

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 570**

51 Int. Cl.:

B09C 1/02 (2006.01)
A62D 3/33 (2007.01)
B09C 1/08 (2006.01)
G21F 9/06 (2006.01)
G21F 9/10 (2006.01)
G21F 9/12 (2006.01)
B01J 20/00 (2006.01)
A62D 101/24 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2016 E 16188935 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 3153246**

54 Título: **Procedimiento para la descontaminación de suelos y sedimentos**

30 Prioridad:

07.10.2015 GB 201517757

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

26.09.2018

73 Titular/es:

**ENVIT, ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES AND
ENGINEERING LTD. (100.0%)**

**Vojkova 63
1000 Ljubljana, SI**

72 Inventor/es:

**LESTAN, DOMEN;
FINZGAR, NEZA;
GERL, MARKO;
GLUHAR, SIMON;
LAKOVIC, GORAZD y
HAMITI, BRANKO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 683 570 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 descontaminación de suelos y sedimentos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento por lotes de descontaminación de suelos y sedimentos contaminados con metales tóxicos. El procedimiento puede comprender las etapas de tratar el suelo contaminado y los sedimentos con la solución que contiene un agente quelante aminopolicarboxílico como etilendiaminetetraacetato (EDTA), enjuagar la fase sólida del suelo/sedimento para eliminar los residuos de metales tóxicos movilizados, tratar las aguas de procedimiento usadas para reciclar el agente quelante y limpiar las soluciones de procedimiento y colocar el suelo/sedimento descontaminado sobre una barrera reactiva horizontal permeable para evitar la emisión de contaminantes.

10 El procedimiento descrito en la invención "Descontaminación del suelo y de sedimentos" incluye los procedimientos descritos en la solicitud de patente "Lavado de suelos contaminados", WO 2012/173576 A2.

PROCEDIMIENTOS ACTUALES PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE SUELOS Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS CON METALES TÓXICOS USANDO EDTA

15 Las principales fuentes de contaminación del suelo y los sedimentos con metales tóxicos, como el plomo (Pb), cobre (Cu), zinc (Zn), cadmio (Cd), mercurio (Hg), níquel (Ni), molibdeno (Mo), talio (Tl) y cromo, y radionucleidos metálicos como uranio (U), cesio (Cs) y estroncio (Sr) son las emisiones industriales y de tráfico, el uso de fitofármacos, fertilizantes minerales y orgánicos en la agricultura y derrames accidentales. A diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales tóxicos persisten en el medio ambiente, mientras que los radionucleidos se descomponen muy lentamente.

20 La selección de la tecnología apropiada para la descontaminación de suelos y sedimentos contaminados con metales tóxicos depende de la fuente de contaminación y de la historia y el tipo de suelo y del uso final de la tierra recuperada.

25 El lavado del suelo y la lixiviación con una solución acuosa de agentes quelantes se considera que es una opción de recuperación con un impacto potencialmente bajo en la calidad del suelo. Los agentes quelantes aplicados al suelo/sedimento forman complejos coordinativos solubles en agua (quelatos) con metales tóxicos y radionucleidos metálicos y de esta manera transfieren metales y radionucleidos metálicos del suelo sólido a la fase acuosa del suelo, que luego puede eliminarse del suelo/sedimento. El quelante producido sintéticamente más conocido y más frecuente utilizado para lavar/lixiviar suelos y sedimentos es etilendiaminetetraacetato (EDTA) aunque otros agentes quelantes aminopolicarboxílicos como el nitrilotriacetato (NTA), el pentaacetato de dietilentriamina (DTPA), etilendiamina-N, N'-bis (2-hidroxifenilacetato) (EDDHA), tetraacetato de etilenglicol (EGTA) con estructura química y propiedades quelantes similares. Los metales tóxicos pueden ser extraídos con EDTA del suelo y los sedimentos debido a la notificación de las constantes de estabilidad del quelato de EDTA: $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Hg}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$ favorecen la eliminación de contaminantes de metales tóxicos sobre iones de dureza natural (Y.A. Almaroai, A.R. Usman, M. Ahmad, K.R. Kim, M. Vithanage, Y.S. Ok, Role of chelating agents on release kinetics of metals and their uptake by maize from chromated copper arsenate-contaminated soil, Environ. Technol. 34 (2013), págs. 747-755).

40 Aunque el EDTA no es un producto químico especialmente costoso, el coste del uso del agente quelante puede ser significativo, ya que las bajas concentraciones de EDTA a menudo no extraen metales tóxicos del suelo eficazmente. Se conocen procedimientos sobre cómo reciclar el EDTA gastado a partir de la solución de lavado utilizada. Los metales tóxicos se pueden separar del EDTA con Na_2S en condiciones alcalinas, lo que da como resultado una recuperación casi completa de los metales mediante la precipitación en forma de sulfuros metálicos insolubles (Q.R. Zeng, S. Sauve, H.E. Allen, y W.H. Hendershot, Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils, Environ. Pollut. 133 (2005), págs. 225-231). Las mezclas bimetálicas de valencia cero (Mg^0 - Pd^0 , Mg^0 - Ag^0) también pueden usarse para precipitar metales tóxicos de la solución, mientras que liberan EDTA en pH alcalino (P. Ager y W.D. Marshall, The removal of metals and release of EDTA from pulp wash water, J. Wood Sci. Technol. 21 (2001), págs. 413-425). Se informó la recuperación electrolítica de metales tóxicos y EDTA a partir de la solución de lavado usada en una celda electrolítica de dos cámaras separadas con una membrana de intercambio catiónico para prevenir la oxidación anódica de EDTA (R.S. Juang, y S.W. Wang, Electrolytic recovery of binary metals and EDTA from strong complexed solutions, Water Res. 34 (2000), págs. 3179-3185). En otro procedimiento electroquímico, los metales tóxicos y el EDTA se separan en una celda electrolítica en condiciones alcalinas usando un ánodo de Al sacrificado. Al sustituye los metales tóxicos en complejo con EDTA y los metales liberados se eliminan mediante electroprecipitación/coagulación (M. Pocięcha y D. Lestan, Electrochemical EDTA recycling with sacrificial Al anode for remediation of Pb contaminated soil, Environ. Pollut. 158 (2010), págs. 2710-2715). El EDTA también puede reciclarse sustituyendo metales tóxicos por Fe^{3+} en condiciones ácidas, seguido de la precipitación de los metales liberados con fosfato a pH casi neutro. Los iones Fe^{3+} se precipitan luego como hidróxidos a pH alto usando NaOH, liberando así el EDTA (L. Di Palma, P. Ferrantelli, C. Merli y F. Biancifiori, Recovery of EDTA and metal precipitation from soil washing solutions, J. Hazard. Mater. 103 (2003), pp.153-168).

Procedimiento actual de reciclaje de agente quelante y aguas de procedimiento después del lavado del suelo

La movilización de metales tóxicos en el suelo/sedimento mediante la formación de quelatos solubles en agua de EDTA y metales tóxicos plantea una amenaza para el medio ambiente. Por lo tanto, el suelo/sedimento lavado/lixiviado con EDTA debe enjuagarse a fondo para eliminar las especies de metales tóxicos movilizados antes de que el suelo/sedimento descontaminado sea devuelto al sitio de excavación o depositado en otro lugar. Además del reciclado de EDTA, la generación de grandes cantidades de aguas residuales después del lavado/lixivación de suelos/sedimentos, que necesita tratamiento antes de su eliminación segura, ha permanecido durante mucho tiempo como un problema no resuelto. La economía de los procedimientos de descontaminación de suelos/sedimentos requiere, por lo tanto, tanto el agente quelante como el reciclaje del agua de procedimiento.

