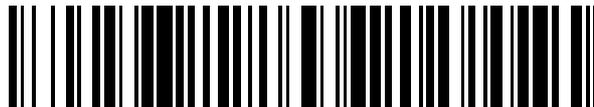


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 740 982**

51 Int. Cl.:

B09C 1/02 (2006.01)

B09C 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2012 PCT/SI2012/000039**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012 WO12173576**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2012 E 12783688 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2720812**

54 Título: **Lavado de suelos contaminados**

30 Prioridad:

17.06.2011 SI 201100216

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

07.02.2020

73 Titular/es:

**ENVIT, ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES AND
ENGINEERING LTD. (100.0%)
Vojkova 63
1000 Ljubljana, SI**

72 Inventor/es:

LESTAN, DOMEN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 740 982 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

Lavado de suelos contaminados

La invención se refiere al procedimiento "Lavado de suelos contaminados" para la remediación de suelos contaminados con metales tóxicos y sedimentos y sus fracciones contaminadas usando una solución de lavado con agentes quelantes. Además de la eliminación de metales tóxicos, el procedimiento descrito en la invención permite la eliminación simultánea de contaminantes orgánicos de los suelos y sedimentos usando una solución de lavado que contiene agentes quelantes, así como también tensioactivos o disolventes orgánicos.

El procedimiento descrito en la invención "Lavado de suelos contaminados" engloba por completo el procedimiento de reciclaje de EDTA agente quelante y aguas de procedimiento de acuerdo con la invención. "Reutilización de EDTA tras el lavado de suelos contaminados" descrito en la solicitud de patente P201100216 (Agency for Intellectual Property of the Republic of Slovenia). La presente invención se refiere al lavado de suelos (extracción) contaminados y sedimentos en recipientes de mezcla (reactores), así como también al lixiviado de suelos en montones y columnas. El procedimiento descrito en la invención "Lavado de suelos contaminados" incluye los procesos de reciclaje descritos en la solicitud de patente P-201100216 (Agency for Intellectual Property of the Republic of Slovenia) en un nuevo procedimiento de lavado de suelo y sedimento en un recipiente de mezcla y separación de las fases sólidas de suelo y sedimento y aguas de procedimiento en una prensa filtrante de cámara. Los documentos XP002689202, XP055047766 y XP004777925 también se refieren al campo de la recuperación de suelos.

Los datos bibliográficos para estas tres referencias son los siguientes:

XP002689202: "Waschen/4.2.2 - Extrahieren mit Flüssigkeit/4.2.3" de H. Neumaier y col., en Altlasten Erkennen, Bewerten, Sanieren, Berlin, Springer, 31.12.1996, vol. 1, páginas 303 - 344, ISBN 3540593160 XP055047766: L DI PALMA Y COL., "Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions", JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, 01.10.2003, vol. 103, N.º 1-2, páginas 153 - 168, ISSN 0304-3894

XP004777925: YANG C Y COL., "Destruction of organic pollutants in reusable wastewater using advanced oxidation technology", CHEMOSPHERE, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, 01.04.2005, vol. 59, N.º 3, páginas 441 - 445, ISSN 0045-6535

PROCESOS ACTUALES PARA LA RECUPERACIÓN DE SUELOS Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS CON METALES TÓXICOS

Las fuentes principales de contaminación de suelos y sedimentos con metales tóxicos, tales como plomo (Pb), cobre (Cu), cinc (Zn), cadmio (Cd), mercurio (Hg) y níquel (Ni) y radionucleidos metálicos tales como uranio (U), son industriales y emisiones procedentes del tráfico, el uso de sustancias fitofarmacéuticas, fertilizantes minerales y orgánicos en agricultura y vertidos accidentales. Al contrario que los contaminantes orgánicos, los metales persisten en el medio ambiente, mientras que los radionucleidos se descomponen de forma muy lenta. Los procesos actuales para la recuperación de suelos/sedimentos contaminados con metales tóxicos y peligrosos incluyen:

a. Solidificación/estabilización de metales en suelos y sedimentos por medio de mezcla o agentes de inyección tales como fosfatos (Patente de Estados Unidos N.º 5.202.033; Patente de Estados Unidos N.º 6.204.430), cemento, cal o diversos sulfuros (Patente de Estados Unidos N.º 4.629.509). Estos procesos no eliminan los metales pero aumentan su reparto en fase sólida y, por consiguiente, hacen que los metales se encuentren menos accesibles desde el punto de vista biológico.

b. Los procesos electro-cinéticos implican el paso de una corriente eléctrica de baja intensidad entre un cátodo y un ánodo intercalados en los suelos o sedimentos contaminados. Un gradiente eléctrico inicia el movimiento de las partículas cargadas, incluyendo metales y radionucleidos. Los metales/radionucleidos se pueden eliminar por medio de precipitación en el electrodo.

c. La fitoextracción emplea plantas con capacidad de hiperacumulación de metales con una capacidad natural para captar ciertos metales (especialmente níquel y cinc) y acumular los mismos en las partes verdes (Patente de Estados Unidos N.º 6.313.374). En la fitoextracción inducida, los agentes quelantes se aplican al suelo para aumentar la disponibilidad de metales (particularmente plomo) y aumentar la eficacia de fitoextracción (Patente de Estados Unidos N.º 5.917.117).

d. Separación física de fracciones de suelo y sedimento (arcilla y partículas finas de coloide y complejos organo-minerales) que están altamente contaminadas con metales tóxicos, usando hidrociclones y flotación y eliminación del residuo de las fracciones contaminadas separadas.

e. Lavado de suelos y sedimentos usando soluciones acuosas de lavado in situ y ex situ. Con frecuencia, las más usadas son soluciones de lavado con diversas sales, ácidos y agentes quelantes. Se conocen los procesos en los que se usan soluciones de sales cuyos aniones forman sales solubles en agua con metales tóxicos para el lavado de suelos contaminados y sedimentos (patente de Estados Unidos N.º 5.744.107). Se conocen los procesos de lavado de suelos y sedimentos en los cuales se usan soluciones de ácidos orgánicos y minerales para rebajar el pH del suelo y, por consiguiente, aumentar la solubilidad en agua de los metales tóxicos (patente de Estados Unidos N.º 5.919.001). Los agentes quelantes aplicados al suelo/sedimento forman compuestos de coordinación solubles en agua (complejos) con metales tóxicos y radionucleidos metálicos y, de este modo, se transfieren los

metales y los radionucleidos metálicos desde el suelo sólido a la fase acuosa de suelo, de forma que se pueden eliminar del suelo/sedimento. Se conocen procesos en los que se usan soluciones de lavado con agentes quelantes de origen natural (patente de Estados Unidos N.º 5.849.567). El agente quelante producido sintéticamente mejor conocido y más usado para el lavado de suelos y sedimentos es tetraacetato de etilendiamina (EDTA). El procedimiento descrito en nuestra invención incluyen el reciclaje de agentes quelantes, preferentemente se usa EDTA, a partir de la solución de lavado usada tras el lavado de suelo/sedimento y la separación de la fase sólida de suelo/sedimento y la fase líquida en una prensa filtrante de cámara.

