

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 464**

21 Número de solicitud: 201331707

51 Int. Cl.:

A62D 3/36 (2007.01)

B09B 3/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

22.11.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

25.05.2015

71 Solicitantes:

**VALORIZA SERVICIOS MEDIOAMBIENTALES S.A
(100.0%)**

**Juan Esplandiú, nº 7
28007 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**NIETO-MARQUEZ BALLESTEROS, Antonio;
GUIJARRO CASTRO, Carlos Javier;
ATANES SANCHEZ, Evangelina y
FERNANDEZ MARTINEZ, Francisco**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

54 Título: **Procedimiento para la inertización de cenizas volantes procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos**

57 Resumen:

Procedimiento para la inertización de cenizas volantes procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos que contienen metales pesados e iones cloruro, en el que las cenizas se mezclan con una disolución que contiene un agente estabilizante, obteniéndose unas cenizas tratadas que mantienen los metales pesados en forma de sólido más insoluble que las cenizas originales y que se secan.

ES 2 536 464 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la inertización de cenizas volantes procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos

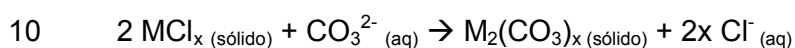
Campo de la invención

5 La invención describe un procedimiento para la inertización de cenizas volantes procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos. De forma que el campo de aplicación de la invención es el del tratamiento de residuos sólidos peligrosos y la protección del medio ambiente, ya que la inertización de las cenizas volantes permite su descatalogación como
10 residuos tóxicos y peligrosos y por tanto su vertido en vertederos para residuos no especiales; otro segundo campo de aplicación es el de la valorización de residuos, ya que estos residuos inertizados –mayoritariamente carbonato de calcio en su variedad calcita con pequeño tamaño de partícula, inferior a 1 mm- permite que puedan utilizarse como materia prima en otros procesos de fabricación, como por ejemplo en el sector de la construcción, como áridos finos.

15 Las cenizas volantes procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos tienen un origen y composición diferente de las cenizas volantes generadas en centrales térmicas, que son en composición mayoritariamente silíceas y pueden llevar asociados altos contenidos de azufre y derivados. Las cenizas volantes generadas en centrales térmicas, por su composición de carácter puzolánico son utilizadas directamente como componente reactivo
20 de morteros y hormigones. No es el caso de las cenizas volantes procedentes de la incineración de los residuos sólidos urbanos, que se caracterizan por contener un elevado contenido en cloruros, generado durante el proceso de incineración a partir de compuestos orgánicos poliméricos que contienen cloro, así como por la presencia de una cantidad importante de calcio, que se incorpora a las cenizas debido al tratamiento de los gases
25 residuales de la incineración con materiales básicos como la cal; ambos factores causan que los componentes mayoritarios de las cenizas volantes procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos sean hidroxiclورو de calcio e hidróxido cálcico. Por otro lado, estas cenizas volantes contienen metales pesados fácilmente lixiviables, así como otras sustancias tóxicas (dioxinas, furanos, PAHs,...) que hacen que sean residuos tóxicos y
30 peligrosos de acuerdo a la lista europea de residuos. Las cenizas volantes deben ser inertizadas con el objetivo de reducir el impacto ambiental, y si es posible obtener un material susceptible de valorización.

La invención comprende el tratamiento de las cenizas volantes con una disolución de carbonato o bicarbonato alcalino como agente inertizante, con un contenido tal de este

agente que elimine los iones cloruro de la ceniza, responsable de la solubilidad de los metales pesados existentes. Para ello es necesario hacer una cuantificación previa del contenido en cloruro de las cenizas a tratar, que determinará la cantidad de reactivo carbonato o bicarbonato a añadir. Este tratamiento implica por tanto una reacción heterogénea, donde las cenizas volantes sólidas son tratadas con una disolución que contiene el ión carbonato o bicarbonato, que produce la migración del ión cloruro a la disolución fundamentalmente como cloruro sódico, y mantiene los metales pesados en la ceniza en forma de sólido más insoluble:



Este reactivo carbonato o bicarbonato alcalino añadido y convenientemente dosificado mantiene el medio a un pH básico consiguiendo que no se redisuelvan los precipitados formados, proceso que sí puede ocurrir en el caso de utilizar CO_2 como agente inertizante dosificándolo en exceso, por formación de bicarbonatos solubles.

