

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 493 721**

51 Int. Cl.:

**B09B 3/00** (2006.01)

**C04B 18/02** (2006.01)

**E01C 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2010 E 10754905 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 2467218**

54 Título: **Método para tratamiento de un material granular carbonatable alcalino**

30 Prioridad:

**21.08.2009 BE 200900514**

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

**12.09.2014**

73 Titular/es:

**RECOVAL BELGIUM (100.0%)  
Rue du Dria, 46  
6240 Farciennes, BE**

72 Inventor/es:

**DESCAMPS, PHILIPPE;  
LECOMTE, ISABELLE;  
NGUYEN, EVELYNE y  
VAN MECHELEN, DIRK**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 493 721 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Método para tratamiento de un material granular carbonatable alcalino

La presente invención se refiere a un método de tratamiento de un material granular carbonatable que contiene aluminio metal y que tiene en particular un pH de como mínimo 10. En este método de tratamiento, al menos una porción del metal aluminio está oxidado por contacto con la humedad.

Con el fin de limitar el impacto, tanto económico como ambiental, de los materiales de desecho doméstico e industriales, se han hecho más y más intentos para desarrollar métodos de procesamiento de estos materiales, esto es, métodos para convertir estos materiales de desecho en materiales explotables económicamente. Una gran cantidad de materiales de desecho es alcalina y comprende sustancias carbonatables, tales como óxidos y/o hidróxidos de calcio y/o magnesio. Es sabido que la carbonación de estas sustancias, en particular hidróxido cálcico, posibilita la obtención de materiales que tienen buenas calidades mecánicas, así como una mejor retención de contaminantes, en particular metales pesados presentes en tal desecho y que plantean problemas significativos para su eliminación.

Se ha propuesto, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 2007/096671 A1, proceder con una carbonación acelerada del desecho en un tambor rotatorio con el fin de producir un granulado secundario que puede servir como material de construcción. Se ha propuesto un procedimiento similar para desechos procedentes de la extracción o procesamiento de materiales en la solicitud de patente internacional WO 2009/024826 A1. En los materiales obtenidos por estos procedimientos, la carbonación de caliza presente en el desecho forma una matriz cálcica que asegura la lixiviación de los metales pesados contenidos en el desecho, y una mayor resistencia mecánica.

El documento "MSWI ashes as mineral additions in concrete" por L. Bertolini, M. Carsana, D. Cassagoa, A. Quadrio Curzionb y M. Collepardi (XP002582422) publicado en Cement and Concrete en octubre de 2004, describe un procedimiento para tratar un material alcalino carbonatable de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

Sin embargo, algunos desechos tales como, por ejemplo, cenizas municipales de desecho del fondo de un incinerador, comprenden una proporción sustancial de aluminio metal. Las cenizas municipales de desecho del fondo de un incinerador consisten principalmente en material de tamaño grueso con combustible y material orgánico no quemado recogido en un colector de enfriamiento en la descarga de una cámara de combustión de un incinerador. Están compuestas de fases sólidas formadas a alta temperatura, de las que algunas se mantienen en estado metaestable después del rápido enfriamiento de los materiales que salen de la cámara de combustión. Para reprocesar la ceniza del fondo, generalmente ésta se somete a una separación del aluminio metal por corrientes eddy, a lo que sigue un envejecimiento natural (temperación natural) durante varios meses. Durante este envejecimiento tiene lugar una serie compleja de diversos fenómenos químicos interconectados. Entre estos fenómenos figuran hidrólisis, hidratación, disolución/precipitación, carbonación, formación de soluciones sólidas y oxidación/reducción. El envejecimiento de la ceniza del fondo es especialmente necesario para reducir los problemas de hinchamiento que se pueden presentar cuando se usa la ceniza del fondo en construcción, en especial como fundamento de carreteras (hormigón de base) o incluso como un granulado en hormigón. La ceniza del fondo comprende aluminio, del que una parte significativa está en forma elemental, esto es, en forma de aluminio metal. A causa del alto pH de la ceniza del fondo y el potencial redox relativamente bajo del aluminio, el aluminio metal se oxida y reacciona con iones hidroxilo durante el proceso de envejecimiento formando aluminatos que posteriormente precipitan como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  expansivo. Consecuentemente, la formación de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en la ceniza del fondo durante el envejecimiento es importante y evita problemas de hinchamiento cuando la ceniza del fondo se usa como agregado. Esto se debe a que, cuando el aluminio no ha sido corroído previamente, o incluso mejor, pasivado con un revestimiento que lo recubre, su posterior hidroxilación producirá hinchamiento. Además, cuando se usa como agregado en hormigón, la reacción de oxidación del aluminio metal como resultado del alto pH de hormigón fresco y especialmente fraguado producirá hidrógeno gas produciendo burbujas de gas en el hormigón reduciendo así su resistencia. Como se ha descrito en "Aggregate cement reactions in MWI-bottom ash-based concrete- a petrographical assesment", B.Laenen, R. Dreesen y D. Van Rossem, International Conference on Sustainable Construction; 20020909; Dundee (GB), la reacción de hinchamiento causada por partículas de aluminio en la ceniza de fondo usada en el hormigón puede así ser reducida por envejecimiento natural previo. La principal desventaja del envejecimiento de la resina de fondo es, sin embargo, que exige mucho tiempo y requiere una gran cantidad de espacio de almacenamiento.

Durante el envejecimiento natural de la ceniza del fondo, se hincha de manera que se pueden evitar problemas de hinchamiento posteriores. Este hinchamiento está causado por la formación de un gel de hidróxido de aluminio. El origen de este aluminio puede ser doble. Puede resultar de:

- aluminio metal (residual) (envase) que se disuelve en el lixiviado alcalino (pH = 11 a 12), produciéndose hidrógeno gas, antes de precipitar, en forma de hidróxido, durante la acidificación relativa del medio (pH = 9 a 10) después de carbonatación de portlandita [Ca(OH)<sub>2</sub>];

5 - la descomposición de etringita, un sulfoaluminato de calcio hidratado de fórmula química [Ca<sub>6</sub>(O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·26H<sub>2</sub>O que se produce en medio alcalino como resultado de la presencia de iones sulfato y aluminio que están presentes en la forma residual en las cenizas de fondo MWI.

La carbonación progresiva de la portlandita [Ca(OH)<sub>2</sub>] en la ceniza del fondo causa una caída del pH y una precipitación de calcita de acuerdo con la reacción siguiente:



10 Aunque la ceniza de arcilla de fondo inicialmente es altamente alcalina (pH = 11 a 12), su carbonación, en particular la carbonación de la portlandita, rebajará por ello el pH. La acidificación después de la carbonación progresiva de la portlandita causará una precipitación del aluminio disuelto formando un gel de hidróxido de aluminio [Al(OH)<sub>3</sub>] que causa un hinchamiento del material.