Procesos actuales de reciclaje de agentes quelantes a partir de la solución tras el lavado de suelo

El lavado de suelo/sedimento genera grandes volúmenes de solución de lavado residual. La rentabilidad de los procesos de recuperación de suelo/sedimento requiere el reciclaje del agente quelante. Existen diversos procesos conocidos:

a. Se conoce un procedimiento en el que se separan los metales tóxicos de EDTA con Na₂S en condiciones alcalinas, que tiene como resultado la recuperación casi completa de metales a través de precipitación en forma de sulfuros metálicos insolubles (Patente japonesa N.º 4263874). Se ha descubierto que el presente procedimiento tiene aplicación limitada debido a la naturaleza peligrosa de los reactivos y el lodo producido, y las dificultades operacionales y de coste.

b. En otro procedimiento conocido, los complejos de EDTA con metales tóxicos se eliminan de la solución de lavado por medio de absorción sobre una resina de intercambio aniónico (Tejowulan, R.S., Hendershot, W.H. Removal of trace metals from contaminated soils using EDTA incorporating resin trapping techniques. Environ. Pollut., 1998, 103, páginas 135-142).

c. En otro procedimiento conocido, se usan mezclas bimetálicas de valencia cero (Mg⁰-Pd⁰, Mg⁰-Ag⁰) para precipitar los metales tóxicos a partir de la solución al tiempo que se libera EDTA en un pH alcalino. Los metales liberados del complejo con EDTA experimentan cementación sobre las superficies del magnesio en exceso o se eliminan a partir de la solución en forma de hidróxidos insolubles (Ager, P., Marshall, W.D. The removal of metals and release of EDTA from pulp wash water. J. Wood Sci. Technol., 2001, 21, páginas 413-425). El procedimiento es eficaz pero podría resultar económicamente prohibitivo.

d. Se conoce un procedimiento electroquímico para la recuperación electrolítica de metales tóxicos y EDTA de la solución de lavado en una célula electrolítica de dos cámaras con una membrana de intercambio catiónico con el fin de evitar la oxidación anódica de EDTA (Juang, R.S., Wang, S.W. Electrolytic recovery of binary metals and EDTA from strong complexed solutions. Water Res., 2000, 34, páginas 3179-3185). El procedimiento es susceptible de problemas operacionales, tales como obstrucción y degradación de membrana.

e. En otro procedimiento conocido, se recicla EDTA a partir de la solución de lavado usada por medio de sustitución de metales tóxicos con Fe³⁺ en condiciones ácidas, seguido de precipitación de los metales liberados con fosfato a pH casi neutro. Los iones de Fe³⁺ posteriormente precipitan en forma de hidróxidos a pH elevado usando NaOH, liberando de este modo el EDTA (Kim, C., Ong, S-K. Recycling of lead-contaminated EDTA wastewater. J. Hazard. Mater., 1999, B69, páginas 273-286). El coste del procedimiento se ve afectado por el elevado consumo de reactivo. El procedimiento también resulta ineficaz para soluciones de lavado usadas con una elevada relación de EDTA:metales pesados, que son el producto de recuperación habitual del lavado de suelos (Di Palma, L., Ferrantelli, P., Merli, C., and Bianifiori, F. Recovery of EDTA and metal precipitation from soil washing solutions." J. Hazard. Mater., 2003, 103, páginas 153-168).

f. En otro procedimiento electroquímico conocido, se separan los metales y EDTA en una célula electrolítica de cámara individual convencional en condiciones alcalinas usando un ánodo de Al específico. Al sustituye los metales tóxicos en el complejo con EDTA, dejando el complejo Al-EDTA (EDTA reciclado) en la solución de lavado. Los metales tóxicos liberados son eliminados por medio de electro-precipitación en forma de hidróxidos insolubles y por medio de electro-coagulación (Pociecha, M., Lestan, D. Electrochemical EDTA recycling with sacrificial Al anode for remediation of Pb contaminated soil. Environ. pollut. 2010, 158, páginas 2710-2715). El problema del procedimiento es el elevado coste del Al consumido.

Ninguno de los procedimientos conocidos de reciclaje de agente quelante (preferentemente EDTA) es similar al procedimiento descrito en la invención de los inventores. El procedimiento de acuerdo con la invención de los inventores se parece, en parte, a procesos conocidos de recuperación de EDTA a partir de soluciones de procedimiento generadas en los procesos tecnológicos, tales como la limpieza de los generadores de vapor en plantas nucleares eléctricas (patente de Estados Unidos N.º 5.225.087) y tras el electro-metalizado con cobre (Cu) en la producción de circuitos eléctricos impresos (patente de Estados Unidos N.º 5.091.070). Estos dos procedimientos conocidos y el procedimiento descrito en la invención de los inventores comparte la precipitación de EDTA protonado en medio ácido. Las principales características que distinguen el procedimiento de acuerdo con la invención de los inventores a partir de procesos conocidos son:

a. En los procesos conocidos la solución usada contiene únicamente complejos de EDTA con Fe y Cu. En el procedimiento de acuerdo con la invención de los inventores, la solución de lavado usada contiene complejos de agente quelante (por ejemplo, EDTA) y metales tóxicos tales como Pb, Zn, Cd y también metales tales como hierro (Fe), manganeso (Mn), magnesio (Mg) y calcio (Ca), que son comunes y están presentes de forma natural en suelos y sedimentos. Las constantes de estabilidad de estos complejos son diferentes y tienen valores máximos y mínimos a pH diferente, lo que disminuye significativamente la eficacia de la precipitación ácida del agente

quelante.

b. En el procedimiento descrito en la invención de los inventores, la eficacia de la precipitación ácida del agente quelante (por ejemplo, EDTA) mejora por medio de la parte alcalina del procedimiento, en el que Fe y la parte principal de metales tóxicos se precipitan a partir de la solución de lavado usada en forma de hidróxidos insolubles a pH > 10, después se sustituyen con Ca en el complejo con el agente quelante.

c. También se distinguen procedimientos conocidos (patentes de Estados Unidos N.º. 5.225.087 y N.º. 5.091.070) del procedimiento de la invención de los inventores, por el hecho de que los procedimientos conocidos no se pronuncian sobre la parte del agente quelante que permanece en la solución tras la precipitación de la parte principal del agente quelante protonado (por ejemplo, EDTA). En el procedimiento descrito en la invención de los inventores, se elimina el EDTA residual de la solución por medio de degradación oxidativa usando procesos de oxidación avanzados, tales como la combinación de ozonación e irradiación UV y procedimientos avanzados electroquímicos de oxidación.

