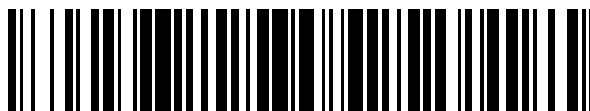


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 760 874**

51 Int. Cl.:

C02F 1/26	(2006.01) C02F 1/46	(2006.01)
C02F 1/469	(2006.01) C02F 103/16	(2006.01)
C22B 3/00	(2006.01) C02F 103/10	(2006.01)
B01D 11/00	(2006.01) C02F 101/20	(2006.01)
B09B 3/00	(2006.01) C02F 1/04	(2006.01)
B09C 1/02	(2006.01)	
B09B 5/00	(2006.01)	
C02F 11/00	(2006.01)	
C02F 1/52	(2006.01)	
C02F 1/42	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2015 PCT/EP2015/061139**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015 WO15177225**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2015 E 15723520 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3145873**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de sólidos y líquidos, así como de suelos y aguas contaminados**

30 Prioridad:
20.05.2014 DE 102014007294

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.05.2020

73 Titular/es:
**POMMERSHEIM, RAINER (100.0%)
Kupferbergterrasse 21
55116 Mainz, DE**

72 Inventor/es:
POMMERSHEIM, RAINER

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 760 874 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 el tratamiento de sólidos y líquidos, así como de suelos y aguas contaminados

- 5 La invención se refiere a un método para tratar sólidos y líquidos, así como suelos o arena contaminados con el objetivo de limpiarlos y recuperar metales o compuestos metálicos. Como materiales de partida, en particular el suelo contaminado o las aguas residuales se ponen en tela de juicio, pero también pueden ser residuos industriales sólidos o líquidos, materiales reciclados, etc. La invención describe un proceso técnico uniforme y se basa en las propiedades particulares de los llamados líquidos iónicos tales como, por ejemplo, su buena conductividad y su
- 10 comportamiento de solución especial hacia metales y otros sólidos. Los líquidos iónicos no se pierden en el proceso. Los metales recuperados y posiblemente otras sustancias son de alta pureza y calidad. Luego se pueden usar y procesar como materias primas obtenidas de modo convencional.
- 15 En tiempos de recursos cada vez más escasos, la recuperación de valiosas materias primas es cada vez más importante. Los metales juegan un papel importante aquí. De particular interés son los metales preciosos como el oro, el platino, el rodio, etc., que se pueden encontrar tanto en las aguas residuales de las minas, el suelo contaminado, como también en productos industriales como los catalizadores de vehículos o en procesos químicos.
- 20 La recuperación de metales de soluciones y aguas residuales de galvanoplastia juega un papel especial. Aquí se producen grandes cantidades de agua contaminada. Estas aguas residuales contienen una alta proporción de compuestos metálicos, por lo que una recuperación de los metales en cada caso es necesaria y tiene sentido económico.
- 25 En la actualidad, se conocen una serie de procesos industriales que se utilizan para la recuperación de dichos metales en escala industrial. Estos se dividen en varias áreas básicas: procesos electroquímicos, procesos que utilizan intercambiadores de iones y una combinación de estos dos procedimientos en un solo proceso. Tales procedimientos se describen en muchos lugares en la literatura especializada. También hay una serie de instalaciones comerciales que utilizan estos procedimientos. Pueden ir desde pequeños equipos de laboratorio hasta grandes plantas industriales.
- 30 Como representantes de estos se mencionan algunas referencias bibliográficas que tienen por objeto a tales procedimientos.
- 35 La patente DE 37 32177 A1 describe, por ejemplo, un procedimiento para la recuperación de metales a partir de residuos de metal-plástico utilizando soluciones consumidas en la industria de la ingeniería eléctrica. En el proceso descrito aquí, los desechos de metal y plástico se calientan en una primera etapa, en donde el metal se separa del plástico. Posteriormente, el metal se disuelve en soluciones de grabado o lavado y luego se convierte en un sulfato. Esto se realiza mediante tratamiento con intercambiadores de iones. La deposición selectiva de los metales de la solución se realiza electrolíticamente, y el intercambiador de iones se regenera para recuperar la solución de
- 40 grabado reutilizable.
- 45 La invención descrita en la publicación DE 602 01 404 T2 se refiere a la recuperación de coloides metálicos catalíticos a partir de composiciones fluidas que los contienen. De acuerdo con la invención, esto se logra concentrando los coloides metálicos como un precipitado en un filtro de metal poroso, luego eliminando y solubilizando el precipitado y recuperando los metales catalíticos.
- 50 En la solicitud de patente publicada DE 699 10 315 T2, se describe un método electrolítico para la recuperación de metales a partir de soluciones fotográficas. En este caso, se trata especialmente de la recuperación de plata. Esto se logra en una celda electrolítica mediante la aplicación de un voltaje eléctrico, en el que el metal se deposita en el cátodo.
- 55 La solicitud de patente publicada DE 694 15 325 T2 describe un método para la recuperación de, por ejemplo, hierro o aluminio de los lodos de depuración. Según la invención, el lodo se acidifica primero y luego se trata con un agente oxidante como, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno. Posteriormente, el lodo pretratado de esta manera se somete a una extracción de líquido-líquido y se recuperan los iones de hierro o de aluminio de la fase orgánica en un proceso químico.
- 60 También con peróxidos, especialmente el peróxido de hidrógeno funciona el procedimiento descrito en la solicitud de patente publicada DE 601 00 804 T2. Aquí los suelos o la arena contaminados con hidrocarburos se mezclan con la solución de peróxido. En este caso, se lavan los hidrocarburos líquidos. Se obtiene una mezcla de tres fases: una fase orgánica que consiste casi exclusivamente en los hidrocarburos líquidos, una fase acuosa y los sólidos purificados tales como, por ejemplo, arena. Mediante decantación luego se separarán.
- 65 En los últimos años, un nuevo grupo de sustancias, los llamados líquidos iónicos, se ha vuelto cada vez más importante. Por "líquidos iónicos" (en inglés, "ionic liquids"), se entiende líquidos que se componen exclusivamente de iones. En este caso, se trata de sales fundidas de compuestos orgánicos o mezclas eutécticas de sales orgánicas

