipitar iridio y cobre. Después de esto, el pH de la solución restante se eleva por medio de una solución de amoníaco en agua, para precipitar metales nobles. El ácido oxálico de la concentración correcta se añade de forma controlada a la mezcla que surge en el segundo proceso de extracción, con el fin de llevar elementos de tierras raras a una forma sólida. En cada fase de precipitación, la solución que se está tratando se deja reaccionar con el reactivo durante un período de tiempo suficientemente largo para que se obtenga el máximo rendimiento. Los elementos deseados permanecen como iones en la solución de extracción junto con los otros elementos solubles. Los precipitados de las fases de precipitación pueden contener elementos no deseados, que están separados de los elementos deseados en procesos metalúrgicos reales. En el método de acuerdo con la invención, los procesos de extracción se optimizan por separado, de manera que los metales nobles y los elementos de tierras raras se encuentran en sus propias soluciones de extracción. En otras palabras, las soluciones de extracción se separan en fracciones de solución, en las que los elementos se concentran uniformemente. Por lo tanto, los procesos de extracción se han mantenido ventajosamente en dos procesos de extracción. Además, el contenido de elementos no deseados en el precipitado sólido creado permanece mínimo. En un proceso de extracción en dos fases, surgen dos concentrados, un concentrado de metal noble y un concentrado de elemento de tierras raras, que se procesan por separado.

Hay una gran cantidad de uso para el método, ya que el uso de biomásas y residuos en la producción de energía está aumentando enormemente. La ceniza formada en la combustión del carbón también puede procesarse utilizando el método, a través de mayores concentraciones de elementos deseados en biomásas, tales como tocones de árboles. Sin embargo, en la ceniza de carbón hay mucho paladio, oro e iridio. Cuando crecen, los árboles y otras plantas absorben minerales y elementos del suelo junto con el agua, que se concentran en las estructuras de los árboles y las plantas durante el crecimiento. El beneficio obtenido por medio del método aumenta la recuperación de elementos valiosos. Al mismo tiempo, la carga sobre el medio ambiente se reduce significativamente. Al aprovechar la ceniza, se evitan voladuras y otras operaciones mineras. Además, los reactivos utilizados en la extracción de ceniza son considerablemente más respetuosos con el medio ambiente que los reactivos utilizados en la extracción de sustancias minerales. Al mismo tiempo, se reduce la cantidad de ceniza a eliminar finalmente.

Además de los metales nobles, los elementos de tierras raras se pueden aislar usando el método. Los elementos de tierras raras aparecen en concentraciones muy pequeñas en el agua subterránea, desde donde se acumulan, por ejemplo, en los árboles. En la investigación, se ha observado sorprendentemente que los tocones de árboles, en particular, contienen una alta concentración de elementos de tierras raras. La turba también contiene elementos de tierras raras, y las concentraciones dependen de la geología del área. El descubrimiento de los metales nobles aumenta muy abruptamente el valor del concentrado que se puede obtener, ya que su nivel de precios se ha mantenido casi sin cambios en un nivel alto.

En las pruebas, los porcentajes de rendimiento total varían, de acuerdo con la calidad de la ceniza en términos de elementos deseados, en el intervalo del 80 - 90 %. La extracción en dos fases ha demostrado ser ventajosa, ya que en el primer proceso de extracción. La mayoría de los metales nobles, así como el rubidio y el galio se disuelven en una solución 0,75 M de oxalato de amonio. Al probar el proceso de extracción, se observó que se obtenía un buen rendimiento usando calor y ultrasonido. Además, mantener la solución entre tratamientos de ultrasonidos cortos aumentó el rendimiento. En la segunda fase de extracción, los elementos de tierras raras y algunos de los metales

nobles se disuelven en una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico, en la que el contenido de ácido sulfúrico es de 0,3 - 1,0 mol/l, y el contenido de ácido nítrico es de 0,05 - 0,25 mol/l. Se puede afirmar lo siguiente con respecto a un ejemplo optimizado de los procesos de extracción: Se añadieron 10 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,75 M a 500 mg de ceniza y la solución se trató usando ultrasonidos. Después, el extracto se separó y el residuo se transfirió a un segundo proceso de extracción, en el que se añadieron 10 ml de H_2SO_4 0,45 M + 5 ml de HNO_3 0,2 M. La solución se trató con ultrasonidos y el extracto se filtró. El residuo restante de los procesos de extracción contenía principalmente silicatos sin disolver. Los procesos de extracción fueron fuertes, por lo que la solubilidad del residuo es muy baja. Por lo tanto, el residuo puede utilizarse en, por ejemplo, movimientos de tierra o fabricación de hormigón.