La solicitud de patente "Lavado de suelos contaminados", solicitud internacional WO 2012/173576 A2 por el mismo titular que el presente titular describe un procedimiento de descontaminación del suelo/sedimentos en el que EDTA y agua de procedimiento se reciclan y que es similar al procedimiento descrito en el nuestro invento El procedimiento conocido y el procedimiento descrito en nuestra invención comparten la precipitación alcalina en la que los metales tóxicos se separan de la solución de lavado usada como hidróxidos insolubles después de que se sustituyen con Ca en el quelato con EDTA y la precipitación de EDTA protonado en medios ácidos. Ambos procedimientos se caracterizan por requisitos muy bajos para agua dulce y la no emisión de aguas residuales. Ambos procedimientos comparten la ventaja de usar H_2SO_4 en la parte ácida del procedimiento en la combinación de usar base que contiene Ca ($Ca(OH)_2$, CaO, cal, cal viva o una mezcla de los mismos) en la parte alcalina del procedimiento. El exceso de SO_4^{2-} y Ca^{2+} forman sal de sulfato de calcio insoluble ($CaSO_4$), que se precipita y se elimina de la solución de procedimiento. De esta forma, se previene la acumulación de iones salados a través de varios lotes de descontaminación de suelo/sedimentos. Las principales características que distinguen el procedimiento según nuestra invención del procedimiento conocido son:

a. En el procedimiento conocido, una parte significativa del agente quelante permanece en el agua de procedimiento (no se recicla) y se elimina mediante la degradación oxidativa usando procedimientos de oxidación avanzados, tales como la combinación de ozonización e irradiación UV y procedimientos electroquímicos. Los metales tóxicos liberados del agente quelante degradado se eliminan mediante (electro) precipitación. La degradación oxidativa del agente quelante en el procedimiento conocido es lenta, costosa, difícil de controlar y da como resultado la pérdida de agente quelante a partir del procedimiento.

b. En el procedimiento descrito en nuestra invención, además de la precipitación alcalina de hidróxidos de metales tóxicos, los metales tóxicos se eliminan de las soluciones de procedimiento también por adsorción alcalina de adsorbentes de polisacáridos. Al aplicar la adsorción alcalina, la eficiencia de la eliminación de metales tóxicos de las soluciones de procedimiento y el reciclado alcalino y ácido del agente quelante, es decir, EDTA, mejora significativamente. Dado que el nuevo procedimiento es altamente efectivo, no se necesita una mayor limpieza de aguas de procedimiento con procedimientos de oxidación avanzados. Se sabe que los polisacáridos absorben metales tóxicos del agua residual (D.W. O'Connell, C. Birkinshaw, y T.F. O'Dwyer, Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review, Bioresour. Technol. 99 (2008), págs. 6709-6724). Sin embargo, el uso de polisacáridos para adsorber metales quelatados a EDTA para mejorar el reciclado de EDTA y la recuperación no se informó anteriormente.

c. En un procedimiento conocido, la base que contiene Ca se usa una sola vez y luego se descarga como material de desecho. En el procedimiento descrito en nuestra invención, el $Ca(OH)_2$ generado en la parte alcalina del procedimiento se reutiliza varias veces a través de una serie de alcalinizaciones. Asimismo, el adsorbente polisacárido se reutiliza en una serie de alcalinización de soluciones de procedimiento con un contenido creciente de agente quelante y metales tóxicos. De esta forma innovadora, el consumo de adsorbente de base y polisacárido fresco que contiene Ca y la producción de material de desecho se reducen significativamente.

Después de la recuperación de las especies de metales tóxicos movilizados están en bajas concentraciones aún presentes en suelo/sedimento descontaminado. El procedimiento conocido no menciona las emisiones de metales tóxicos del suelo/sedimento descontaminado. En el procedimiento descrito en nuestra invención, la barrera reactiva permeable horizontal permeable puede colocarse debajo de la masa de material descontaminado para evitar emisiones de metales tóxicos al subsuelo y al agua subterránea. Las barreras reactivas permeables horizontales son conocidas a partir de la patente SI 21358 A (2004). Las principales características que distinguen el procedimiento según nuestra invención del procedimiento conocido son:

a. En un procedimiento conocido, la barrera reactiva horizontal permeable se usa para evitar las emisiones de metales tóxicos del agente quelante fácilmente biodegradable [S,S]-estereoisómero de disuccinato de etilendiamina. (S, S-EDDS). En la presente invención, dicha barrera se usa para evitar emisiones de metales tóxicos a partir de un agente quelante biológicamente resistente (es decir, EDTA).

b. En un procedimiento conocido, la barrera reactiva horizontal permeable está compuesta de nutrientes para inducir la actividad microbiana para la biodegradación de S,S-EDDS y adsorbentes para inmovilizar los metales tóxicos liberados. En la presente invención, dicha barrera reactiva está compuesta por una base que contiene Ca que libera metales tóxicos del agente quelante (es decir, EDTA) y deja hidróxidos metálicos tóxicos inmovilizados dentro de dicha barrera.

ESQUEMA INTRODUCTORIO DE UN PROCEDIMIENTO DE ACUERDO CON UNA REALIZACIÓN

Un procedimiento por lotes para descontaminación de suelos/sedimentos contaminados con metales tóxicos en una serie de procedimientos por lotes, dicho procedimiento por lotes comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) Lavado o lixiviación de una fase sólida de suelo/sedimento contaminado con solución de lavado, dicha solución de lavado comprende EDTA u otro agente quelante del grupo de ácidos aminopolicarboxílicos, sus sales y mezclas de los mismos y potenciadores químicos y físicos auxiliares de extracción de metales tóxicos, conocido por un experto en la técnica.
- (b) Separación de la solución de lavado de la fase sólida para obtener una fase sólida lavada y una solución de lavado usada.
- 10 (c) Enjuagado de la fase sólida lavada con una o varias soluciones de enjuagado y posiblemente con agua dulce para compensar la pérdida de agua de la fase sólida durante el procedimiento de acuerdo con la invención. Normalmente, pero no exclusivamente, se usa agua dulce para el enjuagado final.
- (d) Separación posterior de dichas soluciones de enjuagado para obtener una fase sólida enjuagada y una o varias soluciones de enjuagado usadas.
- 15 (e) Alcalinización de las soluciones de procedimiento usadas obtenidas en las etapas (b) y (d) para valorar entre pH 11,5 y pH 13,5 usando una base que contiene calcio y otros materiales alcalinos como bases auxiliares, precipitando así la mezcla que comprende $\text{Ca}(\text{OH})_2$ usado e hidróxidos metálicos tóxicos.
- (f) Suplementación de materiales de polisacáridos naturales o sus derivados químicos artificiales o sus análogos estructurales o mezclas de los mismos para procesar soluciones tratadas en la etapa (e) para la adsorción alcalina de metales tóxicos.
- 20 (g) Separación posterior de la mezcla precipitada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ usado e hidróxidos metálicos y material polisacárido con metales tóxicos adsorbidos de las soluciones de lavado y enjuagado usadas.
- (h) Acidificación de las soluciones de procedimiento usadas de la etapa (g) que contiene agente quelante al valor entre pH 3 y pH 1,5 usando H_2SO_4 y otros ácidos minerales y orgánicos auxiliares precipitando así el agente quelante. Las soluciones de lavado típicas, pero no exclusivas, con más de 5 mM de agente quelante se tratan mediante acidificación. Típica pero no exclusivamente, la solución de lavado no se trata por acidificación.
- 25 (i) Separación posterior del agente quelante precipitado de soluciones acidificadas de la etapa (h).
- (j) Reutilización de las soluciones de enjuagado recicladas en la etapa (g) y etapa (i) para enjuagar la fase sólida en el procedimiento por lotes subsiguiente en dicha serie de procedimientos por lotes. El pH de las soluciones de enjuagado puede ajustarse a valores entre pH 2,0 y 12. Las soluciones de enjuagado pueden suministrarse con materiales auxiliares conocidos por los expertos en la técnica para mejorar el procedimiento de lavado/aclarado (es decir, tensioactivos).
- 30 (k) Adición de agente quelante separado en la etapa (i) y del agente quelante nuevo o mezcla de los mismos a la solución de lavado usada de la etapa (g), reciclando la solución de lavado con una concentración de agente quelante entre 10 y 250 moles por tonelada de suelo/sedimento procesado, para ser utilizado en la etapa (a) del procedimiento por lotes subsiguiente en dicha serie de procedimientos por lotes. El pH de la solución de lavado se puede ajustar a un valor entre 3,0 y 9,0. Se pueden aplicar potenciadores químicos y físicos auxiliares de extracción de metales tóxicos, conocidos por un experto en la técnica.
- 35 (l) La fase sólida enjuagada de la etapa (c) se puede formular con uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en fertilizantes del suelo, acondicionadores del suelo, inmovilizadores de metales tóxicos e inoculantes microbianos para obtener el suelo/sedimento descontaminado.
- 40 (m) Depósito del suelo/sedimento descontaminado sobre una barrera reactiva horizontal permeable que contiene una base que contiene calcio como material reactivo y adsorbentes seleccionados entre polisacáridos, óxido de aluminio y hierro y resinas de intercambio aniónico como materiales reactivos auxiliares. La barrera reactiva horizontal permeable utiliza el mecanismo de precipitación alcalina de la etapa (e) y la adsorción alcalina de la etapa (f) para eliminar los metales tóxicos del lixiviado del suelo.
- 45

Descripción de la realización preferida de la invención

El procedimiento descrito en nuestra invención es un procedimiento por lotes para la descontaminación de suelos y sedimentos contaminados con metales tóxicos, en el que los metales tóxicos se seleccionan del grupo que consiste en Pb, Zn, Cd, Cu, Hg, Ni, Mo, Tl, Cr, U, Cs, Sr. El procedimiento descrito en nuestra invención también permite la limpieza de la fracción contaminada de finos (compuestos principalmente de sustancias húmicas, otras materias orgánicas, arcillas y limos) obtenidos después de la separación física de los finos del granel menos contaminado del suelo y el sedimento utilizando hidrociclones o flotación. El procedimiento también es adecuado para la descontaminación de suelos de jardín contaminados fértiles y ricos en nutrientes. El equipo de procedimiento; es decir, pantallas húmedas, pantallas de trasmallo, tamices, reactores, recipientes, columnas, sistemas de pilas, prensas de filtro, sistemas de filtración y otros separadores de líquido/sólido, tanques de almacenamiento, bombas, transportadores y otros dispositivos con los que un experto en la técnica estaría familiarizado utilizado en nuestra innovación.