Ninguno de los procedimientos conocidos de recuperación de suelos/sedimentos contaminados con metales tóxicos es similar al procedimiento descrito en la invención de los inventores. Las principales características que distinguen el procedimiento descrito en la invención de los inventores con respecto a procedimientos conocidos son:

a. El procedimiento descrito en la invención de los inventores permite la eliminación simultánea de metales tóxicos y contaminantes orgánicos de suelos/sedimentos contaminados y sus fracciones contaminadas.

b. Ninguno de los procedimientos conocidos permiten la separación de la fase sólida del suelo/sedimento de la solución de lavado usada y el aclarado simultáneo de los contaminantes a partir de la fase sólida. Esto se logra en el procedimiento de acuerdo con la invención de los inventores por medio del procedimiento en la prensa filtrante de cámara.

c. En el procedimiento descrito en la invención de los inventores, es posible tratar por medio de lavado suelos comunes y sedimentos y también suelos y sedimentos y sus fracciones contaminadas con un elevado contenido de sustancias húmicas, otra materia orgánica, arcilla, sedimentos y otros materiales finos. El procedimiento descrito en la invención de los inventores, por tanto, también se puede usar para la recuperación suelos de jardín contaminados ricos en fertilizantes y nutrientes.

d. En el procedimiento descrito en la invención de los inventores, se reciclan y reutilizan los agentes quelantes (por ejemplo, EDTA) así como también las aguas de procedimiento. Por tanto, el procedimiento descrito en la invención de los inventores se caracteriza por requisitos muy bajos de agua nueva y liberación muy baja o nula de agua de procedimiento limpia al medio ambiente.

Descripción de la realización preferida de la invención

El procedimiento descrito en la invención de los inventores es un procedimiento por lotes para la recuperación de suelos y sedimentos contaminados con metales tóxicos y contaminantes orgánicos. El procedimiento descrito en la invención de los inventores permite limpiar la fracción de finos altamente contaminada (compuesta en su mayoría por sustancias húmicas, otra materia orgánica, arcillas y sedimentos) obtenida tras la separación física de finos a partir del volumen menos contaminado de suelo y sedimento usando hidrociclones o flotación. El procedimiento también resulta apropiado para la recuperación de suelos de jardín contaminados ricos en fertilizantes y nutrientes. Se excavan los suelos y sedimentos en el emplazamiento contaminado, se transportan a la planta de recuperación y se tratan con el procedimiento descrito en la invención de los inventores y, tras la recuperación, se devuelven al emplazamiento original o de otro modo se eliminan.

Se lavan (extraen) los suelos y sedimentos (y sus fracciones altamente contaminadas) con la solución de lavado que contiene EDTA u otros agentes quelantes con una estructura química similar. Se usan recipientes de mezcla, reactores y otros dispositivos que resultarán familiares a los expertos en la materia para el lavado, con el fin de permitir la fase de mezcla de la suspensión. La relación en volumen entre las fases sólida y líquida puede variar entre 1:0,2 y 1:30. Durante el procedimiento de lavado, los agentes quelantes forman complejos solubles en agua con los metales tóxicos y los metales presentes de forma natural en el suelo/sedimento (en particular con hierro, Fe), y, de este modo, transfieren los metales desde la fase sólida a la solución de lavado. La solución de lavado se prepara disolviendo los agentes quelantes nuevos, por ejemplo, EDTA, (en forma protonada o en forma de sales de Na, Ca u otras sales) o agentes quelantes reciclados (por ejemplo, EDTA) en agua nueva o agua de procedimiento limpia y reciclada. La concentración de los agentes quelantes (por ejemplo, EDTA) en la solución de lavado no supera 300 mmoles de agente quelante por kg de suelo/sedimento secado al aire. Para aumentar la eficacia del procedimiento de lavado (extracción), se puede ajustar el pH de la solución de lavado (a un pH de 4-13, dependiendo de las propiedades del suelo/sedimento y los contaminantes) en cada lote; preferentemente de usan hidróxido cálcico, cal o lechada de cal como bases y ácido sulfúrico (H₂SO₄) como ácido. Se puede modificar la solución de lavado con compuestos de soporte seleccionados entre, pero sin limitación: tensioactivos, emulsionantes, detergentes (por ejemplo, Tween 80, Tween 20, Triton X100) y disolventes que resulten conocidos para los expertos en la materia con el fin de mejorar la extracción de metales tóxicos y radionucleidos metálicos, así como también diversos contaminantes orgánicos de suelos/sedimentos contaminados duales. Los materiales compactos tales como piedras y otros fragmentos de gran tamaño se separan del suelo/sedimento contaminado antes, después o durante el procedimiento de lavado (extracción) y se devuelven al emplazamiento original o se eliminan en otro emplazamiento. Se usan tamices vibratorios en húmedo, tamices de trasmallo, cedazos y otros dispositivos conocidos por el experto en la materia para la separación de piedras.

Tras la etapa de lavado (extracción) del procedimiento descrito en la invención de los inventores, la realización preferida de la invención depende del tipo de contaminación de suelo/sedimento: dual, con contaminantes tanto orgánicos como de metales tóxicos, o contaminación únicamente con metales tóxicos.

5 *Descripción de la realización preferida de la invención para suelo/sedimento contaminado tanto con metales tóxicos como con contaminantes orgánicos*

Tras el lavado (extracción) del suelo/sedimento en el recipiente de mezcla (Figura 1, 1) se alimenta la suspensión-fase obtenida (lote i) en el interior de la prensa filtrante con cámara (Figura 1,2) en la cual se separa la fase sólida de suelo/sedimento de la solución de lavado (no agua de procedimiento). La fase sólida de suelo/sedimento en la prensa filtrante de cámara no se seca por completo y contiene cierta solución de lavado (agua intersticial) con complejos de quelantes (por ejemplo, EDTA) y metales tóxicos y contaminantes orgánicos disueltos. Esta parte de los metales tóxicos y contaminantes orgánicos se elimina de la fase sólida por medio de aclarado del suelo/sedimento en la prensa filtrante de cámara, en primer lugar con el agua de procedimiento (Figura 1, 3) que se genera y posteriormente en el lote previo (i-1) en el procedimiento descrito en la invención de los inventores y posteriormente también, pero no necesariamente, con agua nueva (Figura 1, 4). Este agua nueva también sustituye al agua perdida durante el procedimiento completo descrito en la invención de los inventores. El volumen de agua de procedimiento limpia (lote i-1) y agua nueva usada para el aclarado es tal que permita garantizar que no haya presencia de metales tóxicos o contaminantes orgánicos en el agua de procedimiento que abandona la prensa filtrante de cámara (Figura 2). Una vez concluido el aclarado, se elimina la fase sólida de suelo/sedimento de la prensa. El suelo/sedimento limpio procedente de la prensa se tritura y formula con aditivos, que resultarán familiares al experto en la materia, con el fin de mejorar la calidad de suelo (por ejemplo, compost, fertilizantes orgánicos y minerales, hidrogeles agrícolas, vermiculita, etc.) y se devuelve al emplazamiento original o se elimina de forma segura de otro modo.