El tratamiento implica que las cenizas volantes tratadas presenten como compuesto mayoritario carbonato cálcico variedad calcita, que los metales pesados queden retenidos siempre en las cenizas tratadas en forma de compuestos insolubles no lixiviables al tiempo que consigue eliminar más del 98% de los cloruros presentes. El proceso descrito no consiste en una simple reacción de precipitación de metales pesados con ión carbonato a partir de una disolución acuosa de los mismos. En este caso los metales pesados nunca estarían en la fase líquida, en la disolución, al contrario siempre están en la fase sólida.

Antecedentes de la invención

Actualmente, en España se destinan a procesos de incineración más de tres millones y medio de toneladas al año de Residuos Sólidos Urbanos (RSU). La incineración es un proceso de oxidación química (combustión) de las sustancias orgánicas contenidas en los RSU. Este tratamiento ha crecido mucho en los últimos años y se presenta como la mejor solución para gestionar la creciente producción de RSU. En la incineración se obtiene energía y se reduce el volumen de residuos, pero no es la solución final de la gestión de RSU, ya que se generan grandes cantidades de cenizas que hay que recoger y destinar posteriormente a vertederos.

En este proceso de incineración se estima que el 75% de los productos generados son gases de combustión, quedando un 25% de sólidos. De estos sólidos, el 21% son escorias y cenizas de fondo, que se recogen en la base de las cámaras de combustión donde actúan los quemadores; el restante 4% corresponde a las cenizas volantes que se caracterizan por su peso ligero y una distribución de tamaño de partículas finas (entre 1-1000µm, y más de la mitad inferior a 65µm) y que por tanto acompañan a los gases de combustión. Las cenizas volantes quedan retenida en los sistemas de filtrado de los gases y en la revisión de los extractores. Estos sólidos plantean grandes problemas ambientales, debido sobre todo al elevado contenido en metales pesados. Las cenizas volantes procedentes de la incineración de los RSU están incluidas en el Capítulo 19 de la Lista Europea de Residuos, correspondiente a “Residuos de las instalaciones para el tratamiento de residuos, de las plantas externas de tratamiento de aguas residuales y de la preparación de agua para el consumo humano y de agua para uso industrial” con el código 190113*, cenizas volantes que tienen sustancias peligrosas, y están caracterizadas como residuos tóxicos y peligrosos (RTP).

Para que una planta incineradora funcione es necesario que le sea suministrada cantidad suficiente de material combustible. En la incineración de RSU no existe suficiente cantidad de material combustible y por ello hay que añadir, para que la combustión se realice, cantidad suficiente de materiales orgánicos poliméricos, los comúnmente conocidos como plásticos. Uno de ellos muy usado es el policloruro de vinilo (PVC), que necesita temperaturas de tratamiento altas para evitar la formación de PolicloroBifenilos (PCBs) y será una de las fuentes de compuestos de cloro en las cenizas volantes.

Por otro lado, en el proceso general de tratamiento de las emisiones de estas plantas incineradoras de RSU, los gases emitidos son tratados con un material absorbente como el óxido de calcio con el fin de eliminar compuestos ácidos. Como consecuencia de ello, a las temperaturas de tratamiento, se forma mayoritariamente hidróxido de calcio y adicionalmente hidroxiclورو de calcio que pasan a formar parte de las cenizas volantes.

En la Tabla que se presenta a continuación se recogen algunos valores típicos de concentración de metales de las cenizas de fondo y de las cenizas volantes de incineradora.