15 Al mismo tiempo, la precipitación de calcita crea una demanda de iones Ca<sup>2+</sup> desplazando el balance químico en una dirección que, junto con la caída del pH, contribuirá también a la desestabilización de la etringita:



20 Esta desestabilización de la etringita causará por tanto la formación de yeso y la liberación adicional de iones Al<sup>3+</sup> que una vez más puede conducir a la formación de hidróxido de aluminio de un carácter de hinchamiento.

25 Estas reacciones químicas ilustran claramente que las fases de hinchamiento, sea el caso de la etringita o el hidróxido de aluminio, dependen de la presencia de aluminio en el material de partida. Además, estas fases contribuyen al carácter cambiante de la ceniza del fondo a nivel mineralógico y por ello se pueden presentar cuestiones en cuanto a su estabilidad a largo plazo. Así, a modo de ejemplo, la etringita, que tiene una cierta capacidad de atrapar plomo, causará la removilización de este elemento cuando se descompone (lo que ocurre después de la reducción en el pH asociado con la carbonación de la portlandita).

Por esta razón, el objetivo del envejecimiento natural de las cenizas de fondo no sólo es una carbonación progresiva de la portlandita, sino también, y en particular, una estabilización mineralógica y dimensional de la ceniza del fondo.

30 También se ha propuesto tratar materiales de desecho alcalinos tales como ceniza de fondo MWI por carbonación acelerada, por ejemplo en los artículos "Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSW) bottom ash", Eva Redndek, Gaëlle Ducom y Patrick Germain, *Journal of Hazardous Materials*, B128 (2006) 73-79 (doi 10.1016/j.hazmat.2005.07.033), "Accelerated Carbonatation for treatment of MSWI bottom ash", S. Aickx, T. Van Ergen y C. Vandecasteele, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, nº.1, septiembre 2006, págs. 235-243 (doi 10.1016/j.hazmat.2006.01.059), "Artificial carbonation for controlling the mobility of critical elements in bottom ash", Jelena Todorovic, Malin Svensson, Inga Herrmann y Holger Ecke, *Journal of Materials Cycles and Waste Management*, vol. 8, nº.2, sept. 2006, págs. 145-153 (9) doi 10.1007/s10163-006-0153-x), "Bottom Ash from Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) in Road Construction!", Holger Ecke, Katarina Kylefors, Christian Maurice y Anders Lagerkvist, *International Conference on Beneficial Use of Recycled Materials in Transportation Applications*, nov. 2001, "Evaluation of pretreatment methods for landfill disposal of residues from municipal solid waste incineration", Kim Sang-Yui, Toshihiko Matsuto y Nobutoshi Tanaka, *Waste Management and Research*, 21(5), 2003, 416-423, "The Leaching Behaviour of Heavy Metals, in MSWI Bottom Ash by Carbonation Reaction with Different Water Content", Um Nam-il, You Kwang-Suk, Han Gi-Chun, Lee Im Chang, Cho Kye-Hong, Ahn Ji-Whan y Cho Hee-Chan, *The Minerals and Materials Society*, y "Production of lightweight aggregate from industrial waste and carbon dioxide", Peter J. Gunning, Colin D. Hills y Paula J. Carey, *Waste Management*, publicación electrónica de 3 de Julio de 2009. Sin embargo, los presentes inventores han descubierto que la carbonación acelerada de desecho que contiene todavía proporciones sustanciales de aluminio con vista a la producción de un material que cumpla con los estándares requeridos en la construcción se enfrenta a numerosos obstáculos, en particular en cuanto a la estabilidad a largo plazo del material carbonatado.

50 Esto se debe a que generalmente estos materiales presentan fenómenos de hinchamiento que, para su aplicación buscada, revelan ser perjudiciales en particular a nivel mecánico, lo que además ha conducido a la fijación, en la especificación RW 99 de la Región de Wallon con respecto al uso de ceniza de fondo en tecnología de carreteras,

un valor umbral que no puede ser excedido (2% después de 28 días de envejecimiento acelerado a una temperatura de aproximadamente 50°C de acuerdo con el método de ensayo CME-RW99-01.12.C).

Un inconveniente de la carbonación acelerada es, por tanto, que a diferencia del envejecimiento natural prolongado, una carbonación acelerada no da por resultado la misma estabilización dimensional y mineralógica y no está en posición de resolver problemas de hinchamiento de materiales carbonatados, en particular con ceniza de fondo carbonatada.

Cuando cenizas de fondo, sean carbonatadas o no, se usan como agregado en hormigón, el aluminio metal presente en ellas reacciona con el agua alcalina contenida en el hormigón fresco y espacialmente de fraguado produciendo hidrógeno gas. El problema de esta producción de hidrógeno gas es descrito en la publicación "MSWI ashes as minerals additions in concrete", L. Bertolini, M. Carsanaa, D. Cassagoga, A. Quadrio Curziob y M. Colleparidia, Cementa and Concrete Research, vol. 34, nº.10, octubre 2004, págs.. 1899-1906. Los autores han encontrado que se puede evitar la producción de hidrógeno por trituración en húmedo de las cenizas de fondo a un tamaño de partícula de aproximadamente 3 µm y dejando en reposo la suspensión (que tiene una relación sólido/líquido de 1:1) durante unos pocos días. De esta manera, el aluminio metal se oxidó en cuantía tal por el agua de la suspensión alcalina que no se observó expansión en el hormigón en el que el 30% del cemento fue reemplazado por la ceniza de fondo MSWI triturada en húmedo. Como resultado del alto pH de la suspensión que alcanzó el valor de aproximadamente 11,5, se promovió la corrosión del aluminio, produciéndose burbujas de hidrógeno en la suspensión en vez de en el hormigón. Este efecto no se observó en ceniza de fondo triturada en seco, cuyo uso como sustitutivo de cemento condujo a una considerable reducción de la resistencia del hormigón como resultado de la producción de burbujas de hidrógeno en el hormigón. En este artículo se describen ensayos de corrosión de aluminio que demuestran que a pH 11,5 una placa de aluminio metal se corroe a una velocidad de aproximadamente 1 mg/m<sup>2</sup>/día mientras que a un pH de aproximadamente 12,5 se corroe a una velocidad aproximadamente 100 veces mayor, y que a un pH de 13-13,5 a una velocidad que era incluso aproximadamente 1000 veces mayor. A pesar del hecho de que las cenizas de fondo se molieron muy finamente (tamaño de partícula de aproximadamente 3 µm) de manera que el aluminio metal tenía disponible una gran superficie, las cenizas de fondo requirieron desde un par de días a un par de meses de reposo para finalizar el desprendimiento de gas. Los investigadores requirieron por ello investigar algunos factores que puedan influir sobre el tiempo para finalizar la reacción de desprendimiento de hidrógeno, tales como la finura de las partículas de ceniza de fondo MSWI, la temperatura, las condiciones de agitación y un pH más alto.