e inorgánicas. En el documento DE 10 2011 080 230 A1, se describe un líquido iónico que tiene una estructura muy específica. A partir del documento WO 2014/058312 A1, se sabe llevar a cabo una extracción de metales de un agua con líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos en sí tienen una serie de excelentes propiedades: no son volátiles (presión de vapor insignificante, como las sales), son apenas combustibles y térmicamente estables (hasta más de 300°C dependiendo del líquido seleccionado). La mayoría de los líquidos iónicos no son tóxicos. Para aplicaciones industriales, sus propiedades especiales como disolventes y su muy buena conductividad eléctrica son de particular interés.

Tales compuestos también son adecuados para disolver ciertos metales tales como, por ejemplo, platino, oro o rodio. También se sabe por la literatura que, por ejemplo, al disolver metales preciosos como el platino o el rodio en un líquido iónico, puede usarse como catalizador líquido.

Como representante de ello, puede mencionarse un artículo de la revista especializada Angewandte Chemie 2012, 51, 1684-1688 (Wiley VCH), en el que se describe un método en el que se disuelve platino en un líquido iónico.

A partir de este estado de la técnica, el objetivo de la invención es describir un procedimiento holístico mediante el cual se puedan recuperar metales o compuestos metálicos valiosos tanto del suelo y agua contaminados, como de los residuos industriales y aguas residuales. Los sustratos iniciales (suelos, aguas residuales, etc.) se limpian y pueden devolverse a la naturaleza.

La idea central de la invención es disolver las sustancias que se desean recuperar, metales valiosos o compuestos metálicos de una solución o suspensión acuosa en un líquido iónico y luego separarlos del líquido iónico mediante un proceso electrolítico.

El objeto de la invención se define en las reivindicaciones 1-7.

Como líquidos iónicos se tienen en cuenta, en particular, compuestos del ion metilimidazolio (MIM), butilimidazolio (BMIM), etilmetilimidazolio (EMIM), etc., tales como, por ejemplo, haluros, sulfatos, triflatos, acetatos, etc. Sin embargo, también pueden usarse otros conductores de líquidos iónicos.

En la Figura 1, se muestra un proceso basado en las consideraciones inventivas. A continuación, se explicará brevemente mediante tres ejemplos.

Aunque el enfoque en los siguientes ejemplos reside en la recuperación de determinados metales valiosos tales como platino (Pt), oro (Au), plata (Ag), rodio (Rh), etc., se debe enfatizar que, de manera similar, el procedimiento de la presente invención también es útil para poder utilizar la eliminación de ciertos contaminantes como metales pesados o elementos radiactivos del material de entrada. En este caso, la recuperación de estas sustancias no está en primer plano, sino su eliminación del material de partida.