El agua de procedimiento obtenida tras la separación de la fase sólida de suelo/sedimento y la fase líquida y tras el aclarado de la fase sólida en la prensa filtrante de cámara, en el procedimiento descrito en la invención de los inventores, se alcaliniza con hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), cal o lechada de cal (bases que contienen Ca) hasta un valor de pH mayor que 10 (Figura 1, 5). En el intervalo alcalino de pH elevado, la estabilidad de los complejos de EDTA (y de otros agentes quelantes) con metales tóxicos y hierro (Fe) disminuye. En consecuencia, estos metales se sustituyen en el complejo por el agente quelante por medio de Ca (por ejemplo, Ca-EDTA) y la mayoría de los metales tóxicos eliminados y casi todo el Fe precipitan en forma de hidróxidos insolubles (Figura 3). Los hidróxidos metálicos precipitados se elimina del agua de procedimiento, preferentemente por medio de centrifugación (centrífuga con separación continua) o mediante filtración, decantación y otros medios familiares para el experto en la materia (Figura 1, 6).

Tras la precipitación alcalina y la eliminación de los hidróxidos metálicos, se acidifica la solución de procedimiento obtenida, en el procedimiento descrito en la invención, a un valor de pH < 3, de modo que la mayoría de los agentes quelantes, por ejemplo, EDTA (> 70 %) precipita en forma protonada insoluble y se elimina por medio de filtración, centrifugación o decantación (Figura 1, 7). Los agentes quelantes separados (por ejemplo, EDTA) se reciclan de este modo (Figura 4). La eliminación de los metales tóxicos y en particular de Fe en la fase alcalina del procedimiento descrito en la invención de los inventores mejora significativamente la eficacia de la precipitación ácida de los agentes quelantes (Figura 4). Se puede usar cualquier ácido, pero preferentemente se usa ácido sulfúrico (H_2SO_4) para la acidificación del agua de procedimiento. Cuando se usa H_2SO_4 para la acidificación, el pH del agua de procedimiento no debe caer por debajo de pH 1,8. A un pH más bajo, el complejo Pb-EDTA comienza a desintegrarse y Pb precipita en forma de sulfato insoluble (PbSO_4) de forma simultánea con el agente quelante protonado y, de este modo, contamina el quelante reciclado, por ejemplo, EDTA (Figura 5) con Pb. Por otro lado, la ventaja de usar H_2SO_4 en la parte ácida del procedimiento se basa en la combinación del uso de Ca^{2+} (hidróxido de calcio, cal, lechada de cal) en la parte alcalina del procedimiento descrito en la invención. SO_4^{2-} y Ca^{2+} en exceso forman la sal de sulfato de calcio insoluble (CaSO_4), que precipita y se elimina de la solución de procedimiento. De este modo, se evita la acumulación de iones salinos (procedentes de materiales usados en el procedimiento descrito en la invención) a través de diversos lotes de recuperación de suelo/sedimento.

Tras la recuperación de la mayor parte de los quelantes (por ejemplo, EDTA) del agua de procedimiento en la fase ácida del procedimiento, el resto, la parte más pequeña de los agentes quelantes y los contaminantes orgánicos y los compuestos de soporte (tensioactivos, emulsionantes, detergentes, disolventes), que están presentes en la solución de lavado hasta esta fase del procedimiento, se degradan de forma oxidativa (Figura 1,8) usando procedimientos avanzados de oxidación (AOP). Se puede usar una combinación de ozonación e irradiación UV para AOP y se pueden eliminar los metales eliminados tras la combustión del quelante a partir del agua de procedimiento por medio de precipitación, filtración, absorción u otros medios familiares para el experto en la materia. También se puede usar AOP electroquímico para el tratamiento del agua de procedimiento en la célula electrolítica, sin necesidad de usar materiales adicionales para la precipitación o absorción de los metales a partir del agua de procedimiento tratada. Durante la oxidación en el ánodo, el EDTA y los agentes quelantes similares se descomponen tras la eliminación de los grupos funcionales de acetato, lo que conduce a la mineralización hasta CO_2 (Figura 6). Los metales eliminados precipitan a partir de la solución de procedimiento en forma de hidróxidos insolubles (y se eliminan por medio de filtración, centrifugación o decantación) y por medio de electro-precipitación sobre el cátodo (Figura 7). Los metales electro-precipitados se eliminan de la superficie del cátodo mecánicamente por medio de un valor límite, disolviendo con ácido de nitrógeno (H_2NO_3) o por otro medio conocido por el experto en la materia. Los contaminantes orgánicos y los

compuestos de soporte también se mineralizan por medio de oxidación anódica y se eliminan a partir del agua de procedimiento. Se puede usar un ánodo de diamante impurificado con boro y platino (Pt), óxido de iridio o rubidio (IrO_2 , RuO_2) sobre un sustrato de titanio (Ti) para material de ánodo en el grafito de célula electrolítica. Se puede usar acero inoxidable u otro material conocido por el experto en la técnica para el cátodo. Durante AOP y AOP electroquímico, el pH del agua de procedimiento tratada puede ser ácido y no regulado o se puede ajustar a valores más elevados por medio de la adición de una base (Ca(OH)_2 , cal, lechada de cal). Tras AOP y AOP electroquímico, el agua de procedimiento tratada es transparente, incolora y limpia (sin agentes quelantes, metales, contaminantes orgánicos u otros compuestos y sales).