Preparación de suelo/sedimento para descontaminación

60 Los suelos y sedimentos son excavados desde el sitio contaminado, son transportados a la planta de descontaminación, son tratados, y después de la descontaminación son devueltos al sitio original, depositados en

otros lugares, o desechados de otra manera. Los materiales compactos tales como piedras y otros voluminosos del procedimiento se pueden separar del suelo/sedimento contaminado antes o durante el procedimiento usando tamizado y otros procedimientos conocidos por un experto en la técnica. En alguna realización de la innovación, los voluminosos se limpian con aguas de procedimiento. Los voluminosos purificados se pueden mezclar con suelo/sedimento descontaminado y formulado, se pueden devolver al sitio original, se pueden depositar en otro lugar o se pueden desechar de otra manera. Los semimetales (es decir, As) y los contaminantes orgánicos que podrían estar presentes en el suelo/sedimento se eliminan/destoxifican antes o después de la descontaminación mediante el procedimiento descrito en nuestra invención utilizando desorción térmica, degradación y transformaciones químicas, biodegradación y biotransformaciones, fitordescontaminación, lavado/lixiviación con disolventes, inmovilización y por otros procedimientos convencionales conocidos por los expertos en la técnica.

Lavado y enjuagado de la fase sólida contaminada

Los suelos y sedimentos (y sus fracciones altamente contaminados) se lavan en el recipiente de mezcla durante 0,5 - 48 horas o lixiviados dentro la pila o la columna durante 1 hora - 30 días con una solución que contiene el agente quelante seleccionado del grupo de los ácidos aminopolicarboxílicos y sus sales y mezclas de los mismos, preferiblemente, pero sin limitación, EDTA (más adelante referido como solución de lavado), en una serie de procedimientos por lotes (figura 1, 1). La relación de volumen entre la fase sólida del suelo/sedimento y la solución de lavado puede variar entre 1: 0,5 y 1: 3. En el primer lote de una serie de procedimientos por lotes, la solución de lavado se prepara disolviendo el agente quelante nuevo (más adelante también denominado EDTA) en forma protonada o en forma de Na, Ca u otras sales) en el agua dulce. En los lotes siguientes, la solución de lavado se prepara disolviendo EDTA protonado (H₄EDTA) reciclado en la solución de lavado usada (alcalinizada) tratada (uWS en la figura 1) que contiene EDTA reciclado como quelato de Ca (por ejemplo, complejo Ca-EDTA). Si es necesario, se agrega EDTA fresco (figura 1) para compensar el agente quelante que se pierde durante el procedimiento (incorporado en el suelo/sedimento descontaminado y en los materiales de desecho). La concentración final de EDTA en la solución de lavado varía de 10 a 250 mmol de quelante por kg de suelo/sedimento secados al aire. Para aumentar la eficiencia del procedimiento de lavado/lixiviación, el pH de la solución de lavado puede ajustarse a un valor de pH entre 3,0 y 9,0. La solución de lavado también puede modificarse con compuestos de soporte seleccionados entre, pero sin limitación: tensioactivos, emulgentes, detergentes e iones intercambiables con los que un experto en la técnica estaría familiarizado para mejorar la extracción de metales tóxicos de suelos/sedimentos contaminados.

Después del lavado/lixiviación del suelo/sedimento (figura 1, 1) la fase sólida se separa de las soluciones de lavado utilizadas (uWS) en el filtro prensa, dentro de la pila o columna, o por otro procedimiento de separación sólido/líquido conocido por un experto en la técnica (figura 1, 2). El uWS se trata por alcalinización (figura 1, 3) y se recicla como se describe a continuación. Después de la separación, la fase sólida lavada no está completamente seca y contiene una solución de poro con metales tóxicos disueltos como quelatos EDTA (complejos). Estos metales tóxicos quelados se eliminan enjuagando la fase sólida lavada una o varias veces. Para lograr la fase sólida lavada dentro del filtro de prensa, en el montón, la columna o en el reactor se enjuaga con el agua de procedimiento que se genera y se trata (y de esta manera se recicla) en los lotes previos en una serie de procedimientos por lotes. Las soluciones de enjuagado usadas se tratan por alcalinización para eliminar metales tóxicos y por acidificación para reciclar EDTA en forma protonada (H₄EDTA).

En la realización preferida de la invención, la fase sólida se lava, se enjuaga con primera, segunda y tercera solución de aclarado y al final con el agua fresca (figura 1, 2). La primera solución de enjuagado (RS1 en la figura 1) en el lote actual es la misma solución que la solución de enjuagado que fue la última separada de la fase sólida en el lote anterior (uRS1 en la figura 1). Esta solución contiene baja concentración de metales tóxicos y EDTA. En la realización preferida de la invención, por lo tanto, no se trata y es como se usa RS1 como tal (figura 1). La segunda solución de enjuagado usada (uRS2 en la figura 1) se separa de la fase de suelo después de la solución de lavado utilizada (uWS, figura 1). uRS2 se trata por alcalinización y acidificación (figura 1, 4) como se describe a continuación y se recicla como la segunda solución de enjuagado (RS2 en la figura 1). La RS2 se usa para enjuagar en un lote posterior. La tercera solución de enjuagado usada (uRS3 en la figura 1) se separa de la fase sólida después de uRS2 (figura 1, 2). La uRS3 en la realización preferida de la invención se trata por alcalinización (figura 1, 5) como se describe a continuación y reciclada como la tercera solución de enjuagado (RS3 en la figura 1). La RS3 se usa para enjuagar en un lote posterior. La relación de volumen de la fase sólida lavada y cada una de las soluciones de enjuagado varía de 1: 0,5 a 1: 3. El volumen de agua dulce para el enjuagado final de la fase sólida lavada (figura 1, 2) se define por la pérdida de agua durante el procedimiento. La mayoría del agua se pierde como humedad en el suelo/sedimento descontaminado que sale del procedimiento que es más alta que la humedad en el suelo/sedimentos contaminados que ingresan al procedimiento, y con materiales de desecho húmedos (Ca(OH)₂ y adsorbente de polisacáridos como se describe abajo).

El pH de RS2 y RS3 se puede ajustar para suelo/sedimento de enjuagado a valores entre pH 2 y 12. Las soluciones de enjuagado pueden suministrarse con materiales auxiliares conocidos por los expertos en la técnica para mejorar el procedimiento de lavado/aclarado (es decir, tensioactivos).

Tratamiento y reciclado de soluciones de lavado y enjuagado usadas

Las soluciones de procedimiento utilizadas (uWs, uRS2 y uRS3) excepto la primera solución de lavado (uRS1) utilizada están en la forma de realización preferida de la invención tratada por alcalinización a pH entre 11,5 y 13,5, impuesta por la adición de base que contiene Ca. La cantidad de base para la alcalinización se rige por la capacidad de tamponado de la solución de procedimiento, principalmente por la concentración de agente quelante (figura 2). La alcalinidad desestabiliza los quelatos de EDTA con metales tóxicos (complejos). En consecuencia, los metales tóxicos se sustituyen en el quelato de EDTA por Ca (por ejemplo, Ca-EDTA). Las bases que contienen Ca son poco solubles en agua y se suministran en cantidades (estequiométricamente) excesivas para promover el desplazamiento del equilibrio químico de la reacción de sustitución alcalina hacia la formación de Ca-EDTA. La adición de material de polisacáridos a la solución de procedimiento alcalinizada cambia aún más el equilibrio químico de la reacción de sustitución alcalina hacia la formación de Ca-EDTA debido a la reacción de adsorción alcalina y la eliminación adicional de metales tóxicos de la solución (y la reacción). La eliminación de metal tóxico (por ejemplo, Pb) de la solución de procedimiento usada por precipitación alcalina y por adsorción alcalina sobre material polisacárido (por ejemplo, papel usado) en función del pH se representa en la figura 3. Los adsorbentes polisacáridos se seleccionan de materiales naturales y artificiales que contienen celulosa, hemicelulosa, lignocelulosa, celulosa-acetato, nitrato de celulosa, viscosa, sus derivados químicos y análogos estructurales. La eficiencia de varios polisacáridos naturales para la adsorción alcalina de metales tóxicos se muestra en la figura 4. El tiempo de contacto requerido para la adsorción de metales tóxicos en papel de deshecho se muestra en la figura 5. Típicamente, se añaden de 1 a 8 kg de material polisacárido (peso seco) por m³ de solución de procedimiento para la adsorción alcalina de metales tóxicos intercambiados con EDTA. Después de la eliminación de los metales tóxicos, el agente quelante se recicla y permanece en solución de procedimiento (uWS y uRS2) en una forma activa de Ca-EDTA. La concentración de Ca-EDTA en la tercera solución de enjuagado usada (uRS3) suele ser muy baja. Por lo tanto, el agente quelante generalmente no se recicla a partir de uRS3 y se reutiliza en WS para el lavado/lixiviación de suelos/sedimentos.