El uso de un pH más alto para reducir el contenido de aluminio metal de la ceniza de fondo se ha descrito ya en el artículo "Use of municipal solid ash incinerator botton ash as aggregate in concrete", por K. Rübner, F. Haamkens y O. Linde, publicado en el sitio de red [www.bam.de](http://www.bam.de). Los contenidos iniciales de aluminio metal de agregados groseros de ceniza de fondo MSWI de 1,22% en peso (fracción 2/8 mm), 1,59 % en peso (fracción 8/16 mm) y 1,06% en peso (fracción 16/32 mm) se pudieron reducir con un tratamiento de lejía con una solución de NaOH a menos de 0,4% en peso, evitando así la degradación al hormigón producido con estos agregados. Un inconveniente de estos procedimientos es que se requiere una cantidad relativamente grande de NaOH para aumentar el pH con el fin de aumentar la velocidad de corrosión del aluminio metal, pero que incluso a tal alto valor de pH es necesario un tiempo bastante alto para oxidar una parte principal del aluminio dado el gran tamaño de partícula (y por ello la superficie relativamente pequeña). Además, a este alto valor del pH, la etringita permanece en la ceniza de fondo y todavía puede causar por ello fenómenos de hinchamiento cuando cae el pH de las cenizas de fondo, lo que será especialmente el caso cuando las cenizas del fondo se usan como agregados de construcción en capas que no están unidas por cemento de manera que el pH puede caer más rápidamente. Otro inconveniente más es que bajo las condiciones muy alcalinas del material granular alcalino, la premasa de vidrio obtenida en él (en particular en cenizas de fondo) promoverá la reacción de silicato alcalino asociada con la formación de un gel de sílice expansivo.

La Figura 1 muestra un gráfico de titulación obtenido por titulación de una suspensión compuesta por 100 g de cenizas de fondo trituradas mezcladas con 100 ml de agua destilada con una solución de hidróxido sódico 1M (pH 14). Se puede ver que el pH de la suspensión es considerablemente más bajo que el pH que se puede calcular sobre la base de la dilución de la solución de NaOH 1M en agua destilada (la dilución de 100 ml de solución de NaOH 1M en 100 ml de agua destilada daría por resultado, por ejemplo, una concentración de 0,5M, o un pH de aproximadamente 13,7 en vez del observado pH de aproximadamente 12,8), de manera que es necesaria una cantidad bastante grande de NaOH para aumentar el pH de las cenizas de fondo en una cuantía tal que se logre una velocidad alta de oxidación del aluminio. De hecho, los resultados de ensayos indicados en la Figura 1 muestran que la ceniza del fondo contiene sustancias que son ácidas respecto al hidróxido a los altos valores del pH que proporcionan un efecto "tampón" de manera que la reacción de estas sustancias con hidróxido requiere hidróxido sódico extra. La Figura 2 es mismo gráfico de titulación de la Figura 1, pero la titulación se ha hecho con NaOH 10M (aproximadamente 400 g de NaOH) en vez de con NaOH 1M. Con una concentración de NaOH tantas veces más alta, se puede alcanzar un pH más alto, pero resulta nuevamente que el incremento del pH es menor que el aumento teórico calculado sobre la base del efecto de dilución (la dilución de 10 ml de la solución de NaOH

10M a 100 ml de agua obteniéndose una concentración de hidróxido de aproximadamente 0,9M, daría por resultado un pH de aproximadamente 14 en vez del valor medido de 13,3). Del artículo de Bertolini y otros puede estimarse que a un valor del pH de aproximadamente 13,3, las velocidades de oxidación del aluminio (expresadas en mg/m<sup>2</sup>/día) serían aproximadamente 1000 mayores que a un valor del pH de aproximadamente 11,5. Sin embargo, en agregados con partículas que son como mínimo 1000 veces mayores que las partículas finamente divididas descritas por Bertolini (tamaño medio de partícula de aproximadamente 3 µm), las partículas/inclusiones de aluminio metal serán también mucho mayores y proporcionarán por ello una superficie considerablemente más pequeña, de manera que el tiempo requerido para corroer el aluminio será del mismo orden de magnitud, más en particular, en el orden de magnitud de días o incluso meses. De hecho, suponiendo una forma cilíndrica de las partículas/inclusiones de aluminio, cuando estas partículas/inclusiones son 1000 veces mayores, su superficie y, por ello, su velocidad de oxidación será 1000 veces menor.

El método descrito en la presente memoria se dirige a los problemas descritos antes procediendo no sólo con la etapa de oxidación en la que se oxida el aluminio metal, sino también con una etapa de carbonación en la que el material alcalino granular carbonatable es carbonatado al menos parcialmente por medio de óxido de carbono, acelerándose la etapa de oxidación proporcionando al menos un agente oxidante que tiene un potencial rédox más alto que el agua contenida en la humedad que está en contacto con el aluminio metal en esta humedad.

Por "humedad" ha de entenderse el líquido contenido en los poros del material granular y/o adherido al material granular, cuando el material granular se combina con más líquido que el líquido contenido en él o adherido a él, también el líquido en que está embebido el material granular (en particular como suspensión o dispersión).

Debido al hecho de que el agente oxidante tiene un potencial rédox más alto que el agua contenida en la humedad que está en contacto con el aluminio metal (en las condiciones de oxidación reales), humedad que será alcalina debido a la naturaleza alcalina del material granular, no se liberará hidrógeno por reacción del agua (reducción) con aluminio metal de acuerdo con la reacción de reducción siguiente:



En vez de ello, cuando se usa por ejemplo una sal permanganato como agente oxidante, tendrá lugar la siguiente reacción:



Una ventaja importante del uso de un agente oxidante es que el pH de la humedad contenida en el material granular no se ha de elevar con el fin de aumentar la velocidad de oxidación. En comparación con la cantidad de NaOH, son necesarios por ello menos moles de agente oxidante. Además, puesto que la etringita se forma en condiciones alcalinas, no se formara etringita o se formará en una cantidad menor en el material carbonatable durante la etapa de oxidación. La etapa de carbonación tiene por finalidad además rebajar el pH del material granular de manera que se evite la formación de etringita o que se desestabilice la etringita contenida en el material granular. Puesto que en condiciones de temperatura y presión normales sólo se pueden formar durante la etapa de carbonación pocos porcentajes de carbonato cálcico, no es posible o al menos es mucho más difícil conseguir el valor bajo de pH requerido por la etapa de carbonación después de elevar el pH a los valores altos requeridos para oxidar el aluminio con desprendimiento de hidrógeno gas. Se podría rebajar el pH mediante un ácido, lo que elevaría los costes y la formación de sales que pueden tener efectos perjudiciales en los materiales carbonatados. A diferencia con el uso de NaOH, la adición de un agente oxidante da usualmente por resultado una bajada del pH, lo que requiere menos carbonación para evitar la formación de etringita o para desestabilizar cualquier etringita presente en el material granular.