Parte del agua de procedimiento limpia (tras AOP y AOP electroquímico) se usa en el siguiente lote (i+1) en el procedimiento descrito en la invención de los inventores para el aclarado de suelo/sedimento en una prensa filtrante de cámara y otra parte de la preparación de la solución de lavado con agente quelante reciclado (por ejemplo, EDTA) obtenido tras la precipitación ácida (Figura 1, 9). Una cantidad de exceso de agua de procedimiento limpia resulta improbable y se puede eliminar de forma segura al medio ambiente. El agua de lavado con el agente quelante reciclado se prepara tras la adición de Ca(OH)_2 , cal o lechada de cal en la suspensión de agente quelante reciclado (por ejemplo, EDTA) en el agua de procedimiento limpia hasta que el agente quelante se disuelve por completo (Figura 1, 10). Durante la solución, el quelante protonado reciclado (por ejemplo, H_4EDTA) forma complejos a partir de Ca (Figura 1, 11). La solución de lavado con Ca-EDTA reciclado tiene el mismo potencial para eliminar metales tóxicos del suelo/sedimento que la solución con EDTA recién preparado, en un amplio intervalo de pH (Figura 8). Cualesquiera pérdidas de agentes quelantes que tenga lugar durante el procedimiento descrito en la invención, que requieran sustitución por agente quelante nuevo (por ejemplo, $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ y Ca-EDTA), también se pueden añadir a la solución de lavado.

Descripción de la realización preferida de la invención para suelo/sedimento contaminado únicamente con metales tóxicos

Tras el lavado del suelo/sedimento (Figura 9, 1), la fase sólida de suelo/sedimento del actual lote (i) se separa de la solución de lavado usada (agua de procedimiento) en la prensa filtrante de cámara (Figura 9, 2). El resto de los metales tóxicos movilizados por quelante se eliminan del suelo/sedimento en la prensa por medio de aclarado de la fase sólida con las aguas de procedimiento que se generaron y se trataron en el lote previo (i-1) y posteriormente también (pero no necesariamente) con agua nueva (Figura 9, 14). Se elimina el suelo/sedimento limpio de la prensa, se formula, se devuelve al emplazamiento original o se elimina de forma segura.

El primer volumen del agua de procedimiento de la prensa (Figura 9, 3) que contiene una concentración elevada de agente quelante (por ejemplo, EDTA) y metales (Figura 2) se alcaliniza con Ca(OH)_2 , cal o lechada de cal hasta un valor de pH mayor que 10 (Figura 9, 5). Se eliminan los hidróxidos metálicos precipitados alcalinos (filtración, centrifugación, decantación) a partir del agua de procedimiento (Figura 9, 6). Tras la eliminación de los hidróxidos-metal, el resto del agua de procedimiento alcalina contiene Ca-EDTA (u otros quelantes complejados con Ca) y se usa en su totalidad o en parte, directamente o tras ajuste de pH hasta valores óptimos (preferentemente con H_2SO_4), como solución de lavado reciclada para el lavado de suelo/sedimento en el siguiente lote (i+1) del procedimiento descrito en la invención de los inventores (Figura 9, 12). El agente quelante (por ejemplo, EDTA) obtenido por medio de precipitación ácida y las cantidades requeridas de agente quelante nuevo se pueden añadir a la solución de lavado reciclada (Figura 9, 11). La parte sobrante del agua de procedimiento alcalina, que no se usa como solución de lavado reciclada, se almacena y se combina con las aguas de proceso alcalinas sobrantes a partir de lotes posteriores: de i a i+n, donde n indica los lotes 2-10 siguientes (Figura 9, 7).

El segundo volumen del agua de procedimiento procedente de la prensa (Figura 9, 4), que contiene una concentración de reducida a cero de agente quelante (por ejemplo, EDTA) y metales (Figura 2), se usa como primer agua de procedimiento para el aclarado de la fase sólida de suelo/sedimento en la prensa filtrante de cámara en el lote siguiente (i+1) del procedimiento descrito en la invención.

En el procedimiento descrito en la invención, se acidifican el agua de procedimiento alcalina, combinada a partir de diversos lotes consecutivos (de a i a i+n) hasta $\text{pH} < 3$, preferentemente con H_2SO_4 (Figura 9, 8), donde la mayoría del agente quelante se precipita en su forma protonada (Figura 9, 10). El agente quelante precipitado (por ejemplo, EDTA) se elimina del agua de procedimiento (filtración, centrifugación, decantación) como agentes quelantes reciclados y se añade la cantidad requerida a la solución de lavado reciclada como se ha explicado con anterioridad. El resto, la parte más pequeña restante del agente quelante en el agua de procedimiento se degrada de forma oxidativa (Figura 9, 9) usando AOP y AOP electroquímico y se eliminan los metales liberados (precipitación, absorción y filtración, centrifugación y decantación). El agua de procedimiento limpia obtenida (Figura 9, 13) se usa como segundo agua de procedimiento para el aclarado de la fase sólida de suelo/sedimento en la prensa en el siguiente lote (i+1).

El final del procedimiento de acuerdo con la invención

El final del procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza en el lote actual (i) por medio del suelo/sedimento recuperado que se devuelve al emplazamiento original, se elimina de forma segura o se usa; por medio del agua de procedimiento limpia para el aclarado del suelo/sedimento en la prensa filtrante de cámara en el lote siguiente (i+1) que se prepara; y mediante la preparación de la solución de lavado con agente quelante reciclado (por ejemplo, EDTA)

para el lavado del suelo/sedimento en el siguiente lote (i+1).

Materiales residuales

5 Los hidróxidos metálicos precipitados a partir de la parte alcalina del procedimiento descrito en la invención y los residuos metálicos obtenidos tras el tratamiento del agua de procedimiento usando AOP y AOP electroquímico, representan el material residual del procedimiento descrito en la invención. El presente material se puede reciclar y reutilizar como materia prima secundaria en la industria metalúrgica. Como alternativa, estos materiales residuales se pueden estabilizar usando aglutinante hidráulicos, termoplastos (por ejemplo, betún) y otros medios conocidos por el experto en la materia y se pueden eliminar de forma segura en forma de elementos monolíticos solidificados.

Emisiones

10 El lavado del suelo/sedimento contaminado, el reciclaje del agente quelante (por ejemplo, EDTA) y la reutilización de las aguas de procedimiento son procedimientos de bucle cerrado dentro del procedimiento descrito en la invención. Por tanto, no existen emisiones de metales tóxicos, agentes quelantes, sustancias orgánicas u otros contaminantes. Las emisiones de gases a partir de AOP y AOP electroquímico no representar peligro alguno o carga nociva alguna para el medio ambiente.

15 **Descripción de los dibujos**

Figura 1.

Diagrama de flujo del procedimiento de acuerdo con la invención "Lavado de suelos contaminados", la realización preferida de la invención para suelo/sedimento contaminado tanto con contaminantes orgánicos como con metales tóxicos.

20 Figura 2.

Concentración de metales tóxicos (Pb, Zn y Cd) en volúmenes del agua de procedimiento obtenida a partir de la prensa filtrante de cámara tras la separación de la fase sólida de suelo/sedimento y solución de lavado y aclarado de la fase sólida con agua de procedimiento limpia a partir del lote previo y con agua nueva. Resultados del experimento a escala piloto usando 60 kg de suelos contaminados.