En una de las realizaciones de la invención, los metales tóxicos se eliminan de las soluciones de procedimiento (uWs, uRS2 y uRS3) por procedimientos separados de sustitución alcalina y la adsorción alcalina. En la sustitución alcalina (reacción de 5 a 120 minutos a pH 11,5 - 13,5) precipitan hidróxidos de metales tóxicos en mezcla con la cantidad excedente de base que contiene Ca (precipitada como Ca(OH)₂). Después de la separación de la mezcla de Ca(OH)₂ y metales tóxicos, se agrega material polisacárido en la solución de procedimiento en un procedimiento sucesivo. Se requiere un corto tiempo de contacto para la adsorción alcalina antes de la separación del material polisacárido con metales tóxicos adsorbidos (figura 5). En otra realización de la invención, la sustitución alcalina y la adsorción alcalina se realizan simultáneamente en un único procedimiento (reacción de 5 - 120 minutos a pH 11,5 - 13,5). La eficacia de eliminación de Pb de ambas realizaciones de la invención es similar (figura 6). El precipitado que comprende Ca(OH)₂ e hidróxidos metálicos tóxicos y el material polisacárido con metales tóxicos adsorbidos se separan de la solución de procedimiento por filtración, sedimentación por centrifugación y otros procedimientos de separación líquido-sólido conocidos por una persona familiarizada con la técnica.

Después de la eliminación de metales tóxicos por sustitución alcalina y la adsorción de la solución segunda utilizados de lavado (uRS2) contiene (al lado de uWs) cantidad significativa de agente quelante (por ejemplo, Ca-EDTA). Para recuperar el agente quelante, el uRS2 se acidifica a pH entre pH 3,0 y 1,5 usando H₂SO₄ (figura 1, 4). Después de 15 - 120 minutos de reacción, el agente quelante protonado insoluble (por ejemplo, H₄EDTA) precipita. El H₄EDTA es otra forma activa de agente quelante reciclado. Se elimina de la uRS2 por filtración, sedimentación u otros procedimientos de separación líquido-sólido con los que un experto en la técnica estaría familiarizado. Después de la separación del H₄EDTA, el uRS2 se recicla a RS2 para ser utilizado para el enjuagado en fase sólida en el siguiente lote en series de lotes (figura 1, 2). El H₄EDTA recuperado de uRS2 se agrega a la solución de lavado usada (uWS) que ya contiene agente quelante en la forma activa de Ca-EDTA (figura 1, 3). Se suministra EDTA fresco para compensar las pérdidas de agente quelante durante el procedimiento para obtener la concentración final total de agente quelante que varía de 10 a 250 mmol kg⁻¹, como se describió anteriormente. El balance de agente quelante durante el procedimiento de descontaminación según la invención (entradas, salidas, reciclado y pérdida de EDTA) se muestra en la figura 7. Después del posible ajuste del pH (como se describió anteriormente) el uWS se convierte en solución de lavado reciclado (WS) y se utiliza para el lavado/lixiviación de suelo/sedimento en el siguiente lote en series de lotes (figura 1, 1)

El exceso de SO₄²⁻ de ácido y de Ca²⁺ de la parte alcalina de la forma de procedimiento insoluble de calcio sal sulfato (CaSO₄), que precipita y se separa de las soluciones de procedimiento en sólido - etapa de separación de líquido (figura 1, 2) De esta manera, la acumulación de iones salados en soluciones de procedimiento (medida como conductividad) a través de lotes consecutivos de descontaminación de suelo/sedimento se evita como se muestra en la figura 8.

Reutilización de Ca(OH)₂ y adsorbente de polisacárido

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la mezcla de los usados de Ca(OH)₂ y metal tóxico hidróxidos y el material polisacárido utilizado con metales tóxicos adsorbidos se separan de la solución de procedimiento dado se vuelven a utilizar para la eliminación de metales tóxicos por sustitución alcalina y adsorción de la solución de procedimiento que es una serie de procedimientos por lotes separados de la fase sólida antes de la solución de procedimiento dada.

En la realización preferida de la invención la solución de lavado tercera utilizado (uRS3) se alcaliniza con base que contiene Ca fresco ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , cal, cal viva o mezcla de los mismos) para precipitar hidróxidos de metal y con fresco material polisacárido para adsorber metales tóxicos intercambiados con EDTA (figura 1, 5). La mezcla precipitada de cal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e hidróxidos metálicos y el material polisacárido usado con metales tóxicos adsorbidos se separan de uRS3 y se usan para eliminación de metales tóxicos (por sustitución alcalina y adsorción) de la segunda solución de enjuagado usada (uRS2) (figura 1, 4). Después de la separación de uRS2, el material de cal y polisacárido se reutiliza por tercera vez para la eliminación de metales tóxicos (por sustitución alcalina y adsorción) de la solución de lavado usada (uWS). Después de la separación de los uWS, la mezcla de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e hidróxidos metálicos y material de polisacáridos con metales tóxicos adsorbidos se eliminan en parte o en conjunto como desecho (figura 1, 3), para mantener en equilibrio las entradas y salidas de calcio que contiene adsorbente base y polisacárido en toda la serie de lotes.

Los agentes quelantes (y materia orgánica del suelo disuelta en soluciones de procedimiento, por ejemplo, en uWs) tienen la capacidad de tamponado del pH sustancial (figura 2). Además del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reutilizado, la base que contiene Ca fresco (es decir, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , cal, cal viva o una mezcla de los mismos) y otras bases pueden usarse para apoyar la alcalinización de soluciones de procedimiento usadas con mayor concentración del agente quelante (es decir, uRS2 y uWS). Las mezclas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ usado con alta concentración de hidróxidos metálicos tóxicos todavía tienen el potencial de eliminar el metal tóxico de las soluciones de procedimiento (figura 9). Separados en lotes anteriores, también se pueden usar para apoyar la alcalinización.

Formulación y deposición de suelo descontaminado

La fase sólida lavada y enjuagada puede ser modificada con aditivos seleccionados del grupo que consiste en fertilizantes del suelo, acondicionadores del suelo, inmovilizadores de metales tóxicos e inoculantes microbianos (figura 1, 6). Dicha fase sólida formulada constituye el suelo/sedimento descontaminado que se deposita en el sitio de excavación o en otro lugar. Para evitar la emisión de metales tóxicos quelados que podrían permanecer en pequeñas cantidades en la fase sólida lavada y enjuagada, el suelo/sedimento descontaminado (figura 10, 7) se coloca sobre una barrera reactiva horizontal permeable (figura 10, 8). En la realización preferida, la barrera reactiva horizontal permeable está compuesta de una capa de base que contiene Ca como un material reactivo en el suelo u otro material de soporte. En las condiciones de pH alto dentro de dicha barrera, el Ca libera metales tóxicos del quelato y deja los hidróxidos metálicos tóxicos inmovilizados dentro de la barrera. La cantidad de base que contiene Ca utilizada en la barrera reactiva horizontal permeable es de 0,1 a 2% del peso seco del suelo/sedimento descontaminado. Los materiales de polisacáridos se pueden usar como material reactivo auxiliar para la adsorción alcalina de metales tóxicos y como material de carga para la base que contiene Ca. En otra realización de dicha barrera, la capa de base que contiene Ca es seguida por la capa Fe y óxidos de Al o resinas de intercambio aniónico en material portador ácido, es decir, turba, para la adsorción de agente quelante. En otra realización, la base que contiene Ca y los adsorbentes de soporte se pueden incrustar en los medios porosos, es decir, textiles, fibras naturales y artificiales. La barrera reactiva permeable puede instalarse permanentemente o eliminarse y el material reactivo puede eliminarse después de que cesen las emisiones de metales tóxicos. La eficiencia de la barrera reactiva horizontal permeable compuesta de una capa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el suelo como material de transporte se muestra en la figura 11 para el suelo descontaminado de varios sitios contaminados.

El final del procedimiento de acuerdo con la invención

El final del procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por que el suelo/sedimento descontaminado se devuelve al sitio original, se deposita de forma segura en otro lugar o se utiliza de otra manera.