Dependiendo del pH, la oxidación acelerada del aluminio metal transforma al menos parte del aluminio metal en óxido de aluminio y/o crea capas de óxido y/o hidróxido de aluminio en torno a partículas de aluminio metal. No sólo llegan a ser sustancialmente inertes estas capas, sino que también protegen los núcleos de las partículas que permanecen en estado metálico, limitando la liberación de iones Al<sup>3+</sup>, y por tanto la posterior formación de hidróxido de aluminio.

En una realización preferente del método de acuerdo con la invención, se carbonata material granular alcalino carbonatable hasta que tiene un pH menor que 10, preferiblemente menor que 9,5 y, más preferiblemente, menor que 9.

A pH inferior a 10, no se forma etringita y no es estable, por lo que el material carbonatado no contiene etringita. Como se ha explicado aquí antes, cuando el material granular contiene etringita, usualmente es una fase neoformada en un medio alcalino en presencia de iones sulfato y aluminio; esta etringita liberará iones aluminio cuando el pH del material granular caiga a por debajo de 10, iones aluminio que posteriormente pueden formar un gel de hidróxido de aluminio causando un hinchamiento indeseable del material.

La oxidación acelerada puede realizarse antes, después y/o simultáneamente con la carbonación acelerada.

5 Preferiblemente, sin embargo, la oxidación acelerada se realiza después (o durante) la carbonación acelerada de manera que el pH del material granular se haya rebajado ya y de que consecuentemente la pasivación del aluminio metal puede ser más eficaz a causa de la bajada del pH obtenido durante la carbonación. Esto es porque, a un pH inferior a 8,5-9, el aluminio metal se pasiva más bien que se oxida, mientras que por encima de este valor del pH se corroerá sin formar un revestimiento de pasivación. De hecho, bajo estas condiciones más alcalinas, el óxido de aluminio estará en forma de iones  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  más soluble en agua, mientras que a valores del pH más bajos, el aluminio metal se oxida inmediatamente en la forma  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sustancialmente insoluble en agua formando una capa de pasivación. Consecuentemente, en condiciones más alcalinas (esto es, oxidación antes de carbonación), habrá por tanto tendencia a la promoción de un ataque más profundo en los granos, consecuentemente con una oxidación más completa del metal aluminio. Cuando se promueve la pasivación del aluminio, esto es, cuando se baja el pH del material granular a un valor del pH inferior a 9 al menos parcialmente antes de la etapa de oxidación, se requerirá así considerablemente menos agente oxidante puesto que la capa de pasivación producida sólo tiene un espesor muy pequeño.

15 Ventajosamente, el mencionado agente de oxidación se selecciona entre el grupo que comprende hipocloritos, peróxidos, permanganatos, percloratos y perboratos, así como combinaciones de los mismos, con el fin de acelerar la velocidad de oxidación por envejecimiento natural.

20 Aún más ventajosamente, los mencionados agentes oxidantes se pueden disolver en un medio acuoso que se aplica al material granular alcalino. Este medio acuoso, aplicado al material granular puede asistir así en la obtención de un contenido de humedad óptimo para la posterior carbonación acelerada. Preferiblemente, el medio acuoso se proyecta sobre el material granular. En la técnica anterior, cuando se usa NaOH para oxidar el aluminio metal, no es posible un procedimiento de proyección así dada la concentración demasiado alta de NaOH requerida para aumentar el pH (líquido demasiado viscoso y agresivo).

25 Ventajosamente, el contenido de humedad del material granular es inferior a 90% en peso seco, preferiblemente inferior a 70% de peso seco y, más preferiblemente, inferior a 50% en seco durante la oxidación acelerada. Estos bajos contenidos de humedad aceleran la etapa de carbonación y se pueden obtener fácilmente en el procedimiento de acuerdo con la invención puesto que sólo es necesario aplicar (disolver) una pequeña cantidad del agente oxidante al material granular (en particular proyectar).

30 Ventajosamente, la carbonación mencionada se puede realizar en un tambor rotatorio. Tal tambor rotatorio favorece la difusión del agente en el material carbonatable. De esta manera, el material granular puede contener más agua e incluso se puede en particular saturar de humedad.

35 Ventajosamente, la mencionada carbonación se puede realizar con dióxido de carbono y, más en particular, en atmósfera enriquecida con dióxido de carbono gaseoso. Tal atmósfera podría contener por ejemplo gases de combustión o gases resultantes de procesos industriales que producen dióxido de carbono. Por tanto, este procedimiento podría servir para reducir sensiblemente las emisiones de gas de una casa ecológica y proporciona un método barato para rebajar en pH del material granular a la vista de la desestabilización de etringita y/o de prevenir su formación (por rebajar el pH del material fresco, en particular la ceniza de fondo fresca, antes de que se forme etringita secundaria en las condiciones alcalinas del material fresco).

40 Ventajosamente, la carbonación se acelera por tratamiento del material alcalino granular carbonatable con un medio que contiene más de 1% en peso, preferiblemente más de 5% en peso y, más preferiblemente, más de 10% en peso de dióxido de carbono, medio que preferiblemente es un gas.

45 Ventajosamente, el mencionado material carbonatable podría contener al menos un material de desecho que sería así reprocesado como materia prima encapsulando cualesquier contaminantes, tales como metales pesados, contenidos en él. El material de desecho podría ser en carbonatable en si, pero también podría ser añadido a él un aglutinante carbonatable, tal como cemento.

50 Incluso más ventajosamente, el mencionado material de desecho podría contener al menos ceniza de fondo, por ejemplo, ceniza de fondo de incinerador municipal. Tal ceniza de fondo normalmente contiene ambos componentes carbonatables, incluida en particular portlandita, y aluminio metal, así como metales pesados. El método aquí descrito posibilitaría por ello obtener un material que se podría usar en construcción y que es estable (aun cuando el pH se baja a un valor del pH inferior a 10) en el que se inmovilizarían los metales pesados.