25 Figura 3.

Concentración de metales tóxicos (Pb, Zn y Cd) y Fe en la solución de lavado usada tras alcalinización de la solución con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Se precipitan los metales tóxicos y Fe en forma de hidróxidos y se elimina casi por completo de la solución a pH alcalino. Se presentan los valores medios y las desviaciones típicas de las tres réplicas.

Figura 4.

30 El reparto de EDTA reciclado tras la precipitación ácida usando H_2SO_4 , de la concentración total inicial de EDTA en la solución de lavado usada. Se muestran ejemplos de una solución en la que no se han eliminado los metales tóxicos y Fe y una solución en la que se han eliminado los metales tóxicos y Fe en la parte alcalina del procedimiento de acuerdo con la invención. Se presentan los valores medios y las desviaciones típicas de las tres réplicas.

35 Figura 5.

Concentración de Pb disuelto en la solución de lavado usada tras la acidificación de la solución con H_2SO_4 . Pb comienza a precipitar a partir de la solución a $\text{pH} < 1,8$. Se presentan los valores medios y las desviaciones típicas de las tres réplicas.

Figura 6.

40 Concentración de EDTA en el agua de procedimiento durante AOP electroquímico usando un ánodo de grafito. Se degrada EDTA y se elimina del agua de procedimiento por medio de oxidación de ánodo. Se presentan los valores medios y las desviaciones típicas de las tres réplicas.

Figura 7.

45 Concentración de Pb, Zn y Cd en el agua de procedimiento durante AOP electroquímico usando un ánodo de grafito. Se precipitaron los metales tóxicos en forma de sales insolubles y se sometieron a electro-precipitación sobre el cátodo y, de este modo, se eliminaron del agua de procedimiento, dando lugar a un agua de procedimiento limpia. Se presentan los valores medios y las desviaciones típicas de las tres réplicas.

Figura 8.

50 Eficacia de lavado de suelo con EDTA nuevo y reciclado (tras precipitación ácida) a un pH diferente expresado como concentración de Pb, Zn y Cd en la solución de lavado usada. Se presentan los valores medios y las desviaciones típicas de las tres réplicas.

Figura 9.

Diagrama de flujo del procedimiento de acuerdo con la invención "Lavado de suelos contaminados", la realización preferida de la invención para suelo/sedimento contaminado únicamente con metales tóxicos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento por lotes de recuperación de suelos contaminados con metales tóxicos y contaminantes orgánicos, en una serie de procedimiento por lotes, comprendiendo dicho procedimiento por lotes:

- 5 (a) lavado de la fase sólida de suelo contaminado con la solución de lavado, comprendiendo dicha solución de lavado un agente quelante, en el que los complejos solubles del agente quelante con los metales tóxicos se forman en la solución de lavado, ajustándose el pH de la solución de pH 4 a pH 13 y modificándose la solución de lavado con compuesto de soporte tal como tensioactivos, emulsionantes, detergentes y disolventes;
- 10 (b) separación de la fase sólida de la solución de lavado por medio de filtración para obtener la fase sólida lavada y el agua de procedimiento;
- (c) aclarado de la fase sólida lavada con una solución de aclarado para obtener una fase sólida aclarada y una solución de lavado usada;
- (d) alcalinización del agua de procedimiento obtenida en la etapa (b) y de la solución de aclarado usada en la etapa (c) hasta un valor por encima de pH 10 usando una base que contiene Ca, precipitando de este modo los hidróxidos metálicos;
- 15 (e) eliminación de los hidróxidos metálicos precipitados del agua de procedimiento de la etapa (d);
- (f) posterior acidificación del agua de procedimiento de la etapa (e) a un pH por debajo de 3, precipitando de este modo el agente quelante en el agua de procedimiento;
- (g) eliminación posterior de dicho agente quelante precipitado del agua de procedimiento;
- 20 (h) tratamiento posterior de dicho agua de procedimiento por medio de degradación oxidativa en un procedimiento de oxidación, obteniéndose de este modo un agua de procedimiento limpia;

en el que la primera parte de dicho agua de procedimiento limpia de la etapa (h) se usa como solución de aclarado en la etapa (c) del procedimiento posterior por lotes en dicha serie de procedimientos por lotes, y una segunda parte de dicho agua de procedimiento limpia de la etapa (h) se combina con el agente quelante precipitado eliminado procedente de la etapa (g) para preparar la solución de lavado usada en la etapa (a) del procedimiento posterior por lotes en dicha serie de procedimientos por lotes.

25

2. El procedimiento por lotes de la reivindicación 1, en el que dicho agente quelante es EDTA.

3. El procedimiento por lotes de la reivindicación 1 o 2, en el que dicha filtración es en una prensa filtrante de cámara.

4. El procedimiento por lotes de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los metales tóxicos están seleccionados entre el grupo que consiste en Pb, Zn, Cd, Fe, Mn, Mg, Ca.

30 5. El procedimiento por lotes de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha etapa de acidificación (f) incluye la adición de H₂SO₄.

6. El procedimiento por lotes de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento también elimina contaminantes orgánicos de dicho suelo contaminado.

35 7. El procedimiento por lotes de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación en volumen de fase sólida con respecto a líquida en la etapa de lavado (a) es de 1:0,2 a 1:30.

8. El procedimiento por lotes de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de agente quelante en la solución de lavado es igual o menor que 300 mmol por kg de suelo procesado secado al aire.