Materiales de desecho

La mezcla de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e hidróxidos metálicos tóxicos y material polisacárido con metales tóxicos adsorbidos de la parte alcalina del procedimiento descrito en la invención representan material de desecho del procedimiento. El material de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se puede reutilizar como materia prima secundaria en la industria metalúrgica. Los metales tóxicos adsorbidos con valor económico pueden recuperarse después de la separación y la combustión del material polisacárido. Alternativamente, el material de desecho puede disponerse como un residuo peligroso o estabilizarse usando aglutinantes hidráulicos, termoplásticos (por ejemplo, betún) y otros medios conocidos por un experto en la técnica y desecharse de forma segura como elementos monolíticos solidificados no peligrosos.

Descripción de dibujos

Figura 1.

Diagrama de flujo de la realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención "Descontaminación de suelos y sedimentos".

Figura 2.

Alcalinización de soluciones con diferente concentración de EDTA con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a pH 12,5. Se necesitan cantidades crecientes de cal debido a la capacidad de tamponado del pH del agente quelante.

Figura 3.

Eliminación de Pb de la solución de procedimiento usada por precipitación alcalina y por adsorción alcalina en

material polisacárido a pH diferente. La solución de procedimiento usada contenía EDTA 12 mM y Pb 233 mg L⁻¹. El pH de la solución del procedimiento se ajustó mediante la adición de Ca(OH)₂ de 9,5 a 12,8 y después mediante la adición de NaOH. Como absorbente de polisacáridos se usaron 4 g L⁻¹ de papel de deshecho.

Figura 4.

5 Eliminación de Pb de la solución de procedimiento usada por adsorción alcalina en diferentes materiales de polisacáridos a pH 12,5. Después de la sustitución inicial de Pb en el quelato de EDTA con Ca de la base que contiene Ca y la eliminación del Pb precipitado, la solución del procedimiento contenía EDTA 12 mM y Pb 40 mg L⁻¹.

Figura 5.

10 La dinámica de adsorción alcalina (pH 12,3) de Pb en papel reciclado después de la sustitución alcalina de Pb en el quelato de EDTA con Ca de la base que contiene Ca.

Figura 6.

15 Eliminación de Pb de los enjuagados tercero (uRS3) usado y segundo (uRS2) y de la solución de lavado usada (uWS) mediante (A) procedimiento único de sustitución simultánea y adsorción y (B) mediante dos procedimientos separados de primera sustitución alcalina y subsiguiente adsorción alcalina. Se suministraron 3 kg m⁻³ de Ca(OH)₂ fresco al uRS3. El Ca(OH)₂ usado de uRS3 se modificó con 2 kg de Ca(OH)₂ fresco y se suministró a uRS2. El Ca(OH)₂ usado de uRS2 se modificó con 2 kg adicionales de Ca(OH)₂ fresco y se suministró al uWS. Se suministraron 5 kg m⁻³ de papel al uRS3 y se reutilizaron para la adsorción alcalina en uRS2 y luego en uWS.

20 Figura 7.

El equilibrio de EDTA (porcentaje de la entrada total de EDTA en el procedimiento): quelante reciclado del lavado usado (A) y segunda solución de enjuagado (B), quelante perdido del procedimiento debido a la unión al suelo (C), quelante perdido del procedimiento con desechos (D), EDTA fresco suministrado al procedimiento (E). Las concentraciones promedio de EDTA de 8 lotes de descontaminación usando suelo contaminado de Mezica, Eslovenia, se usaron en el cálculo del balance de EDTA.

25 Figura 8.

Conductividad del lavado usado (uWS), primero (uRS1), segundo (uRS2) y tercera solución de enjuagado (uRS3) durante el curso de 24 lotes de descontaminación consecutivos usando suelos de antiguos sitios de fundición de Pb en Mezica, Litija, Domzale en Eslovenia, Arnoldstein en Austria y Pribram en República Checa.

30 Figura 9.

Eliminación de Pb de las soluciones de lavado usadas (uWS) y de segundo enjuagado (uRS2) después de la alcalinización con mezclas de Ca(OH)₂ y con Ca(OH)₂ fresco. Se analizaron las aguas de procedimiento usadas y las mezclas de Ca(OH)₂ con diferente concentración de Pb.

35 Figura 10.

Deposición de suelo/sedimento descontaminado sobre reactivo horizontal permeable para evitar la lixiviación y emisión de metales tóxicos.

Figura 11.

40 Lixiviación de Pb de suelos descontaminados de antiguos sitios de fundición Pb en Mezica, Litija, Domzale en Eslovenia, Arnoldstein en Austria y Pribram en República Checa después de la precipitación simulada. Se colocaron suelos descontaminados en las columnas de suelo con y sin barreras reactivas horizontales permeables instaladas. Se construyeron barreras en el fondo de las columnas de suelo mezclando Ca(OH)₂ fresco con suelo descontaminado (relación de peso 1:10). Las cantidades de Ca(OH)₂ probadas fueron 0,2, 0,5, 1,0 y 2,0 % del peso del suelo descontaminado en la columna.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento por lotes para la descontaminación de suelos/sedimentos contaminados con metales tóxicos seleccionados del grupo que consiste en Pb, Zn, Cd, Cu, Hg, Ni, Mo, Tl, Cr, U, Cs y Sr, en una serie de procedimientos por lotes, comprendiendo dicho procedimiento por lotes:
 - 5 (a) lavar o lixiviar una fase sólida de suelo/sedimento contaminado con solución de lavado, dicha solución de lavado comprende EDTA u otro agente quelante del grupo de ácidos aminopolicarboxílicos y sus sales y mezclas de los mismos;
 - (b) separar la solución de lavado de la fase sólida para obtener una fase sólida lavada y una solución de lavado usada;
 - 10 (c) enjuagar la fase sólida lavada con una o varias soluciones de enjuagado;
 - (d) separación posterior de dichas soluciones de enjuagado para obtener una fase sólida enjuagada y una o varias soluciones de enjuagado usadas;
 - 15 (e) alcalinización de las soluciones de procedimiento usadas obtenidas en las etapas (b) y (d) para valorar entre pH 11.5 y pH 13.5 usando una base que contiene calcio, precipitando de ese modo la mezcla que comprende $\text{Ca}(\text{OH})_2$ usado e hidróxidos metálicos tóxicos;
 - (f) un suplemento de material polisacárido para procesar soluciones tratadas en la etapa (e) para la adsorción alcalina de metales tóxicos;
 - (g) separación posterior de la mezcla precipitada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ usado e hidróxidos metálicos y material polisacárido con metales tóxicos adsorbidos de las soluciones de lavado y enjuagado usadas; y
 - 20 (h) reutilización de la solución de enjuagado reciclada en la etapa (g) para enjuagar la fase sólida en el procedimiento por lotes subsiguiente en dicha serie de procedimientos por lotes.
2. El procedimiento por lotes de la reivindicación 1, que comprende además las etapas:
 - (i) acidificación de las soluciones de enjuagado usadas de la etapa (g) que contiene agente quelante al valor entre pH 3,0 y pH 1,5 usando H_2SO_4 , precipitando así el agente quelante; y
 - 25 (j) separación posterior del agente quelante precipitado de las soluciones de enjuagado de la etapa (i).
3. El procedimiento por lotes de la reivindicación 1, que comprende además las etapas:
 - (k) adición del agente quelante separado en la etapa (j) y del agente quelante fresco a la solución de lavado usada de la etapa (g), reciclando la solución de lavado con una concentración de agente quelante entre 10 y 250 moles por tonelada de suelo/sedimento procesado y con un valor de pH entre 3,0 y 9,0 para ser utilizado en la
 - 30 etapa (a) del procedimiento por lotes subsiguiente en dicha serie de procedimientos por lotes; y
 - (l) formulación de la fase sólida aclarada de la etapa (c) mediante al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en fertilizantes de suelo, acondicionadores de suelo, inmovilizadores de metales tóxicos e inoculantes microbianos para obtener el suelo/sedimento descontaminado.
- 35 4. El procedimiento por lotes de la reivindicación 1, en el que el volumen de agua dulce para el enjuagado final de la fase sólida lavada en la etapa (c) se define por la diferencia en contenido de agua en la fase sólida enjuagada y en el suelo/sedimento contaminado y por otras pérdidas de agua durante el procedimiento.
5. El procedimiento por lotes de la reivindicación 1, en el que la solución de enjuagado usada que se separa por última vez de la fase sólida en la etapa (d) puede usarse directamente sin tratamiento adicional como primera
- 40 solución de enjuagado en la etapa (c) del lote siguiente en una serie de procedimientos por lotes.
6. El procedimiento por lotes de la reivindicación 1, en el que en el grupo de soluciones de enjuagado usadas tratadas en las etapas (e) y (f) el último separado de la fase sólida en la etapa (d) se alcaliniza con 0,1 a 30 kg m^{-3} de agua dulce Ca que contiene base y tratada con 0,2 a 10 kg m^{-3} de material de polisacárido fresco para la adsorción alcalina de metales tóxicos.
- 45 7. El procedimiento por lotes de la reivindicación 1, en el que la mezcla de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ usado e hidróxidos metálicos tóxicos y el material de polisacárido usado con metales tóxicos adsorbidos separados de la solución de procedimiento dada en la etapa (g) se reutilizan en la etapa de alcalinización (e) y la etapa de adsorción alcalina (f) de la solución de procedimiento que es una serie de procedimientos discontinuos en la etapa (d) separados de la fase sólida antes de la solución de procedimiento dada.
- 50 8. El procedimiento por lotes de las reivindicaciones 1 y 5, en el que la mezcla de dicho $\text{Ca}(\text{OH})_2$ usado e hidróxidos metálicos tóxicos reutilizados en la etapa (e) puede complementarse con la base que contiene calcio, sodio o potasio fresco y con Ca usado $(\text{OH})_2$ e hidróxidos metálicos tóxicos de lotes anteriores.
9. El procedimiento por lotes de la reivindicación 1, en el que la mezcla de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ usado e hidróxidos metálicos tóxicos y el material polisacárido usado con metales tóxicos adsorbidos que se separan de la solución de lavado usada en la etapa (g) se eliminan total o parcialmente. del procedimiento para garantizar el equilibrio de las entradas
- 55 y salidas de la base que contiene calcio y el adsorbente de polisacáridos en toda la serie de lotes.