- 10 Los elementos de tierras raras se precipitan en la solución de extracción, por ejemplo, de la siguiente manera: Se añade 1 ml de ácido oxálico a los 20 ml de solución de extracción del segundo proceso de extracción y el pH se ajusta al valor 1,5 usando NH_3 , mientras se agita constantemente. La solución se calienta en un baño de agua a 65 °C durante 40 minutos. La solución se centrifuga y la fase en solución se separa y diluye con agua. El precipitado se deja secar, después de lo cual el precipitado se disuelve con la ayuda de ultrasonidos en 2 ml de agua regia y se diluye con agua hasta un volumen de 10 ml. Las concentraciones de los elementos se miden usando, por ejemplo, un espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Usando la precipitación de ácido oxálico, aproximadamente el 80 % de los elementos de tierras raras se precipitan. La mejor cantidad de ácido oxálico es aproximadamente diez veces la masa de elementos de tierras raras. El consumo de ácido oxálico se ve afectado principalmente por la composición elemental de la ceniza. El procesamiento de la ceniza volante analizada en las pruebas consumirá aproximadamente un kilogramo de ácido oxálico por cada tonelada de ceniza. El ajuste del pH consumirá de forma correspondiente aproximadamente 2500 litros de solución acuosa de amoníaco 5 mol/l. El consumo de otros reactivos será de aproximadamente 2500 litros de solución de Na_2S 0,06 M, aproximadamente 2500 litros de solución 2,5 M de cloruro de amonio, y aproximadamente 2500 litros de ácido sulfúrico.

- 25 La ceniza volante también se puede procesar de la siguiente manera. Se añade una solución de 200 ml de ácido oxálico 0,5 mol/l a una muestra de ceniza de 10 gramos. La muestra de cenizas se agita mecánicamente durante 2 h. El uso de calefacción y ultrasonido durante la agitación aumenta la disolución de los elementos. Después de la primera fase de extracción, la ceniza se puede separar de la solución, por ejemplo, mediante sedimentación. Después de esto, los metales nobles se precipitan en la solución en forma de sulfuros. Se añade una solución de 300 ml de ácido sulfúrico 0,5 mol/l a la ceniza residual y la mezcla formada se agita durante 1 h. El ácido sulfúrico más fuerte que este también se puede utilizar en la extracción, si el volumen de la solución se reduce. La reducción del volumen de la solución también reduce el volumen de todo el proceso, lo que también reduce los costes del proceso. En este caso también, el uso de calentamiento y ultrasonido aumenta la solubilidad de los elementos. Después de la segunda fase de extracción, la ceniza residual contiene principalmente silicatos. Además, los elementos de tierras raras se precipitan como oxalatos en la solución de ácido sulfúrico.

- Los metales nobles se precipitan en la solución de oxalato añadiendo 10 ml de una solución acuosa de Na_2S 0,66-0,6 mol/l y elevando el pH a un valor de 1,2 por medio de un álcali, por ejemplo, una solución acuosa de amoníaco. La agitación y el calentamiento de la solución después del aumento del pH mejoran la precipitación. El precipitado formado se puede separar, por ejemplo, mediante sedimentación. El pH de la solución se eleva adicionalmente a un valor de 8,5 por medio de un álcali y el precipitado formado se separa de la solución.