30

Elemento	Cenizas de fondo (Botom ash) (mg/kg o ppm)	Cenizas volantes (Fly ash) (mg/kg o ppm)
Al	22000-73000	49000-90000
Ca	37000-120000	74000-130000
Cd	0,3-71	50-450
Cu	190-8200	600-3200
Fe	4100-150000	12000-44000
Hg	0,02-7,8	0,7-30
Pb	98-14000	5300-26000
Si	91000-310000	95000-210000
Zn	610-7800	9000-70000

La mayoría de los metales está presente como óxidos, pero además aparecen cantidades significativas de los mismos en forma de cloruros y sulfatos con alto grado de solubilidad en agua. Debido a ello las cenizas volantes poseen un alto grado de lixiviación, lo que puede constituir a medio o largo plazo un riesgo importante de seguridad ambiental, debido a la contaminación de acuíferos con la consiguiente acción negativa en plantas, animales y personas. Por tanto se debe prestar especial atención a este punto al considerar la gestión de las cenizas volantes, y debe investigarse en estrategias que controlen y traten el lixiviado que pueda producirse en el uso y aplicación de estos residuos en los diferentes campos, ya sea agronómico, en la construcción, etc.

Debido a su carácter de RTP las cenizas volantes deben gestionarse en vertederos especiales de alto coste, que es actualmente el principal destino de estos residuos. Por ello en la actualidad se buscan vías que permitan la valorización y reutilización de estos residuos para el cumplimiento de la normativa europea IPPC (Real Decreto 653/2003 sobre incineración de residuos). Existen en la bibliografía numerosos usos posibles para la reutilización de las cenizas volantes, basados sobre todo en su composición química. En

efecto, las cenizas volantes procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos son ricas en varios elementos y compuestos (como metales y sales) y pueden gestionarse como materias primas para obtenerlos. Por un lado, el contenido en óxidos tales como SiO_2 , CaO_2 o Al_2O_3 potencia su uso como materia prima en materiales de construcción; por otro lado, existen procedimientos para la recuperación de los metales que contienen.

Sin embargo, para posibilitar la comercialización de las cenizas volantes y su uso como materia prima para otros procesos se ha de conseguir la descatalogación del material como residuos tóxicos y peligrosos por la Administración pública.

La necesidad de que un residuo necesite tratamiento, antes de su confinamiento, viene determinado por la legislación medioambiental de cada país. Así algunos materiales pueden ser depositados sin tratamiento previo. Otros, en cambio, deben ser tratados por métodos físico-químicos que buscan evitar o disminuir la migración de compuestos tóxicos a los acuíferos y evitar su efecto negativo en los ecosistemas, o la posibilidad de afectar a los seres humanos. En esta línea, en este documento se entiende por inertización la transformación de un residuo con el objetivo de reducir de forma significativa su nivel de toxicidad para el medio ambiente.

La presente invención supone la inertización de las cenizas volantes procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos, y pretende estabilizar los metales pesados así como eliminar los cloruros y sales solubles.

La presencia de cloruros en las cenizas volantes tiene un efecto negativo en su posible valorización y reutilización; desfavorece el uso de las cenizas como materia prima en la fabricación de hormigones, ya que afecta negativamente a las propiedades del producto, y por otro lado, la presencia de cloruros hace que los metales pesados sean solubles. El principal problema de la presencia de metales pesados en las cenizas volantes es la posibilidad de lixiviación de los mismos al almacenar las cenizas en vertedero o al utilizarlas como materia prima en la fabricación de hormigones, cementos, etc.

El procedimiento de la presente invención permite la valorización de las cenizas volantes procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos, ya que, al inertizarlas y ser descatalogadas como residuos tóxicos y peligrosos pueden incorporarse como materia prima de bajo coste en la fabricación de productos tales como hormigones y cementos, ahorrando así materias primas y favoreciendo la conservación de los recursos naturales, puesto que las materias primas para la fabricación de cementos son materias primas inorgánicas naturales (caliza, arcilla). Como ventaja adicional se produce simultáneamente la eliminación del residuo.