10. El procedimiento por lotes de la reivindicación 1, que comprende además la etapa:

(m) deposición del suelo/sedimento descontaminado sobre una barrera reactiva horizontal permeable.

5 11. El procedimiento por lotes de la reivindicación 10, en el que en la etapa de deposición de suelo/sedimento descontaminado (m) la barrera reactiva horizontal permeable contiene una base que contiene calcio como material reactivo y adsorbentes seleccionados de polisacáridos, óxido de aluminio y hierro y resinas de intercambio aniónico como materiales reactivos auxiliares.

Figura 1

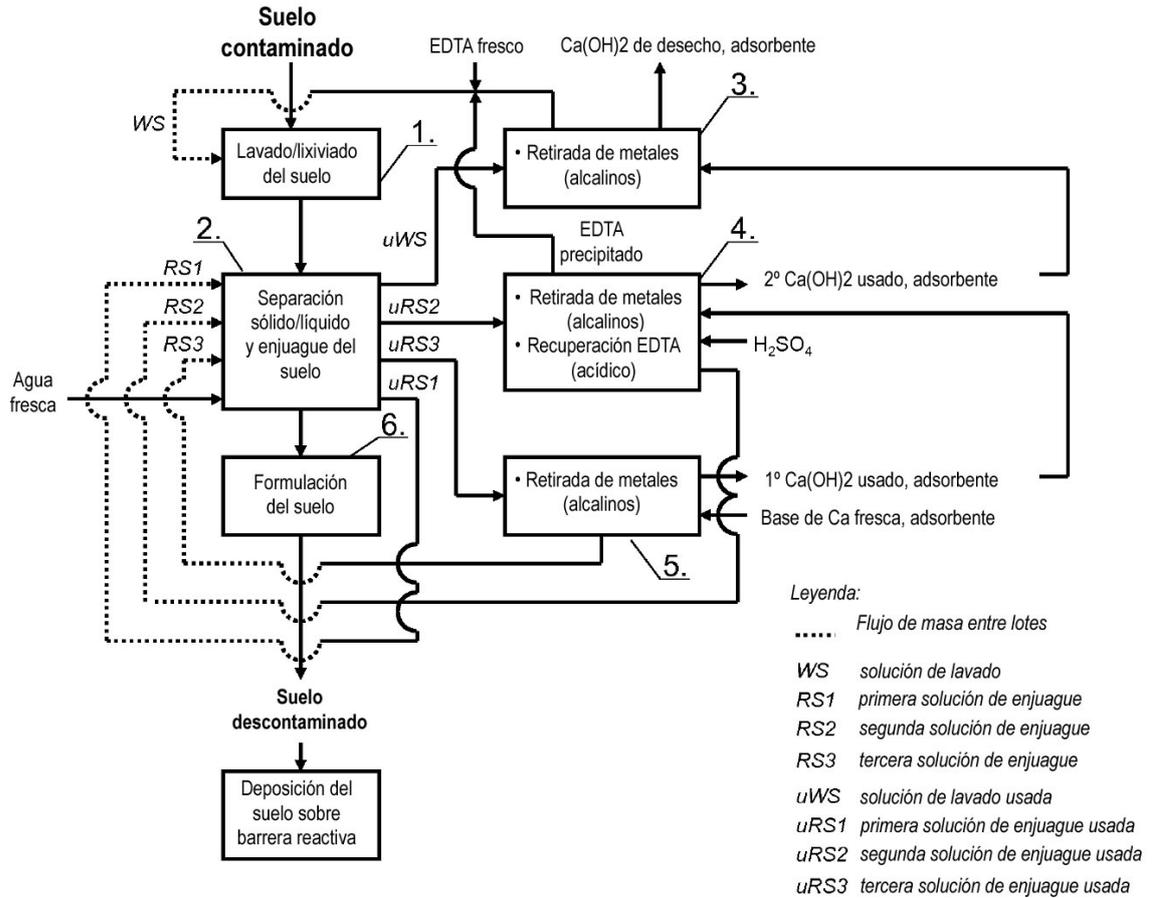


Figura 2

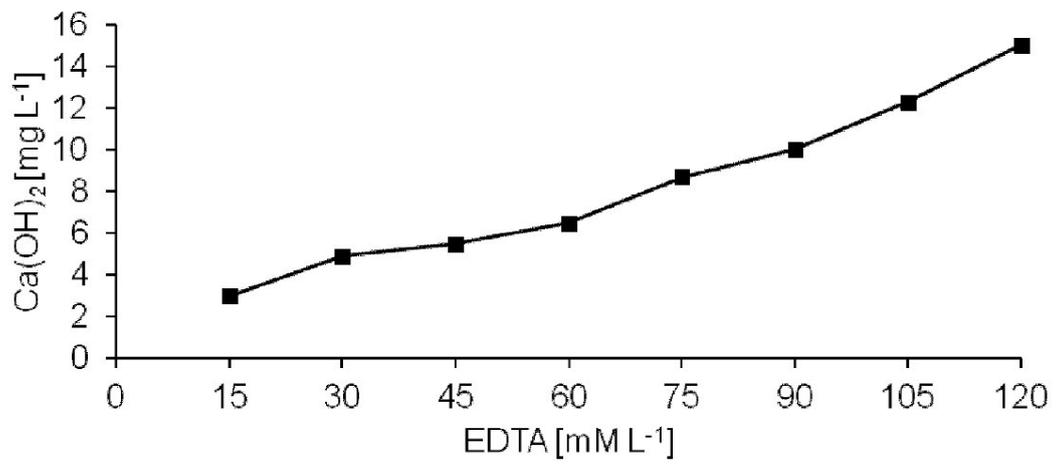


Figura 3

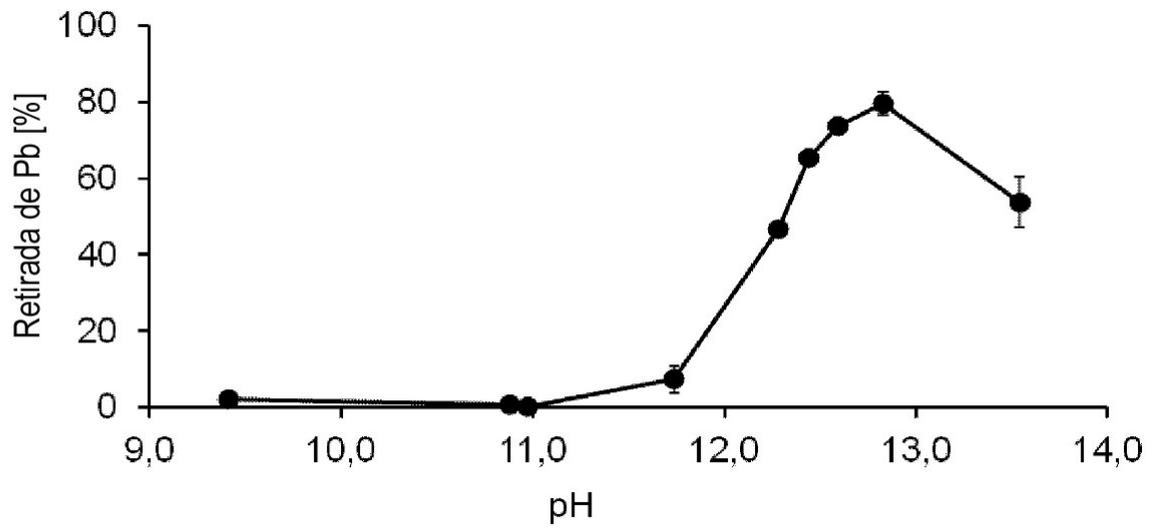


Figura 4

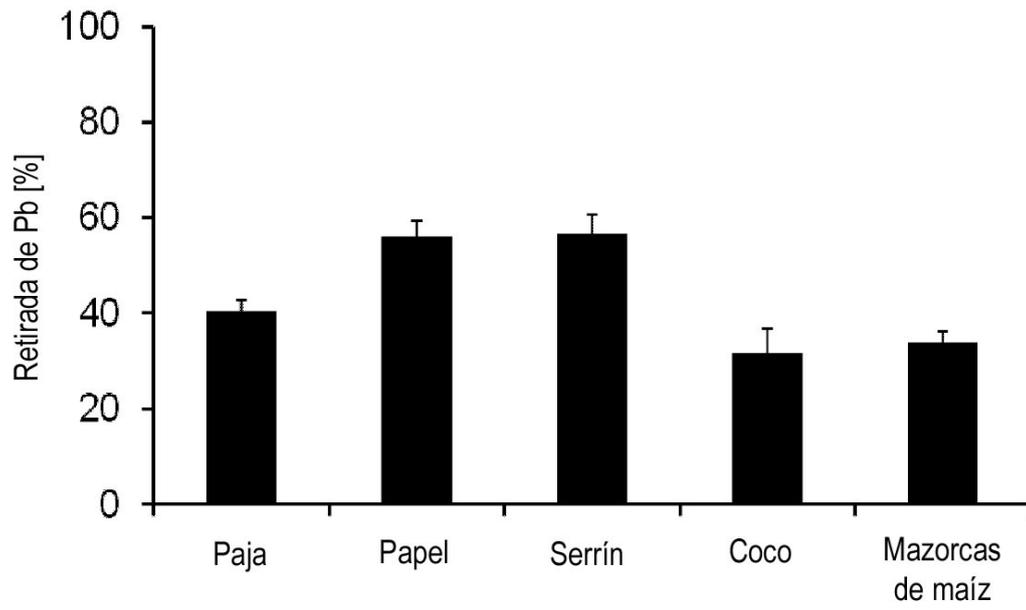


