



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 322 134**

51 Int. Cl.:  
**B09C 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02754837 .9**

96 Fecha de presentación : **04.07.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1404466**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2004**

54 Título: **Procedimiento para la recuperación de suelos contaminados por compuestos orgánicos.**

30 Prioridad: **06.07.2001 IT MI01A1439**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.06.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.06.2009**

73 Titular/es: **ECOTEC S.R.L.**  
**Largo della Gancia, 2**  
**96100 Siracusa, IT**  
**ENI S.p.A.**

72 Inventor/es: **Pappa, Rosario;**  
**Masetti, Felicia;**  
**D'Angeli, Edoardo y**  
**Imerito, Aldo**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 322 134 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 recuperación de suelos contaminados por compuestos orgánicos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de suelos contaminados por compuestos orgánicos.

10 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la eliminación de contaminantes orgánicos del suelo mediante la extracción con un disolvente lipófilo, en el que la mejora consiste en el hecho de que se trata el suelo purificado con agua para eliminar el disolvente residual.

15 El problema del suelo contaminado por contaminantes orgánicos tales como hidrocarburos, compuestos aromáticos polinucleares, productos organoclorados está pasando a ser cada vez más dramático en los países industrializados, no sólo en cuanto a intervenciones en la contaminación del suelo y las aguas subterráneas, sino también debido a la necesidad de recuperar zonas para una posible utilización industrial y civil. Otro problema, que es típico de la industria del petróleo, es el tratamiento de desechos de perforación antes de descargarse al mar.

20 Existen muchas fuentes de contaminación y diversas características del terreno sometido a contaminación. Estas circunstancias hacen necesario disponer de una amplia gama de posibles soluciones.

Las tecnologías adoptadas generalmente para el tratamiento del suelo son: lavado del suelo, biorrecuperación y solidificación/estabilización.

25 La expresión "lavado del suelo" se refiere a técnicas de lavado que utilizan agua, que contiene opcionalmente tensioactivos.

30 El lavado del suelo aprovecha la tendencia de los contaminantes a unirse, o bien química o bien físicamente, a partículas más finas del sedimento. Estas partículas pueden separarse del resto de la matriz por medio de una serie más o menos compleja de operaciones de separación basadas en diferencias en las dimensiones, densidad y propiedades de superficie. Con esta tecnología, se obtiene la separación de una fracción contaminada fina y una fracción descontaminada gruesa.

35 Las partículas más finas separadas de este modo sólo representan una pequeña fracción del volumen contaminado inicial, aunque contienen la mayor parte de los contaminantes.

El lavado del suelo es una tecnología emergente adoptada en numerosas situaciones para reducir la cantidad de material peligroso que ha de depositarse en vertederos y recuperar parte de los costes de tratamiento con la venta de una fracción más gruesa producida como material de construcción.

40 Sin embargo, este procedimiento adolece de inconvenientes sustanciales que se derivan de la necesidad de trabajar con grandes volúmenes de agente extractante y la dificultad para recuperar los aditivos utilizados.

45 Las técnicas de recuperación biológica se limitan a compuestos biodegradables y concentraciones no tóxicas y se ponen en peligro en gran medida por los tiempos prolongados necesarios para completar la recuperación.

Los procedimientos de solidificación/estabilización consisten en añadir un ligando hidráulico al sedimento, por ejemplo cemento Pórtland. De esta manera, los contaminantes se bloquean físicamente dentro de la matriz cementosa y ya no pueden migrar hacia el entorno circundante.

50 En algunos procedimientos, además del cemento, se añaden aditivos específicos, que pueden reaccionar con los contaminantes transformándolos en especies menos tóxicas o menos móviles.

55 Este tipo de tecnología presenta la desventaja de producir un aumento en el volumen del material tratado (sedimento + ligando) y, en cualquier caso, no garantiza la estabilidad del producto final con el tiempo.

Asimismo, se conocen en la técnica procedimientos de tratamiento basados en la extracción con un disolvente seleccionado, por ejemplo, de cloruro de metileno, hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> licuados o fluidos supercríticos.

60 Sin embargo, la aplicabilidad y eficacia de estos procedimientos están limitadas en gran medida por la presencia de elevados porcentajes de partículas finas y por el alto contenido en agua que caracteriza generalmente a algunos tipos de suelo.

65 Con el fin de superar estos inconvenientes, se han propuesto en la técnica procedimientos para la recuperación de suelos que presentan un alto contenido en agua, que se basan en la utilización de una mezcla extractante que consiste en un par disolvente-codisolvente en proporciones tales como para formar una única fase con el agua contenida en el terreno (patente US nº 5.585.002) o un único disolvente, preferentemente acetato de etilo (documento IT 1.298.543).