- Los elementos de tierras raras se precipitan en la solución de ácido sulfúrico añadiendo una cantidad de ácido oxálico que es 5-20 veces mayor que la cantidad de elementos de tierras raras. El pH de la solución se eleva a un valor de 1,2 por medio de un álcali, por ejemplo, una solución acuosa de amoníaco, y la solución se agita a temperatura ambiente durante 20 minutos. El precipitado se puede separar de la solución, por ejemplo, mediante sedimentación. Los ejemplos de procesos anteriores se pueden escalar hasta las dimensiones de la planta de producción. Por lo tanto, los procesos descritos también funcionan en condiciones de producción, en las que hay toneladas, o incluso decenas de toneladas de cenizas en cada lote que se procesará.

- 50 Sobre la base de las pruebas de extracción, las cenizas contienen, por ejemplo, un promedio de 66,7 g/t de rubidio, cuyo valor de mercado corresponde a aproximadamente 840 € por tonelada de ceniza, calculado según el último precio de mercado de los metales. Hoy en día, la demanda de elementos de tierras raras ha aumentado considerablemente. Los denominados lantánidos ligeros, en los que se incluyen cerio, praseodimio, neodimio y lantano, se consideran los más importantes en términos de demanda. Su contenido promedio total en cenizas es de aproximadamente 250 g/t. Por medio del método, también se recuperan paladio, cantidades significativas de iridio, oro, rubidio y platino, hasta 2,7; 17,8; 4,2; 83,4; y 2,7 g/t, respectivamente. El valor de incluso estos cinco elementos es de casi 3000 € por tonelada.

REIVINDICACIONES

1. Método para procesar ceniza, especialmente ceniza volante, en cuyo método varios elementos se separan de la ceniza de manera que tanto los metales nobles como los elementos de tierras raras se separen,
5 **caracterizado por que**, en el método los elementos se separan en dos procesos de extracción, en cuyo primer proceso de extracción (10) se separan metales nobles y en cuyo segundo proceso de extracción (11) se separan elementos de tierras raras, y las soluciones obtenidas en los procesos de extracción (10, 11) se precipitan en dos etapas, en cuya primera etapa (13) se precipitan metales nobles, y en cuya segunda etapa (16) se precipitan elementos de tierras raras, y los procesos de extracción (10, 11) y las etapas (13, 16) están vinculadas entre sí y se
10 disponen para funcionar sin problemas.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que**, en el primer proceso de extracción (10), los metales nobles se disuelven usando una solución acuosa (12) con un contenido de oxalato.
- 15 3. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que**, en el segundo proceso de extracción (11), los elementos de tierras raras se disuelven de la ceniza no disuelta (14) en el primer proceso de extracción (10), por medio de una solución (15) que es una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico.
4. Método de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** la solución de extracción de
20 oxalato (21) obtenida del primer proceso de extracción (10) se procesa en al menos dos fases, de tal forma que una primera solución de precipitación (22) que contiene sulfuro y el cloruro de amonio se añade en primer lugar a la solución de extracción de oxalato (21), para separar el iridio y el cobre, elevándose el pH de la solución restante (26) para precipitar el resto de los metales nobles en la segunda fase de precipitación (27).
- 25 5. Método de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** en la primera fase (24) del proceso de precipitación, el pH de la solución de extracción de oxalato (21) se dispone en $1,5 \pm 0,3$, y en la segunda fase (27), el pH de la solución (26) se dispone para que sea $8,5 \pm 0,3$.
6. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se añade una solución de ácido
30 oxálico a la solución de extracción (30) obtenida del segundo proceso de extracción (11), para separar elementos de tierras raras como una tercera fase de precipitación (32).
7. Método de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que**, en la tercera fase de precipitación (32), el pH de la solución de extracción (30) se dispone en $1,5 \pm 0,3$.
35
8. Método de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, **caracterizado por que** se añade una solución de ácido oxálico (31) a la tercera fase de precipitación (32).
9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8, **caracterizado por que** las cenizas no
40 disueltas en los procesos de extracción (10, 11) se lavan con agua en las fases de lavado (19, 20) antes del tratamiento posterior.
10. Método de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** la solución de lavado formada en el lavado se devuelve a los procesos de extracción (10, 11) después de las fases de lavado (19, 20).
45
11. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 10, **caracterizado por que** los procesos de extracción (10, 11) y/o la primera, segunda y/o tercera fases de precipitación (24, 27, 32) se refuerzan ajustando la temperatura, ajustando la presión, agitando la solución, tratando la solución mecánicamente, y/o dirigiendo el ultrasonido a la solución.
50
12. Método de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que**, en la segunda fase (27) del proceso de precipitación, el pH se ajusta por medio de amoníaco y después del nitrógeno que queda después de la segunda fase (27) se recoge como fertilizante.
- 55 13. Método de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** el ácido oxálico usado en la fase de precipitación de elementos de tierras raras (32) se recicla al primer proceso de extracción (10).