Ejemplo 1:

Agua contaminada:

El agua contaminada que se deriva, por ejemplo, de procesos químicos, o de minas u otras áreas, se trata previamente en una primera etapa y se libera de impurezas mecánicas gruesas (pretratamiento, separación). Esto se puede hacer con filtros gruesos o tamices, pero también en cuencas de sumideros, donde tiene lugar una separación por densidad. Las impurezas mecánicas gruesas se separan como residuos y se envían para su eliminación. También aquí, por ejemplo, se pueden depositar aceites, que forman una segunda fase. El líquido resultante es una solución de sales metálicas o una suspensión acuosa de sólidos que tiene un tamaño de partícula en el intervalo de unos pocos milímetros, pero preferiblemente algunos micrómetros, que se pasa gravimétricamente o por medio de la bomba P4 en la unidad de concentración KE1. Aquí, la parte principal del agua, por ejemplo, por calentamiento y evaporación y posterior condensación por enfriamiento en K1, se elimina de la suspensión.

El líquido acuoso así concentrado se mezcla en el recipiente de mezcla MK2 con un líquido iónico adecuado (mezcla). Esto es suministrado por la bomba P2 desde el recipiente de almacenamiento B2 al recipiente de mezcla MK2. En este caso, el metal presente en la suspensión y posiblemente adherido a las partículas sólidas pasa al líquido iónico y se disuelve en gran medida en él. El resultado es una emulsión líquida iónica/fase acuosa de la que se separa el líquido iónico en la unidad de separación 2. Como el líquido iónico no se mezcla con la fase acuosa, forma una segunda fase, por ejemplo, que se puede separar gravimétricamente. La fase acuosa, por ejemplo, se elimina calentando en KE2 y luego enfriando y condensando en K2 el agua. El residuo se envía como desecho para su eliminación.

El líquido iónico, que contiene el metal en forma disuelta, se pasa a través de una celda electrolítica. Al aplicar un voltaje eléctrico, el metal se disocia de la solución en uno de los electrodos, en donde el líquido iónico actúa como un

electrolito debido a su buena conductividad eléctrica. Se obtiene el metal en su forma más pura. En otra etapa, el líquido iónico se libera de cualquier impureza mecánica o química (limpieza) y se recicla a través de P3. Alternativamente, la deposición del metal del líquido iónico también puede ser química, por ejemplo, por precipitación seguida de filtración. Para ello, la celda electrolítica tendría que ser reemplazada por otros recipientes adecuados. También es concebible una combinación de ambas posibilidades.

Ejemplo 2:

Suelo o arena contaminados

Si en el caso del material por reprocesar, se trata de suelo o arena contaminados, primero se debe triturar (trituration) y liberar de cuerpos extraños mecánicos gruesos como piedras, plásticos, componentes de madera y piezas metálicas no deseadas (pretratamiento, separación). La entrada preparada de esta manera se mezcla luego en la cámara de mezcla MK1 con una mezcla acuosa especial que, además de agua, también contiene productos químicos de separación específicos, similares a lo que se ha descrito en la solicitud DE 601 00 804 T2 mencionada anteriormente. Este reactivo de separación se prepara a partir de un concentrado agregando agua en B1 por adelantado. Principalmente causa la separación de cualquier fase orgánica eventualmente existente que contenga aceite. Esto sucede en la unidad de separación 1, en la cual la suspensión o emulsión preparada en MK1 pasa a través de V2. En la unidad de separación 1, la mezcla se separa en una fase oleosa y una fase acuosa, y una fase sólida, el suelo limpio, que se devuelve a la naturaleza después del secado. La separación en las tres fases puede hacerse, por ejemplo, gravimétricamente.

La fase acuosa, que tiene una naturaleza similar a la descrita en el Ejemplo 1 y que también puede contener partículas sólidas finas, se alimenta a través de P1 o gradiente al recipiente KE1. Posteriormente, el procedimiento continúa como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3:

Residuos sólidos tales como, por ejemplo, catalizadores metálicos sobre materiales de soporte

Si se desea recuperar metales valiosos tales como, por ejemplo, catalizadores metálicos de materiales de soporte, estos soportes deben ser triturados (trituration) en una primera etapa. Lo mismo se aplica a la chatarra electrónica, como placas de circuitos o componentes, que también pueden contener metales valiosos como oro, platino, etc. El presente ejemplo supone que los soportes son estructuras similares a las utilizadas en los catalizadores de gases de escape de automóviles. En consecuencia, estos pueden consistir en un no metal como, por ejemplo, una cerámica, o superficies metálicas especiales con un recubrimiento no metálico.