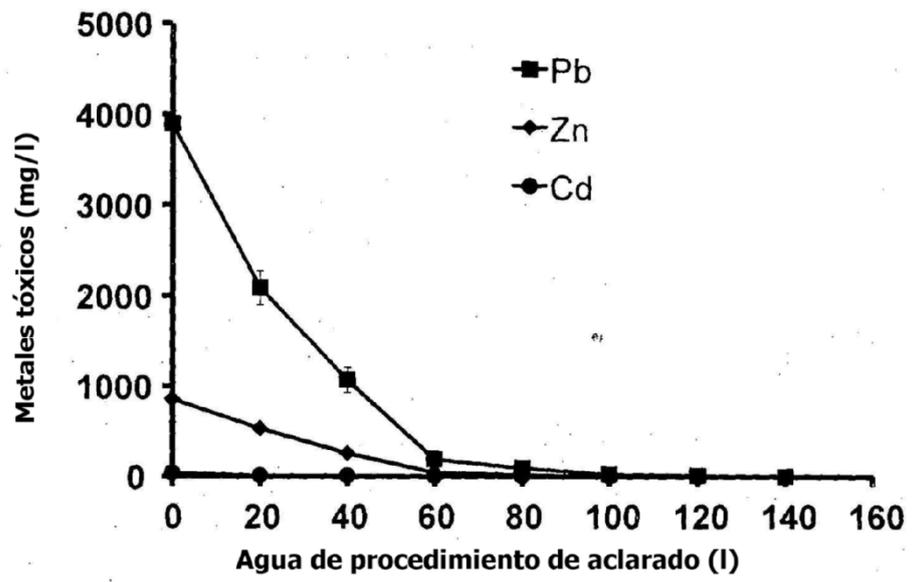


Figura 2

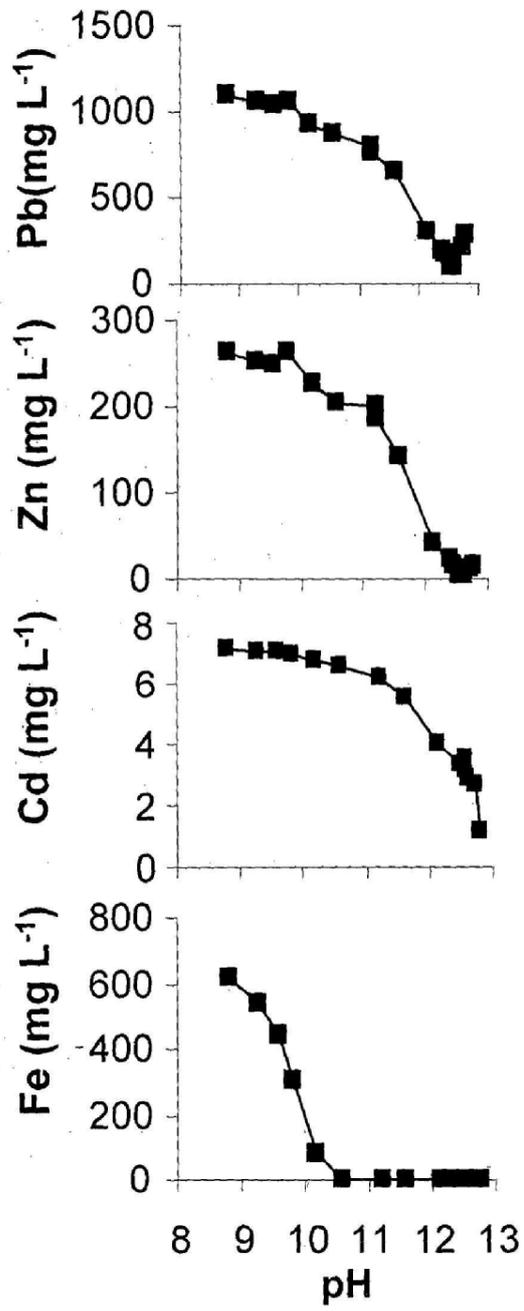


Figura 3

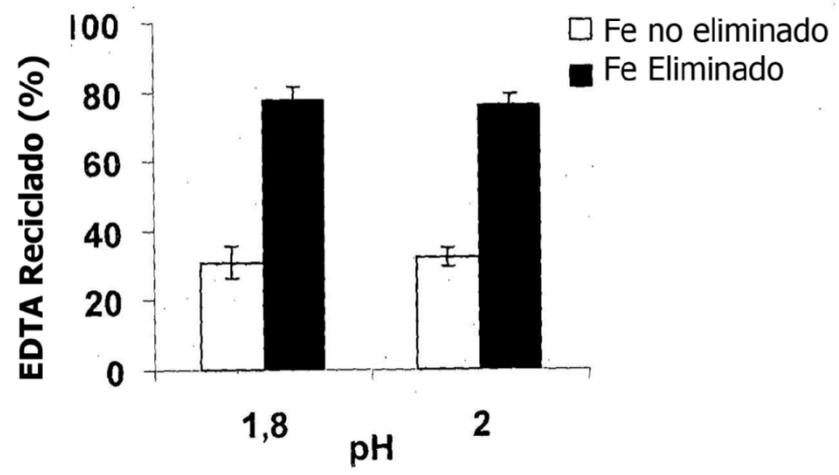


Figura 4

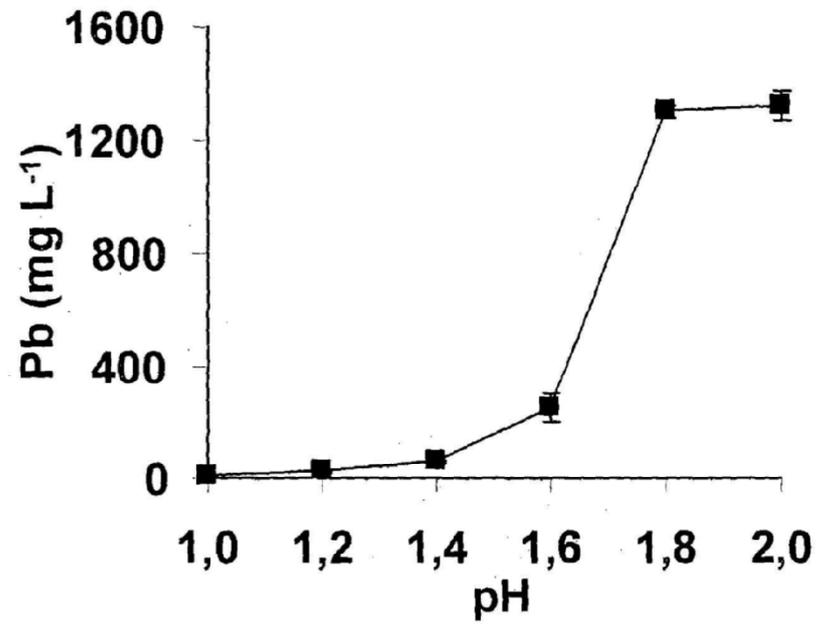


Figura 5

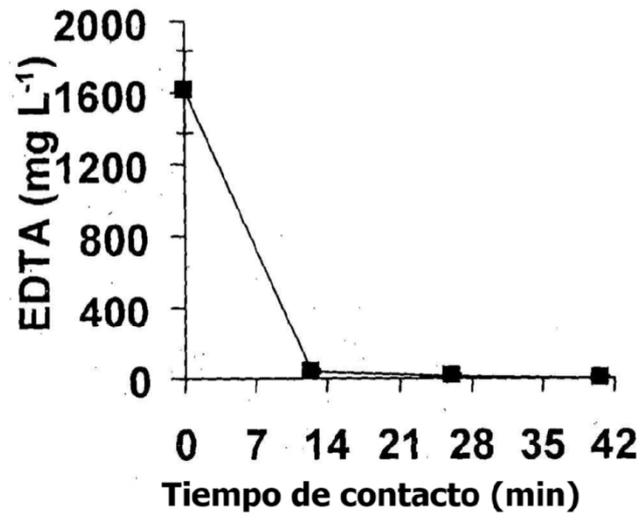