Ventajosamente, el método de procesamiento podría comprender también una etapa previa de separación de parte del aluminio metal por corrientes eddy. De esta manera, en esta etapa previa se podría reducir el contenido de aluminio metal y por tanto también las fases de hinchamiento asociadas. Además, el método permitiría así la recuperación económica de parte del aluminio metal, un material con alto valor comercial y la producción de lo que

requiere aportaciones significativas de energía y que es fuente significativa de emisiones de gas de casas ecológicas.

5 Ventajosamente, el material granular carbonatable contiene todavía al comienzo de la oxidación al menos 0,1% en seco, en particular al menos 0,3% en peso seco y, más en particular, al menos 0,5% en peso seco de aluminio metal.

Ventajosamente, al inicio de la mencionada carbonación acelerada, el material carbonatable podría tener un contenido de humedad de entre 10 y 15% en peso. En este intervalo, y en particular en torno al 12%, se facilita la carbonación de los materiales carbonatables por la difusión de dióxido de carbono en el agua.

Ventajosamente, el mencionado material carbonatable podría también estar en estado granular.

10 Este estado granular facilita la manipulación física de este material y su procesamiento químico por oxidación acelerada y carbonación.

Más ventajosamente, el material granular carbonatable puede contener partículas con un tamaño de grano mayor que 1 mm, preferiblemente mayor que 2 mm y, aún más preferiblemente, mayor que 4 mm, y éste al menos durante la etapa de carbonación y oxidación.

15 Alternativamente, el método de procesamiento podría comprender también una etapa de peletización en la que se podrían aglomerar granos del mencionado material carbonatable para obtener un material granular más grueso. De esta manera, es posible ajustar la granulometría del material resultante del procesamiento del material granular con una granulometría muy fina para posterior aplicación como agregado.

20 Preferiblemente, la mencionada etapa de peletización podría ser anterior a la carbonación acelerada. De esta manera, los granos aglomerados en la etapa de peletización podría unirse entre sí por los carbonatos formados durante la carbonación acelerada. Sin embargo, la peletización podría también ser simultánea con la carbonación de manera que los granos aglomerados se unieran por capas de carbonato sucesivas.

25 La presente memoria concierne también a un método que comprende la etapa adicional de usar el material granular carbonatado y oxidado como agregado para construcción con el fin de producir una capa que no está unida mediante cemento, más generalmente, mediante un agente de unión hidráulico. Esta capa puede ser en particular una capa sub-base, en particular una capa sub-base de la construcción de una carretera.

Seguidamente se describen los detalles concernientes a la invención con referencia a los dibujos.

La Figura 1 muestra un gráfico de titulación de cenizas de fondo tituladas con una solución de NaOH 1M.

La Figura 2 muestra un gráfico de titulación de cenizas de fondo tituladas con una solución de NaOH 10M.

30 La Figura 3 muestra una vista esquemática ampliada de ceniza de fondo de incinerador municipal.

La Figura 4 muestra una sección transversal de un ferrocarril con una capa de base que comprende ceniza del fondo insuficientemente maduro antes de su uso.

35 La ceniza del fondo de desecho de incinerador municipal (ceniza MWI de fondo), ilustrada en la Fig.3. consiste esencialmente en material mineral y es semejante a una grava grisácea en la que se pueden identificar residuos tales como vidrio de botellas, cerámica, chatarra de hierro y metales no féreos.

Se trata de un material relativamente heterogéneo puesto que la observación microscópica revela la presencia de dos zonas distintas ilustradas en la Fig. 3.

- una zona 1 denominada "de escoria", de una densidad baja por su estructura vacuolar y que comprende restos de fusión tales como vidrios de botella fundidos, residuos metálicos, etc., y

40 - una zona vítrea que puede estar en estado completamente amorfo o comprender fases minerales formadas a alta temperatura (típicamente silicatos cálcicos), cuya estructura dendrítica revela un enfriamiento rápido durante la etapa de enfriamiento.

La composición de la ceniza del fondo es según se revela extremadamente compleja y, entre los constituyentes principales, generalmente hay:

45 - una matriz vítrea resultante del enfriamiento de un silicato líquido;

- minerales formados a alta temperatura que generalmente consisten en silicatos y óxidos;