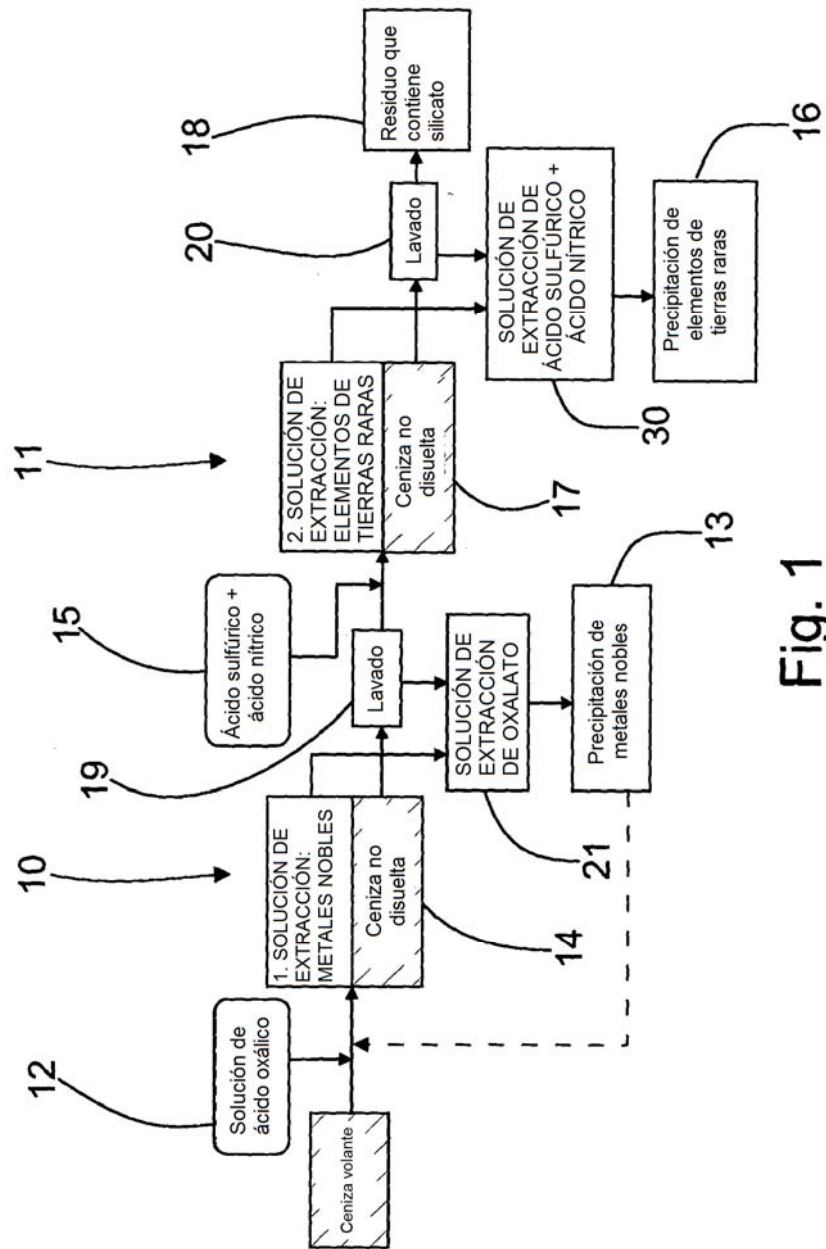


Fig. 1