Figura 6

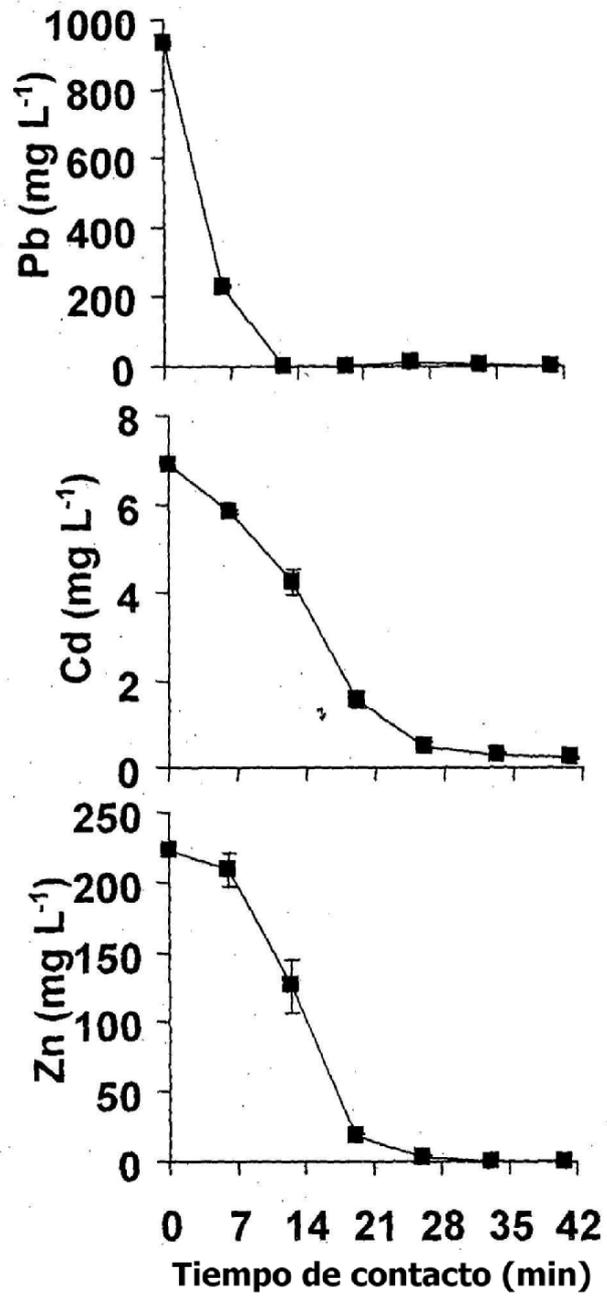


Figura 7

- Solución de lavado con EDTA nuevo
- Solución de lavado con EDTA reciclado

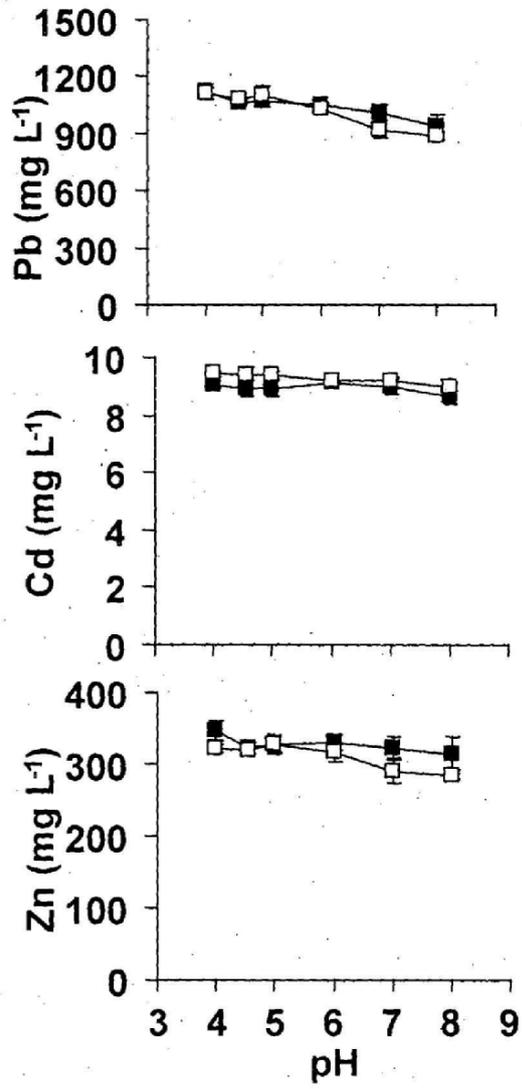


Figura 8

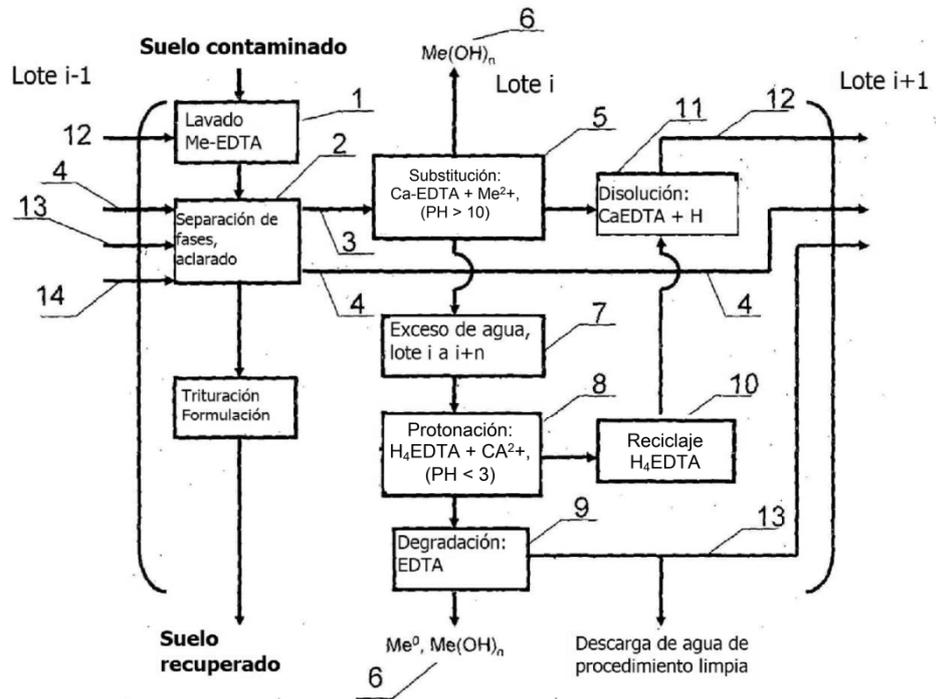


Figura 9