- especies neoformadas a baja temperatura a la descarga del horno, que principalmente incluyen portlandita,  $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ , resultante de la hidratación de caliza que se produce durante el enfriamiento experimentado por la ceniza de fondo, carbonatos y, en menor cuantía, cloruros;
  - 5 - sulfatos de calcio, que pueden estar presentes en forma residual o haberse formado a alta temperatura, por oxidación del  $\text{SO}_2$  procedente de la combustión y su reacción con el calcio movilizado en el horno, o a baja temperatura por precipitación durante el enfriamiento por captura del  $\text{SO}_2$  por el agua en combinación con el calcio disponible;
  - metales (Al, Cu, Fe) y aleaciones (Pb-Al) que proceden de fragmentos residuales procedentes de la ceniza incinerada;
  - 10 - fases rélicas (RÉLICAS) que principalmente están constituidas por minerales tales como cuarzo, potasio, feldespatos y residuos de vidrio que no ha fundido;
  - materiales que no se han quemado que corresponden a material orgánico combustible que no ha permanecido en el horno durante un tiempo suficiente o que ha sido protegido por otros compuestos por un efecto de encapsulación.
- 15 En la técnica anterior, generalmente se realiza un envejecimiento natural de la ceniza del fondo durante varios meses antes de usarla como material constitutivo. Esta etapa de envejecimiento es muy compleja porque comprende varios fenómenos: oxidación lenta de los materiales no quemados, carbonación de la caliza que conduce a una reducción del pH reponsable de la desestabilización de etringita  $[\text{Ca}_6(\text{O}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}]$ , oxidación/hidroxilación del aluminio y oxidación/hidroxilación del hierro. Una desventaja de este envejecimiento natural es que es intensivo en tiempo y espacio. El propósito de este procesamiento de envejecimiento de la ceniza
- 20 MWI de fondo es primeramente tratar de estabilizarla en particular a nivel dimensional y, en segundo lugar, fijar los metales pesados dentro de las fases neoformadas. Esto es debido a que los carbonatos, al precipitar, son capaces de atrapar elementos tales como cadmio, plomo y zinc, mientras que los mismos elementos con una adición de cobre y manganeso revelan tener una afinidad mayor para los (hidr)óxidos de hierro y aluminio.
- 25 Si la ceniza de fondo se usa sin un envejecimiento suficiente, puede tener lugar el fenómeno de hinchamiento causado en particular por la posterior formación de hidróxidos de aluminio a partir de aluminio metal y etringita aún presente en la ceniza de fondo. En la Figura 4 se ilustran los efectos perjudiciales de estos fenómenos en, por ejemplo, una carretera 3 que tiene una capa de base 4 que comprende ceniza de fondo. Los hidróxidos de aluminio que precipitan en torno a las partículas de aluminio metal 6 causan hinchamiento y grietas 7 en la capa de base 4 y la parte superior bituminosa del hormigón 8.
- 30 Ensayos realizados han demostrado que la ceniza del fondo sometida directamente a un proceso de carbonación dinámico acelerado en un tambor rotatorio tiene un valor del pH (8,3-8,9) y un nivel de carbonato (5-12%) bastante similar a los de los productos madurados naturalmente durante varios meses. Además, como era de esperar, el análisis de DRX demuestra la ausencia de portlandita  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  y etringita  $[\text{Ca}_6(\text{O}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}]$  y la formación de calcita  $[\text{CaCO}_3]$ . Sin embargo, se puso de manifiesto que los valores de la pérdida de fusión en peso a  $1000^\circ\text{C}$
- 35 de la ceniza de fondo que ha experimentado carbonación acelerada en un tambor rotatorio eran anormalmente bajos si se tenía en cuenta la cantidad de  $\text{CO}_2$  que se debería eliminar durante el tratamiento de ensayo, después de la descomposición de la calcita formada por carbonación. La diferencia se puede atribuir al hecho de que, en el caso de carbonación acelerada, el tratamiento térmico conduce a una oxidación del aluminio metal residual, y de que la ganancia de peso asociada a ello contrarresta parcialmente la pérdida de peso relacionada con la descomposición de la calcita. Por otra parte, para ceniza de fondo envejecida naturalmente durante varias semanas, el aluminio metal está completamente oxidado o hidroxilado de manera que una ganancia de peso no compensa la pérdida de peso relacionada con la liberación de  $\text{CO}_2$ . Por el contrario, en este caso, la pérdida de peso podría incluso amplificarse como resultado de la presencia de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y su transformación en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- 40 En ceniza de fondo sometida solamente a carbonación acelerada, es posible por tanto esperar un contenido sustancial de aluminio metal no oxidado, que puede presentar problemas de hinchamiento. Esto se confirmó mediante ensayos de hinchamiento de acuerdo con el método de medida CME-RW)) 01.12C (método de medida prescrito por la Walloon Region de Bélgica) que demostraron que, aunque algunas muestras estaban por debajo del umbral de hinchamiento máximo requerido de 2%, con sólo 1,4%, otras excedían ligeramente este valor límite, con un hinchamiento de 2,01% del volumen inicial.
- 45 En una realización del método de tratamiento propuesto, la ceniza de fondo se somete primeramente a una etapa inicial de separación de aluminio metal por corrientes eddy, de la misma manera que en el tratamiento convencional de la ceniza de fondo, con el fin de recuperar una gran proporción de este aluminio. La ceniza así obtenida contiene todavía como mínimo 0,1% en peso seco, en particular como mínimo 0,3% en peso seco y, más en particular, como mínimo 0,5% en peso seco de aluminio metal. Usualmente contiene entre 0,8 y 2,5% en peso seco de aluminio
- 50 metal.
- 55

Seguidamente se añaden a la ceniza de fondo de incinerador de desechos municipales uno o varios agentes oxidantes tales como hipoclorito sódico, peróxidos de hidrógeno o calcio, permanganato potásico y/o perborato sódico, antes de la carbonación acelerada en un tambor rotatorio. Los agentes oxidantes se pueden añadir en forma de solución acuosa que al mismo tiempo sirve para aumentar el contenido de humedad de la ceniza de fondo. Preferiblemente, se usa una cantidad relativamente pequeña de solución acuosa de manera que el contenido de humedad del material granular sea inferior a 90% en peso seco, preferiblemente inferior a 70% en peso seco y, más preferiblemente, inferior a 50% en peso seco durante la oxidación acelerada. De esta manera, el contenido de humedad del material granular no es necesario rebajarlo antes de la etapa de carbonación con el fin de conseguir una velocidad de carbonación alta. Al comienzo de la etapa de carbonación, el contenido óptimo de humedad es de aproximadamente 12% en peso de ceniza de fondo, pero especialmente cuando la etapa de carbonación se realiza en un tambor rotatorio, un contenido de humedad más alto no tiene un efecto mayor sobre la velocidad de carbonación. Esta solución acuosa de agente oxidante puede contener, por ejemplo, 1% en peso de agente oxidante respecto al peso de ceniza de fondo seca y preferiblemente se distribuye por proyección sobre la ceniza seca, debido a la naturaleza alcalina de la ceniza de fondo, la humedad contenida en ella usualmente será alcalina incluso cuando la solución acuosa del agente oxidante que se aplica sobre la ceniza de fondo pueda ser (algo) ácida.

La adición de agente oxidante antes de la carbonación acelerada restringe el hinchamiento del material acabado:

- por intensificar la oxidación de los granos de aluminio metal;
- por promover la precipitación en forma de óxido y/o hidróxido del aluminio liberado durante la descomposición de la etringita y alterando los valores químicos a favor de esta descomposición.

Después de un tiempo de espera de 24 horas, con el fin de permitir la oxidación del aluminio metal, la ceniza de fondo es sometida a una carbonación dinámica acelerada en un tambor rotatorio durante 4 a 5 horas. Se introducen en el tambor gases de combustión tales como, por ejemplo, humos de incineración de desechos domésticos con el fin de obtener una atmósfera caliente (aproximadamente 50°C) enriquecida con dióxido de carbono (aproximadamente 12%). Sin embargo, en la atmósfera del tambor se mantiene un nivel de humedad de 80% o mayor en vez del usual de 30% de humos de incineración de desechos domésticos.

Después de este tratamiento, la ceniza de fondo tiene un pH menor que 10, preferiblemente menor que 9,5 y, más preferiblemente, menor que 9. En los ensayos realizados, la ceniza de fondo tenía un pH de 8,2 (ensayo realizado con peróxido de hidrógeno) y 8,9 (ensayo realizado con hipoclorito sódico), que es un pH similar al de una ceniza de fondo madurada naturalmente durante varios meses, y al de la ceniza de fondo sometida a carbonación acelerada sin oxidación previa. Por tanto, no parece que la carbonación sea afectada sustancialmente por el agente oxidante. Por otra parte, en el ensayo de hinchamiento, la ceniza de fondo tratada de esta manera tiene una estabilidad sustancialmente superior a la de la ceniza de fondo tratada solamente por carbonación acelerada y posibilita así cumplir con las normas estrictas para construcción, tales como por ejemplo las relativas al uso de la ceniza de fondo en capas de fundamento, subgrados (hormigón LEAN) y carga en la construcción de carreteras.