## ES 2 322 134 T3

En particular, según estos procedimientos, el suelo, tras la extracción con el disolvente orgánico y decantación, se somete a secado para eliminar el disolvente residual que está presente en una cantidad comprendida generalmente entre el 3 y entre el 10%.

5 Para este fin, se utiliza un equipo que, por motivos de seguridad asociados con la inflamabilidad del disolvente y para reducir las emisiones al entorno, debe inertizarse con nitrógeno y dotarse de sistemas de captura de polvo adecuados. Además, debido al bajo coeficiente de intercambio del terreno, este equipo requiere una superficie de intercambio térmico considerable, una carga alta y altas temperaturas que pueden producir alteraciones en las características pedológicas del terreno, poniendo en peligro la posibilidad de una nueva inserción en el espacio original.

10 La patente US nº 5.779.813 describe un procedimiento para la eliminación de contaminantes orgánicos del suelo que comprende las etapas (a) a (f) de la reivindicación 1 de la presente patente.

15 En la actualidad, se ha descubierto que tratando el suelo, tras la extracción con un disolvente y decantación, con una cantidad suficiente de agua para disolver el disolvente residual, es posible separar de la dispersión formada de este modo, una fase acuosa sobrenadante, que contiene el disolvente, y una fase sedimentada sólida en la que el disolvente residual se reduce hasta una concentración mínima que es tal como para permitir una nueva inserción en el entorno.

20 El disolvente contenido en la fase acuosa anterior puede recuperarse mediante una simple evaporación y con un menor consumo de energía, puesto que ya no es necesario calentar la masa completa de suelo.

De acuerdo con esto, un objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de contaminantes orgánicos de suelo que contiene agua en una cantidad comprendida entre el 10% y el límite de saturación del campo, que comprende las siguientes etapas:

- 25
- (a) mezclar el suelo con un disolvente lipófilo;
  - (b) eliminar por decantación o separación una fase líquida, que contiene los contaminantes y el disolvente, de una fase sólida que consiste en el suelo tratado;
  - 30 (c) recuperar el disolvente de la fase líquida obtenida en la etapa (b) por destilación y reciclar a la etapa (a);
  - (d) mezclar la fase sólida separada en la etapa (c) con agua en una razón que es tal como para disolver completamente el disolvente residual;
  - 35 (e) separar por decantación una fracción sólida, que consiste en el suelo lavado, y una fase acuosa saturada con disolvente;
  - (f) deshidratar la fracción sólida obtenida en la etapa (e); y
  - 40 (g) recuperar el disolvente de la fase acuosa por evaporación y recircular a la etapa (a).

Pueden utilizarse diversas clases de suelo en el procedimiento y con diferentes características pedológicas, tanto con un componente muy arenoso como uno limo-arcilloso. Es importante controlar que el contenido en agua presente en el terreno que va a recuperarse esté cerca de su capacidad de campo. En el caso de un terreno con un menor contenido en humedad, el material debe humedecerse antes del tratamiento.

50 Con el procedimiento descrito, normalmente se trata un suelo mixto medio o de tipo arcilloso, con un contenido del 10 al 50% (con respecto al peso seco) de partículas que presentan un tamaño de partícula inferior a  $63 \mu\text{m}$  y un contenido en agua comprendido entre el 10 y el 60% en peso.

En la etapa (a), la razón en peso de disolvente/suelo está comprendida entre 0,2 y 5,0, preferentemente entre 0,5 y 1. En un procedimiento que funciona en continuo, la razón con velocidad de flujo a contracorriente de disolvente/suelo está comprendida entre 0,2 y 0,5.

55 Esta etapa se lleva a cabo generalmente a temperatura ambiente, durante un periodo de tiempo comprendido entre 10 y 120 minutos.

60 Los disolventes utilizados en el procedimiento según la presente invención se seleccionan de modo que sean no tóxicos y volátiles, baratos y estén fácilmente disponibles.

Ejemplos de disolventes lipófilos adecuados para los fines de la presente invención son acetato de etilo y éter de petróleo. Entre los disolventes lipófilos, se prefiere el acetato de etilo para los fines de la invención.

65 Las etapas (a) a (e) del procedimiento según la presente invención pueden repetirse varias veces, si es necesario.

La extracción con un disolvente según la etapa (a) puede llevarse a cabo con un procedimiento discontinuo o continuo. En el primer caso, el equipo consiste en un sistema de mezclado industrial tal como una mezcladora de

## ES 2 322 134 T3

tambor giratorio, de paletas o de reja de arado, en la que se carga la cantidad de tierra que va a tratarse, junto con el disolvente, mezclando durante el periodo de tiempo necesario para obtener la extracción de los contaminantes.