El procedimiento de inertización resulta de especial interés por la sencillez y el bajo coste de los reactivos, lo que hace especialmente idóneo el tratamiento a escala industrial. El tiempo de tratamiento es muy corto, lo que optimiza el tamaño de los equipos para llevar a cabo el proceso a escala mayor.

5 Se comenta a continuación la literatura de patentes en este ámbito. El documento ES 2229914 describe la inertización de residuos inorgánicos procedentes de procesos térmicos caracterizado por el mezclado de dichos residuos con lodo que comprende al menos un 15% en peso de fibra, de forma que se reduce el contenido de metales pesados de acuerdo a la normativa y pueden ser apilados en vertederos. Entre los residuos inorgánicos se
10 cuentan los residuos de los hornos de incineración de residuos sólidos urbanos o de hornos eléctricos de arco de acerías.

El documento ES 2143849 describe un procedimiento de inertización de cenizas, en particular cenizas volantes de humos de plantas incineradoras, caracterizado porque se
15 añade a las cenizas un reactivo seleccionado entre ácido fosfórico y fosfatos de metales alcalinos, agua y un aglutinante hidráulico de modo que se forma un mortero hidráulico que se somete a fraguado y endurecimiento. El procedimiento permite evacuar las cenizas volantes en bloques compactos que presentan una buena resistencia a la compresión y cumplen los ensayos normalizados de toxicidad.

Comparadas con la presente invención, las dos patentes anteriores implican un gran
20 aumento del volumen de los residuos, y contemplan únicamente el vertido del producto obtenido.

El documento ES 2137071 describe un procedimiento para la inertización de residuos sólidos alcalinos tales como polvos de acería, cenizas de incineradora o de procesos de
25 combustión, mediante la reacción en fase sólida con CO_2 , disminuyéndose, según el test de lixiviación de la norma DIN 38414S4, la movilidad del cinc y el plomo. Comparada con la presente invención, el tratamiento se realiza a pH ácido.

El documento CN102618725 (A) describe un procedimiento para extraer metales anfotéricos pesados de las cenizas volantes de incineración con alto contenido en estos metales. El
30 procedimiento consiste en aplicar un medio inorgánico rico en cloruros alcalinos y alcalinotérreos a las cenizas, de forma que las cenizas volantes tratadas puedan ser destinadas a vertederos o reutilizadas en construcción.

El documento TW201212974 describe el uso de agua como agente extractante para tratar las cenizas volantes procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos, a baja

relación líquido/sólido y alta velocidad de agitación, de forma que las especies peligrosas, incluyendo especies de Pb, se transforman en materia soluble y pasan al agua de lavado, inertizando por tanto las cenizas.

5 El documento JP2011083687 consiste en tratar las cenizas volantes ricas en plomo con una solución acuosa que contiene ión calcio, de forma que el plomo pasa al líquido, dando lugar a un componente sólido de bajo contenido en plomo.

Comparadas con la presente invención, los procedimientos descritos en estos tres últimos documentos conllevan la generación de un nuevo residuo, el agua de lavado, que contiene los metales extraídos.

10 El documento TW200906762 presenta un proceso para regenerar las cenizas volantes de incineradoras de RSU como cemento, con una etapa inicial de extracción de las cenizas con agua para eliminar las sales, segundo paso de estabilización de los metales pesados mediante molienda húmeda, y su empleo posterior para fabricar cemento. Comparada con la presente invención, el procedimiento descrito implica al menos dos pasos de tratamiento de
15 las cenizas.

El documento US5347073 estabiliza el plomo de las cenizas volantes calcinando una mezcla de las cenizas junto con ciertos compuestos de calcio en presencia de oxígeno a temperatura entre 475 y 600 °C. Comparada con la presente invención este procedimiento implica un alto coste energético debido a la alta temperatura.

20 El documento JP01262978 describe un procedimiento para inmovilizar el plomo y el cadmio de cenizas volantes, que consiste en mezclar las cenizas con un compuesto soluble en agua fuente de fosfatos y un compuesto inorgánico de calcio. Comparada con la presente invención este procedimiento supone un alto coste de reactivos.