El pH del material granular se mide de acuerdo con la norma DIN 38414-S4.

En vez de añadir los agentes oxidantes antes de la carbonación acelerada, también es posible añadirlos después de la carbonación. Esto puede ser ventajoso puesto que la pasivación de aluminio metal coadyuva a rebajar los valores del pH. El pH de la humedad que está en contacto con el aluminio metal se rebaja por ello preferiblemente antes de la etapa de oxidación a un valor del pH inferior a 9. Esto se hace preferiblemente realizando la etapa de carbonación, al menos parcialmente, antes o durante la etapa de oxidación. Naturalmente, los agentes oxidantes se pueden añadir también parcialmente antes y después de la carbonación acelerada, combinando así las ventajas de oxidación más efectiva en condiciones más alcalinas y pasivación más efectiva en condiciones menos alcalinas.

Durante la oxidación acelerada, el contenido de humedad del material granular preferiblemente es menor que 90% en peso seco, más preferiblemente menor que 70% en peso seco y, muy preferiblemente, menor que 50% en peso seco. De esta manera, el agente oxidante está más concentrado, lo que aumenta la velocidad de oxidación. Además, el material necesita menos secado, incluso no necesita secado, después de la etapa de oxidación en particular cuando se realiza la etapa de carbonación después de la etapa de oxidación.

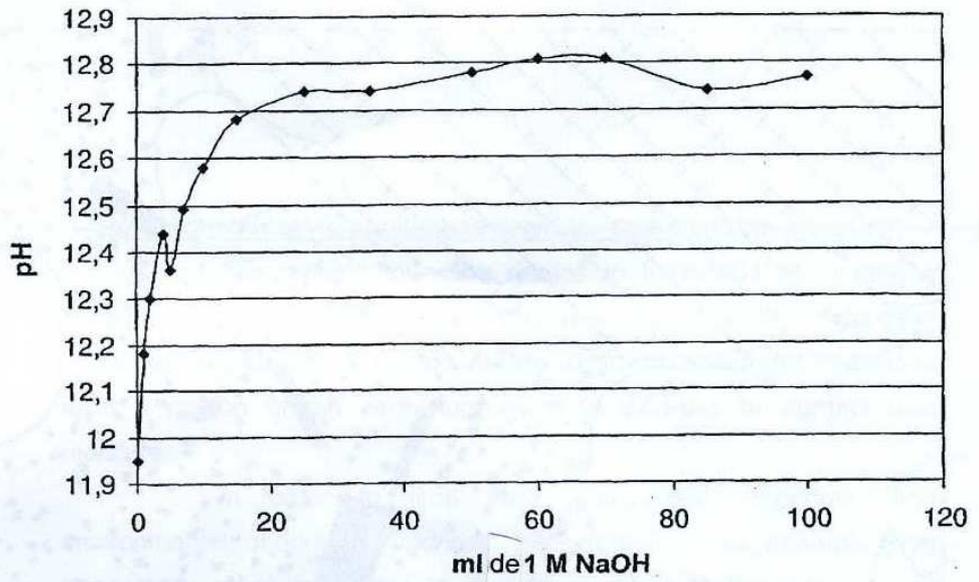
Aunque la presente invención se ha descrito haciendo referencia a realizaciones específicas de ejemplo, es obvio que en estos ejemplos se pueden hacer modificaciones y cambios sin desviarse del alcance general de la invención, definida por las reivindicaciones. Por ejemplo, de esta manera se podrían tratar otros materiales carbonatables diferentes de la ceniza de fondo, tales como, por ejemplo, escoria de la producción de aluminio, o residuos de la extracción y/o procesamiento de metales, solos o mezclados con un aglomerante carbonatable tal como cemento. Además, aunque la granulometría del material resultante puede normalmente ajustarse simplemente por cribado del material tratado, en particular de manera tal que el material carbonatable contenga

- partículas con un tamaño mayor que 1 mm, preferiblemente mayor que 2 mm y, aún más preferiblemente, mayor que 4 mm, también es posible obtener, a partir de materia prima con una granulometría excesivamente fina, un material con tal granulometría añadiendo al proceso de tratamiento una etapa de peletización antes de o durante la carbonación, de forma que la matriz cálcica formada durante la carbonación actúe como aglomerante de partículas finas en granos de mayores dimensiones. Consecuentemente, la descripción y los dibujos deben considerarse en sentido ilustrativo más que en sentido restrictivo.
- 5