Figura 5

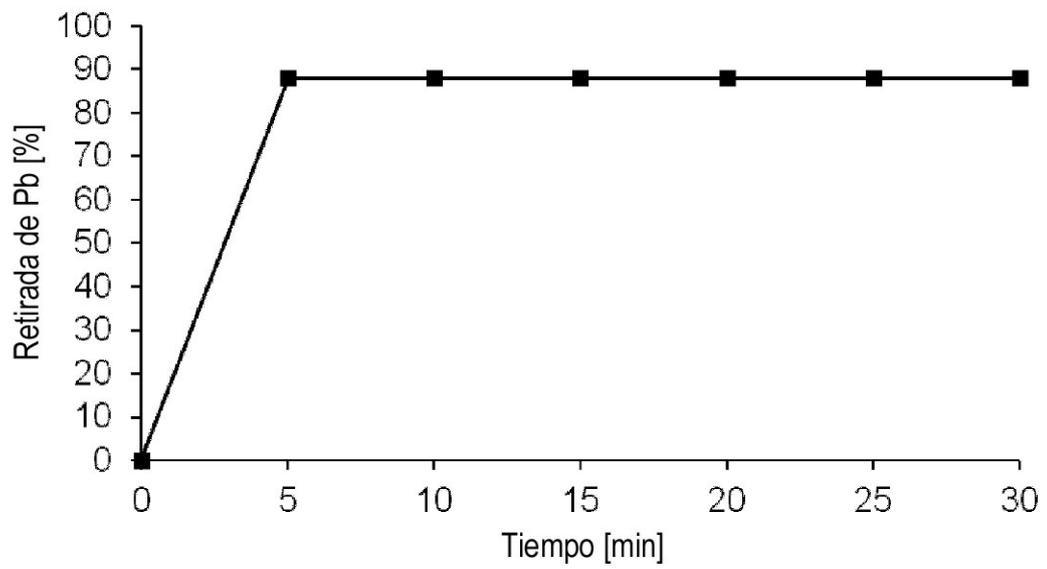


Figura 6

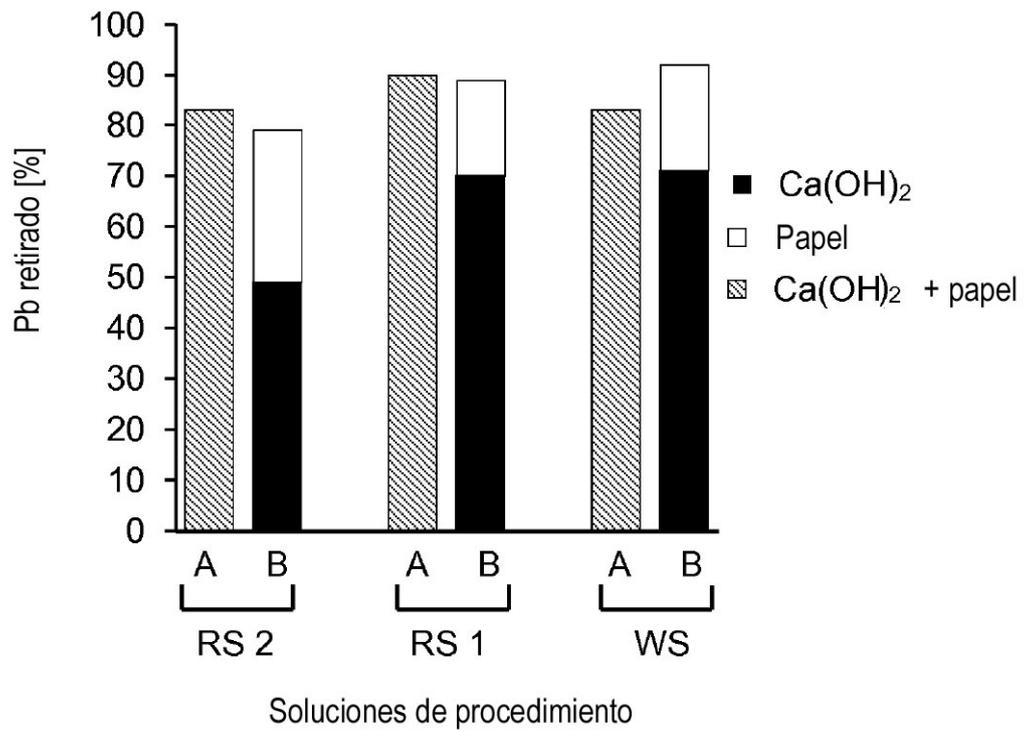


Figura 7

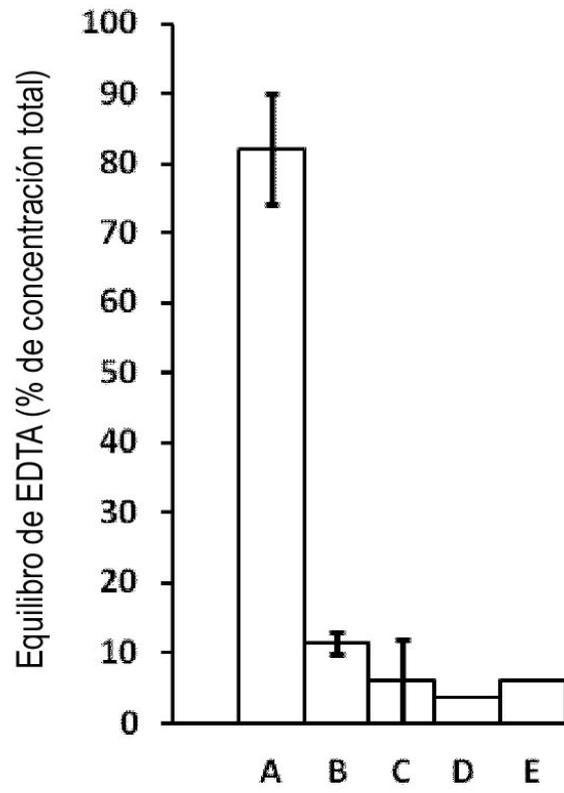


Figura 8

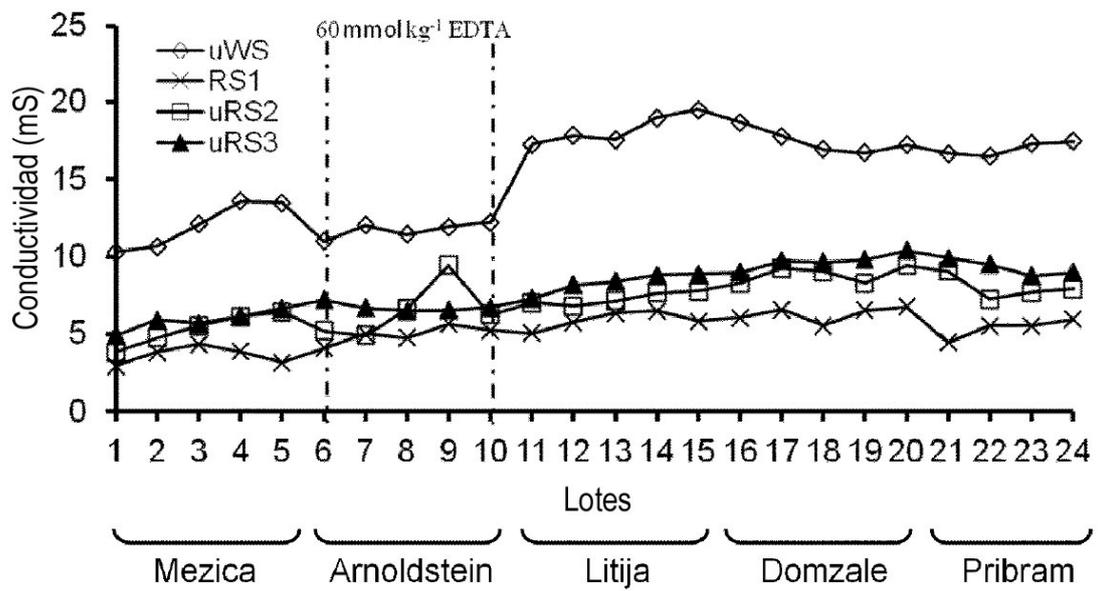


Figura 9

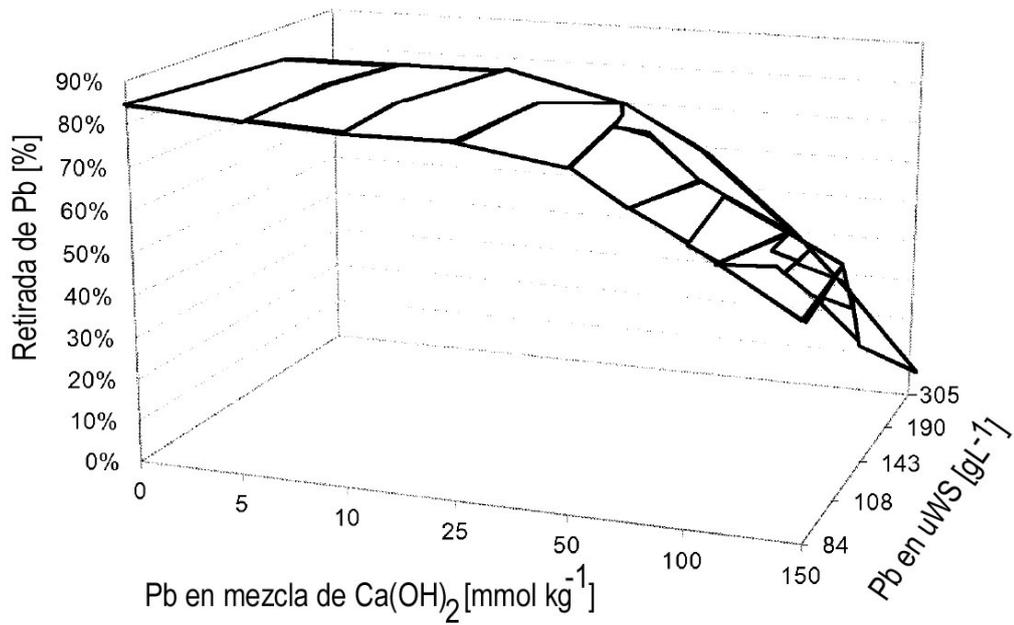
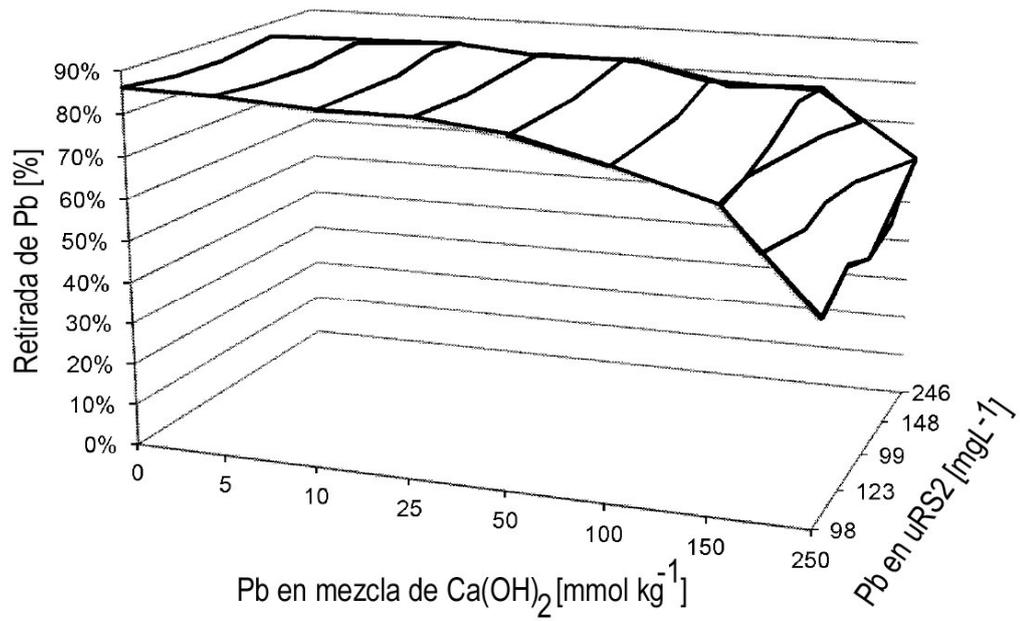


Figura 10

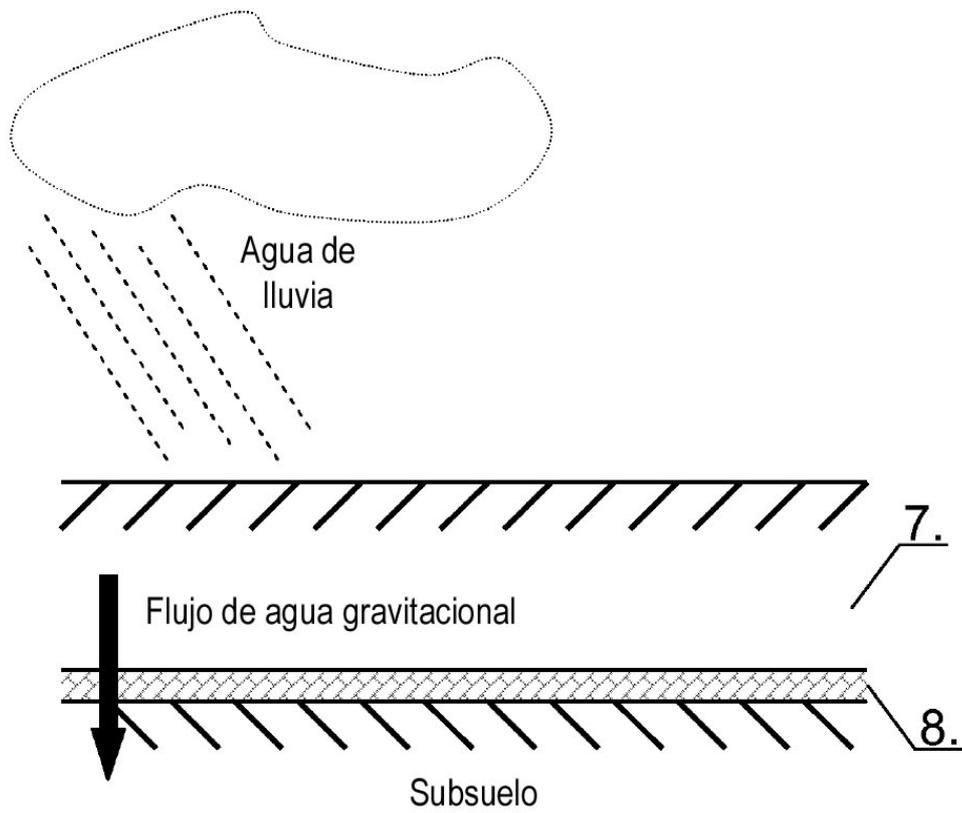


Figura 11