En la siguiente etapa (pretratamiento, separación), la entrada se libera de cuerpos extraños grandes como en el Ejemplo 2. Posteriormente, el material triturado entra en la cámara de mezcla MK1. Si en el caso del portador se trata de una cerámica, se puede triturar aquí hasta que se formen tamaños de grano en el intervalo de milímetros o micrómetros. Mediante un reactivo de separación especial, que se alimenta desde B1, por ejemplo, en el caso de un soporte metálico recubierto no metálico, la porción no metálica se lava del metal. La mezcla que resulta en ambos casos se separa en la unidad de separación 1. Cualquier metal no catalítico eventualmente existente, aceites adherentes, grasas, etc. se eliminan de la fase acuosa.

La fase acuosa resultante es básicamente una solución o suspensión de partículas sólidas finas en agua, que tiene una naturaleza similar a la descrita en los Ejemplos 2 y 1. Se pasa a través de P1 a KE1. Posteriormente, el procedimiento continúa como en el Ejemplo 1 o 2.

En los tres ejemplos mencionados anteriormente, también es concebible que los metales no se eliminen del líquido iónico, sino que esta solución se use más. Si en el caso del metal disuelto se trata, por ejemplo, de un metal precioso como Pt, Pd, etc., que debería usarse como catalizador, se podría usar la solución completa como catalizador. El líquido iónico ya no se reciclaría en el proceso, sino que se vendería como un producto en su forma enriquecida en metal precioso.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para tratar residuos sólidos o agua contaminada o suelo o arena contaminados con el objetivo de limpiarlos y recuperar metales o compuestos metálicos,

caracterizado porque

comprende las siguientes etapas de procedimiento:

- pretratar el material de entrada liberando el material de entrada de impurezas mecánicas gruesas al tratar el agua contaminada o triturando y liberando el material de entrada de cuerpos extraños mecánicos gruesos al tratar los residuos sólidos o el suelo o arena contaminados;

- mezclar el material de entrada con un líquido de separación y separar la mezcla resultante en una fase oleosa, una fase acuosa y una fase sólida en el tratamiento de residuos sólidos o suelo o arena contaminados;

- concentrar la fase acuosa del material de entrada pretratado;

- mezclar la fase acuosa del material de entrada pretratado con un líquido iónico;

- disolver los metales o compuestos metálicos en el líquido iónico;

- separar el líquido iónico de la mezcla acuosa;

- depositar o eliminar los metales o compuestos metálicos del líquido iónico por medio de una celda electrolítica;

- limpiar el líquido iónico de cualquier contaminante mecánico y químico eventual;

- devolver el líquido iónico al circuito.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizado porque

los metales son metales nobles, en particular Pt, Au, Ag, Pd.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2,

caracterizado porque

el líquido iónico utilizado, que se utiliza para disolver o separar los metales o compuestos metálicos, es un compuesto del tipo A^+B^- , que como catión contiene un ion imidazolio, en particular metilimidazol o butilimidazol, y como anión, un halogenuro, en particular, tal como Cl^- o Br^- , o un radical de ácido acético, en particular un acetato, o un anión triflato del tipo $CF_3SO_3^-$ o es una mezcla de una pluralidad de líquidos iónicos.

4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3,

caracterizado porque

los metales o compuestos metálicos son metales pesados o elementos radiactivos.

5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4,

caracterizado porque

el líquido iónico que contiene el metal o el compuesto metálico puede usarse como tal, en particular como un catalizador o solución de galvanoplastia.

6. Instalación para llevar a cabo un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5,

caracterizado porque

presenta los siguientes componentes principales:

- una unidad de pretratamiento [pretratamiento, separación]

- unidad para concentrar la fase acuosa [KE1]
- depósito para el líquido iónico [B2]
- 5 - unidad de mezcla para la fase acuosa con el líquido iónico [MK2]
- una unidad de separación para separar el líquido iónico [unidad de separación 2]
- una celda electrolítica para separar un metal o un compuesto metálico del líquido iónico [celda electrolítica]
- 10 - una unidad para purificar el líquido iónico,
- en donde la instalación presenta además, en el tratamiento de residuos sólidos o suelo o arena contaminados:
- 15 - una unidad de trituración [trituración], y después del pretratamiento,
- un depósito de almacenamiento para un líquido separador [B1],
- una unidad de mezcla para un sólido [MK1],
- 20 - una unidad de separación para una mezcla de sólido-líquido de separación [unidad de separación 1],
- un secador para sólidos.
- 25 7. Instalación de acuerdo con la reivindicación 6,
- caracterizada porque
- la instalación comprende intercambiadores de calor [K1, 2 ...] y bombas [P1, 2 ...].
- 30