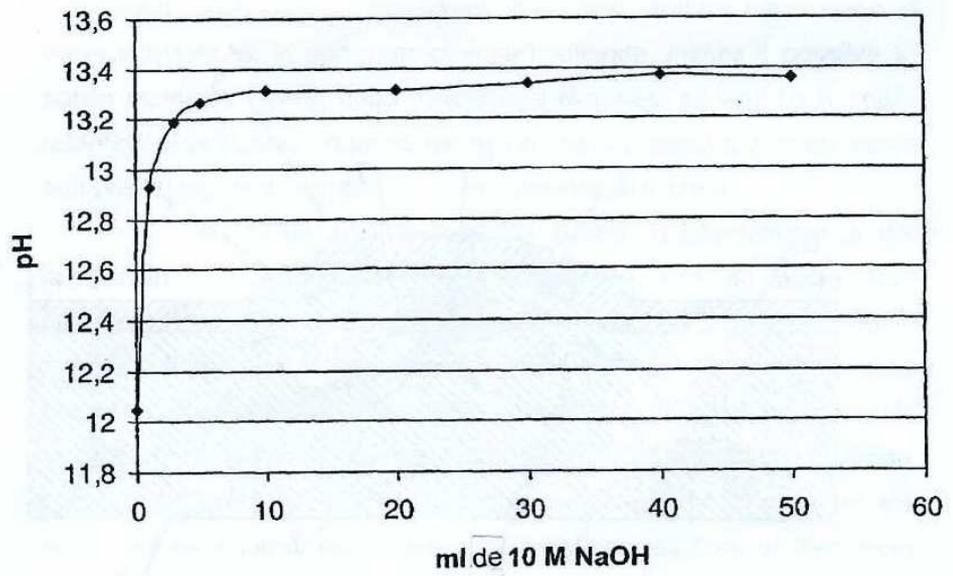
**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método para tratar un material alcalino granular carbonatable que contiene aluminio metal y que tiene en particular un pH de como mínimo 10, método que comprende una etapa de oxidación en la que al menos una porción del mencionado aluminio metal se oxida por contacto con humedad, y que comprende una etapa de carbonación en la que el material granular carbonatable se carbonata al menos parcialmente, caracterizado porque la mencionada oxidación se acelera proporcionando al menos un agente oxidante en la mencionada humedad, agente oxidante que tiene un potencial redox más alto que el agua contenida en la mencionada humedad.
- 10 2. Método de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material alcalino carbonatable se carbonata hasta que tiene un pH inferior a 10, preferiblemente inferior a 9,5 y, más preferiblemente, inferior a 9.
- 15 3. Método de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la mencionada carbonación se realiza con dióxido de carbono, preferiblemente con dióxido de carbono gaseoso.
4. Método de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la mencionada carbonación se acelera por tratamiento del material alcalino granular carbonatable con un medio que contiene más de 1% en peso, preferiblemente más de 5% en peso y, más preferiblemente, más de 10% en peso de dióxido de carbono, medio que preferiblemente es un gas.
- 20 5. Método de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el mencionado agente oxidante se selecciona entre el grupo que comprende hipocloritos, peróxidos, permanganatos, percloratos y perboratos, así como combinaciones de los mismos.
6. Método de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el mencionado agente oxidante se disuelve en un medio acuoso que se aplica, preferiblemente por atomización, sobre el material alcalino granular.
- 25 7. Método de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la mencionada oxidación acelerada se realiza, al menos parcialmente, después de haber rebajado a menos de 9 el pH de la mencionada humedad.
8. Método de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el pH de la mencionada humedad se rebaja a menos de 9 realizando la etapa de carbonación, al menos parcialmente, antes de y/o durante la etapa de oxidación.
- 30 9. Método de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la oxidación acelerada se realiza, al menos parcialmente, antes de la carbonación.
10. Método de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el contenido de humedad del material granular es inferior a 90% en peso seco, preferiblemente inferior a 70% en peso seco y, más preferiblemente, inferior a 50% en peso seco durante la oxidación acelerada.
- 35 11. Método de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la mencionada carbonación se realiza en un tambor rotatorio.
12. Método de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el mencionado material granular carbonatable contiene al menos ceniza de fondo, en particular ceniza de fondo de incinerador de desechos municipal.
- 40 13. Método de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que también comprende una etapa previa de eliminación de parte del aluminio metal por corrientes eddy.
14. Método de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el material granular carbonatable comprende al inicio de la mencionada etapa de oxidación al menos 0,1% en peso seco, en particular al menos 0,3% en peso seco y, más en particular, al menos 0,5% en peso seco de aluminio metal.
- 45 15. Método de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el mencionado material carbonatable está en estado granular durante la mencionada etapa de carbonación y durante la mencionada etapa de oxidación, y comprende durante estas etapas partículas con un tamaño mayor que 1 mm.
16. Método de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el mencionado material carbonatable contiene partículas con un tamaño mayor que 2 mm y preferiblemente con un tamaño mayor que 4 mm durante las etapas de carbonación y oxidación.

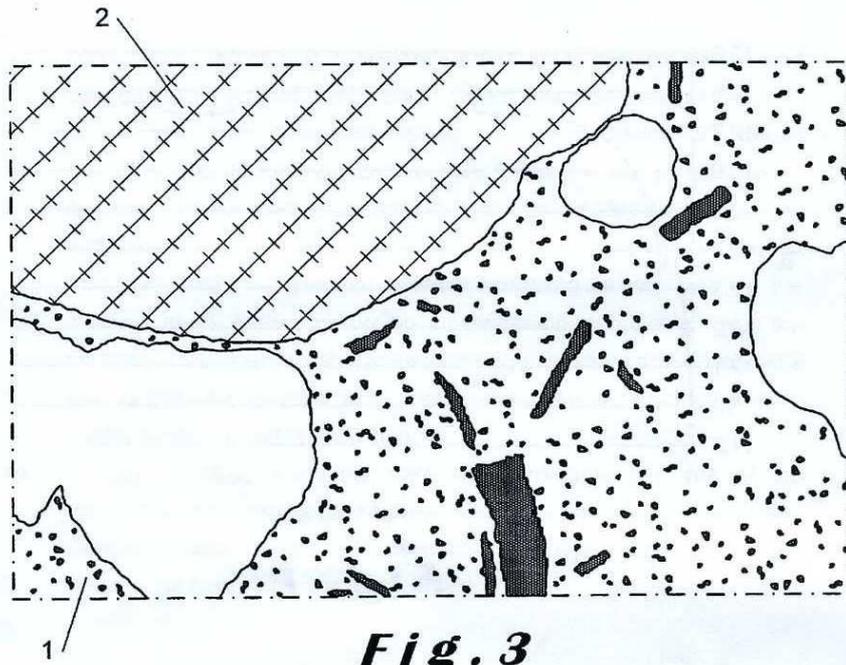
17. Método de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que además comprende una etapa de peletización durante la cual las partículas del mencionado material carbonatable se aglomeran para obtener un material granular más grosero, etapa de peletización que se realiza antes de y/o durante la etapa de carbonación.
- 5 18. Método de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, que comprende la etapa adicional de usar el material granular carbonatado y oxidado como agregado en construcción para producir una capa que no está unida mediante cemento.



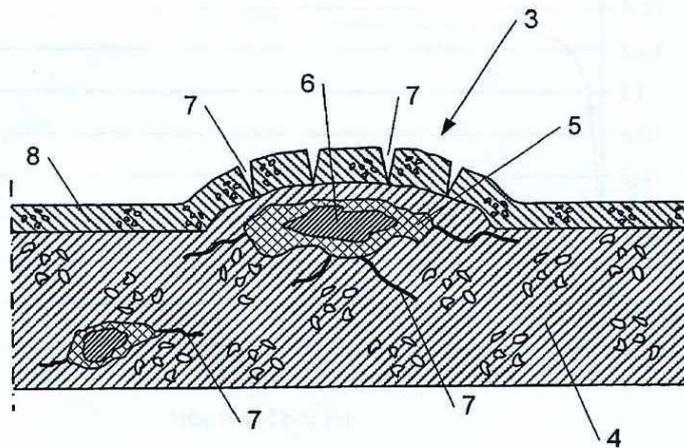
**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 3**



**Fig. 4**