5 En el caso de una ejecución continua del procedimiento, el equipo de extracción puede consistir en un sistema de husillos en el que se transportan el disolvente y la tierra en contracorriente. El último husillo separa la tierra de la mayor parte del disolvente.

10 La separación según la etapa (b) tiene lugar instantáneamente tras haberse detenido el mezclado debido al hecho de que la fracción fina que hay en el suelo se mantiene en una forma aglomerada a partir del agua y sólo pasa una mínima parte al disolvente de extracción.

De esta manera, se obtiene un suelo, purificado de contaminantes, que consiste tanto en la fracción gruesa como la fracción fina, que contiene del 3 al 10% de disolvente residual y una fracción líquida que contiene los contaminantes.

15 En la etapa (c) del procedimiento según la presente invención, la fase sólida se lava con agua para permitir la recuperación del disolvente de extracción residual, que presenta una solubilidad en agua del 8,7% (v/v); el disolvente así recuperado puede recircularse a la etapa (a) del procedimiento según la presente invención.

20 En el caso de un procedimiento discontinuo, el lavado con agua puede llevarse a cabo en el mismo equipo utilizado para la extracción en la etapa (a), alimentando agua al sistema tras separar el disolvente por decantación. Utilizando un procedimiento continuo, el lavado con agua puede efectuarse en una mezcladora adecuada o en un husillo adicional en el que se alimentan la tierra y el agua en contracorriente.

25 En ambos casos, no es necesario presurizar el aparato con gas inerte y no se forman polvos, ya que el material se dispersa en agua.

30 En la etapa (e) del procedimiento según la presente invención, tras la decantación se separa una fracción sólida, que consiste en el suelo lavado, y una fracción acuosa saturada con disolvente. La fracción sólida obtenida de este modo se somete a continuación a deshidratación, utilizando un equipo conocido en la técnica, tal como prensado con prensa de banda, centrifugación.

35 La recuperación del disolvente agotado (etapa d) puede efectuarse utilizando un evaporador de película delgada con paredes rascadas que funciona a presión atmosférica o con una ligera depresión, obteniéndose un residuo de caldera que contiene la fracción extraída del suelo y cantidades mínimas de agua y una corriente en la cabeza que consiste en el disolvente de extracción según la etapa (a).

40 Alternativamente, dicha recuperación puede efectuarse por destilación en presencia de agua, obteniéndose un residuo de caldera que consiste en agua y contaminantes, que puede separarse por decantación, y una corriente en la cabeza que consiste en el disolvente de extracción según la etapa (a).

El procedimiento según la presente invención permite que se eliminen los contaminantes de suelo con alto contenido en agua y partículas finas de manera sencilla y económica.

45 La figura 1 indica el diagrama de bloques del procedimiento según la presente invención.

Los siguientes ejemplos se proporcionan a título ilustrativo pero no limitativo del alcance de la invención en modo alguno.

### 50 Ejemplo 1

Una muestra de suelo extraída de un espacio contaminado por hidrocarburos presenta las siguientes características:

- 55 • pH en disolución acuosa = 7,02; en KCl 1 N = 7,34
- Contenido en humedad: 18,3%
- Conductividad: 1,14 mS/cm
- 60 • Concentración salina: 6,76 mEq/100 g
- Hidrocarburos totales (hidrocarburos totales de petróleo - TPH) 18.000 ppm (determinación mediante cromatografía de gases)
- 65 • Caracterización agronómica: grava 46,3%, arena 42,4%, arcilla 11,3%.

Se coloca un kilogramo de esta tierra en un cilindro giratorio junto con 1 kg de acetato de etilo y se mantiene con agitación, a temperatura ambiente, durante 30 minutos.

## ES 2 322 134 T3

Tras haberse dejado sedimentar la mezcla durante 5 minutos, se filtra la fase líquida sobre un filtro de teflón con poros de 0,45 micras, con el fin de determinar, por pesada, la fracción fina del suelo arrastrada por el disolvente, que asciende al 0,7% en peso de tierra.

5 Se recupera el acetato de etilo de la fracción líquida por destilación en un evaporador giratorio a 90°C.

Se recuperan 940 g de disolvente, que, con la adición de 60 g adicionales de acetato de etilo nuevo, se utilizan para un segundo ciclo de lavado de la tierra.

10 El disolvente recuperado tras este segundo ciclo asciende a 1 kg.

Se añade agua (1 kg), en el mismo tambor giratorio, a la tierra, que contiene 60 g de acetato de etilo residual, que es suficiente para disolver la cantidad de disolvente residual, sabiendo que la solubilidad del acetato de etilo en agua es igual al 8,7% (v/v).