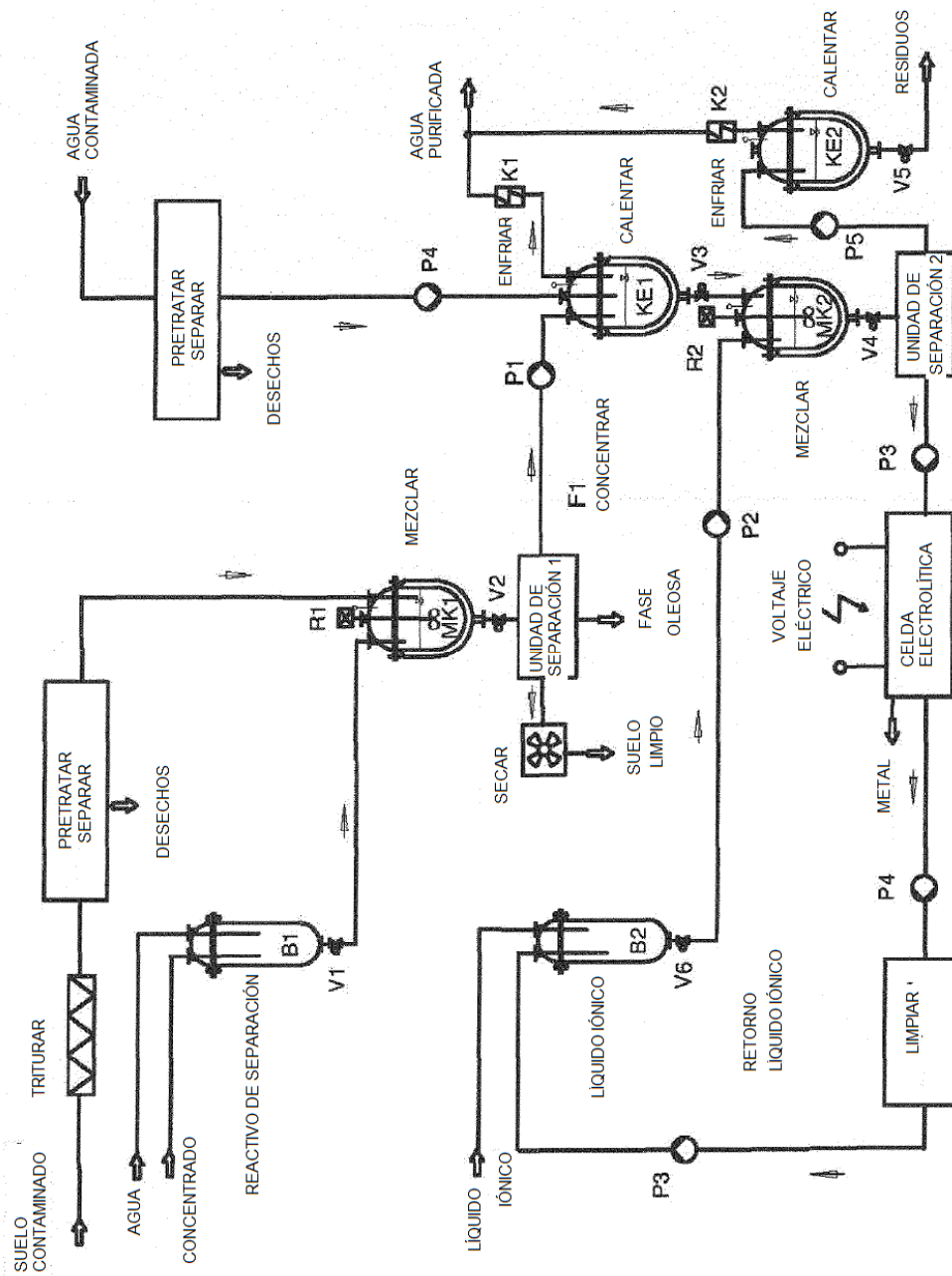


FIG. 1