25 El documento CN102992464 describe la mezcla de las cenizas volantes procedentes de la incineración de residuos con agua residual de alta salinidad, de forma que el contenido de cloruros solubles de las cenizas volantes se reduce, lo que permite su vertido de forma más segura. Comparada con la presente invención no describe la estabilización de los metales pesados.

30 La presente invención propone una solución al problema existente en el estado de la técnica, que es realizar un tratamiento de inertización que permita simultáneamente la eliminación de cloruros y otras sales solubles de las cenizas, y la inmovilización en de los metales pesados en las mismas, de forma que no sean lixiviables, lo que permite la desclasificación de las cenizas volantes como residuos tóxicos y peligrosos; ello se consigue

además con un mínimo aumento de peso de las cenizas, lo que resulta muy positivo en el transporte y posterior uso de las cenizas inertizadas. El tratamiento se realiza además con un reactivo de bajo coste, con un tiempo de residencia muy corto y a baja temperatura.

Descripción de la invención

5 La inertización es una solución al problema de la gestión de residuos que consiste en transformar los residuos peligrosos, mediante tratamientos físicos y/o químicos, en residuos inertes o no peligrosos de acuerdo a la legislación vigente. La eficacia del tratamiento se pone de manifiesto sometiendo el residuo tratado a un test de lixiviación según normativa internacionalmente aceptada para ello, tal y como la norma EN12457-4.

10 De acuerdo a los resultados de este test de lixiviación, si el tratamiento de inertización ha sido eficaz, se clasificarán los residuos tratados como no peligrosos o como inertes, y por tanto aptos para ser depositados en vertederos que contienen residuos con un nivel de toxicidad medio/bajo para el medio ambiente (Orden AAA/661/2013).

15 La presente invención propone un procedimiento de inertización mixto separación-solidificación, de acuerdo a la terminología técnica usualmente reconocida, que clasifica los procesos de separación como aquellos que consisten en extraer las sustancias que confieren al residuo su peligrosidad, como por ejemplo, los metales pesados; y los procesos de estabilización como aquellos que persiguen reducir la naturaleza peligrosa del residuo y la toxicidad de sus componentes, limitar la solubilidad de cualquier contaminante presente
20 en el residuo, y minimizar la velocidad de migración de los contaminantes al medio ambiente.

El procedimiento de inertización propuesto es un proceso mixto de separación-estabilización, ya que, por un lado, se quieren extraer los cloruros (proceso de separación) y, por otro, se quieren inmovilizar los metales pesados en las cenizas volantes para impedir
25 su lixiviación (proceso de estabilización).

El procedimiento propuesto consiste en tratar las cenizas con una disolución de agente estabilizante, con un tiempo de contacto muy corto, seguido de filtración y secado de las cenizas tratadas. Se utiliza como agente estabilizante para lograr la extracción de cloruros y la inmovilización de los metales un compuesto soluble fuente de ión carbonato o
30 bicarbonato, tal y como carbonatos y bicarbonatos alcalinos. De esta forma se produce una reacción heterogénea, donde el catión alcalino favorece la migración del ión cloruro a la disolución, formando cloruro alcalino en disolución, y los metales presentes en las cenizas se mantienen en las mismas, en forma de sólido más insoluble, los carbonatos o

bicarbonatos metálicos que quedarían retenidos en las cenizas tratadas. Asimismo, parte del calcio que formaba sales cloruro queda también retenido en las cenizas pasando a formar carbonato cálcico variedad calcita. Por tanto, el tratamiento implica que las cenizas volantes tratadas presenten como compuesto mayoritario carbonato cálcico variedad calcita, y que los metales pesados queden retenidos en las cenizas tratadas en forma de compuestos insolubles no lixiviables al tiempo que consigue eliminar más del 98% de los cloruros presentes.