15 Tras 10 minutos de agitación, se deja sedimentar la mezcla durante 30 minutos. Se separa la fase acuosa superior y se conserva. Se centrifuga la dispersión de tierra en agua que queda en el fondo a 3.000 x G, recuperándose una fracción sólida que consiste en tierra purificada en la que la concentración de hidrocarburos totales de petróleo (TPH) asciende a 180 ppm, dentro de los límites establecidos por las leyes en vigor.

20 Se calienta la fase acuosa obtenida a partir de la centrifugación, unida a la que se apartó tras la sedimentación, hasta 90°C en un evaporador giratorio, recuperándose el acetato de etilo disuelto.

### 25 Ejemplo 2

(Comparativo)

30 Se seca una muestra de 1 kg de suelo que presenta las características indicadas en el ejemplo 1 al aire durante 48 horas para reducir el contenido en humedad hasta el 3,2% y luego se trata tal como se describió en el ejemplo 1.

Se observa el arrastre en el disolvente de 65 g de la fracción fina de la muestra. Esta dispersión permanece estable durante varias horas, haciendo necesario efectuar una centrifugación para separar el sólido del líquido.

35 Se utiliza el disolvente recuperado por destilación para un segundo lavado del suelo. Tras la segunda centrifugación, se unen las dos fracciones finas del suelo a la fracción gruesa y se secan al aire durante 24 horas.

40 La concentración de TPH tras el segundo tratamiento asciende a 1.670 ppm, que es un valor superior al límite máximo de 750 ppm indicado por la Ley para la reutilización de espacios (Boletín Oficial de la región de la Toscana n° 36 del 16 de junio de 1993).

### Ejemplo 3

45 Se seca una muestra de suelo como en el ejemplo 2 y entonces se añade agua de modo que el contenido en humedad alcance el 18%.

Tras el tratamiento descrito en el ejemplo 1, se observa que el disolvente, obtenido mediante simple decantación, contiene menos del 0,7% de fracción fina.

50 Un análisis de los TPH indica una concentración residual de 183 ppm, un valor que confirma los resultados del ejemplo 1, tanto en cuanto a la recuperación del terreno como a la sencillez de las operaciones de recuperación del disolvente.

55 La recuperación del disolvente, sumando la cantidad obtenida por decantación tras el tratamiento de extracción de los contaminantes y la separación por destilación y por destilación del residuo en la fase acuosa del lavado del suelo, demostró ser prácticamente cuantitativa.

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la eliminación de contaminantes orgánicos de suelo **caracterizado** porque presenta un contenido en agua comprendido entre el 10% y el límite de saturación del campo, que comprende las siguientes etapas:
- 10 (a) mezclar el suelo con un disolvente lipófilo;
- (b) eliminar por decantación o separación una fase líquida, que contiene los contaminantes y el disolvente, de una fase sólida constituida por el suelo tratado;
- 15 (c) recuperar el disolvente de la fase líquida obtenida en la etapa (b) por destilación y recirculación a la etapa (a);
- (d) mezclar la fase sólida separada en la etapa (c) con agua en una razón que es tal como para disolver completamente el disolvente residual;
- 20 (e) separar por decantación una fracción sólida, constituida por el suelo lavado, y una fase acuosa saturada con disolvente;
- (f) deshidratar la fracción sólida obtenida en la etapa (e); y
- (g) recuperar el disolvente de la fase acuosa por evaporación y reciclar a la etapa (a).
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el disolvente lipófilo es acetato de etilo.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la razón en peso entre el disolvente lipófilo y el suelo está comprendida entre 0,2 y 5,0.
- 30 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la razón en peso entre el disolvente lipófilo y el suelo está comprendida entre 0,5 y 1.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (a) el mezclado de los componentes se lleva a cabo a temperatura ambiente, durante un periodo de tiempo comprendido entre 10 y 60 minutos.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la separación en la etapa (b) tiene lugar por decantación o eliminación del líquido.
- 40 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la recuperación del disolvente en la etapa (d) se lleva a cabo con un evaporador de película delgada con unas paredes de rascado que funciona a presión atmosférica o con una ligera depresión o por destilación en presencia de agua.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el disolvente recuperado en la etapa (d) se recicla a la etapa (a).
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las etapas (a) a (e) pueden repetirse varias veces.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los contaminantes orgánicos son hidrocarburos alifáticos y aromáticos, hidrocarburos aromáticos polinucleares, productos organoclorados alifáticos y aromáticos, pesticidas, dioxinas y dibenzofuranos.
- 50 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, que se lleva a cabo de manera discontinua o en continuo.

55

60

65

Fig.1