Antes de inertizar, es preciso realizar la cuantificación de ión cloruro presente en la muestra por unidad de masa seca. Considerando que una cantidad estequiométrica de agente estabilizante es aquella que aporta un mol de catión alcalino por cada mol de ión cloruro presente en las cenizas, se dosifica el agente estabilizante para conseguir un determinado exceso de agente sobre la cantidad estequiométrica.

La adición del ión reactivo carbonato en forma de carbonato alcalino, bicarbonato alcalino o mezcla de ambos, mantiene el pH en el intervalo óptimo de precipitación de la totalidad de los metales pesados, evitando su redisolución, que ocurriría si el pH bajara por debajo de 7 –pH ácido- o si subiera por encima de 13 que provocaría la redisolución del plomo y cinc en forma de anión plumbito y cincato.

Modos de realización preferente

Ejemplo 1 (no conforme a la invención).- Composición de las cenizas volantes y ensayo de lixiviación de las cenizas volantes según norma EN12457-4.

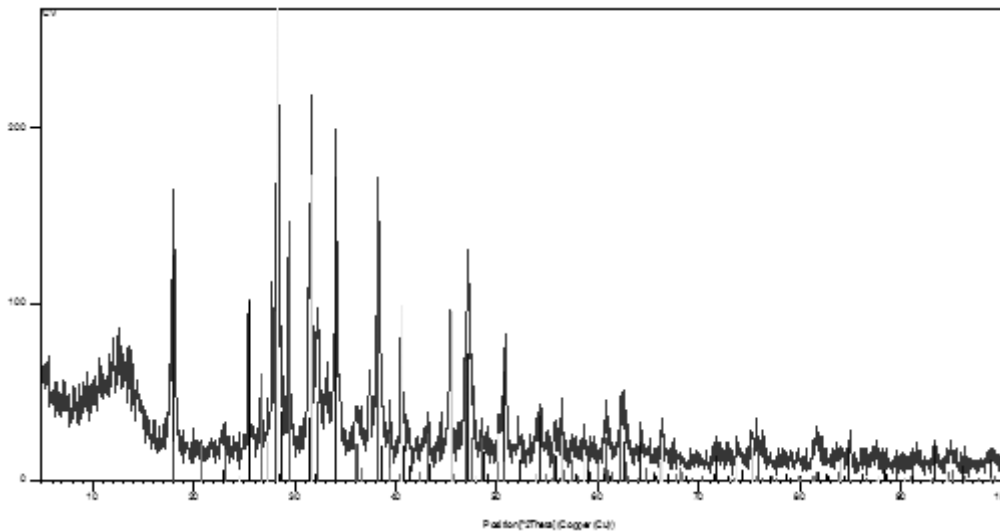
Se analiza una muestra de cenizas volantes procedentes de una incineradora de residuos sólidos urbanos cuya composición se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis elemental de las cenizas objeto de estudio.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Ca (%)	33 ± 1	Cl⁻ solubles (%)	11 ± 2
Si (%)	4,2 ± 0,2	Zn (µg·g⁻¹)	449 ± 232
P (µg·g ⁻¹)	5005 ± 310	Pb (µg·g⁻¹)	1026 ± 51
S (%)	1,38 ± 0,08	Sn (µg·g⁻¹)	351 ± 18
Al (%)	2,23 ± 0,20	Cr (µg·g⁻¹)	242 ± 24

Mg (%)	0,94 ± 0,09	Ni ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	93 ± 9
Fe (%)	0,79 ± 0,05	Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	330 ± 17
Ti (%)	0,40 ± 0,01	Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	412 ± 30
Na (%)	0,84 ± 0,04	Sb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	372 ± 19
K (%)	3,1 ± 0,3	Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	60 ± 3
Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	315 ± 31	Sr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	361 ± 25

Se han sometido las cenizas volantes a un análisis por Difracción de Rayos X para determinar su composición. El diagrama obtenido se muestra a continuación:



5 Figura 1. Difractograma de Rayos X de cenizas volantes.

A partir de la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) se establece que los picos registrados en el difractograma anterior corresponden a las siguientes sustancias: Hidroxicloruro cálcico $[\text{CaCl}(\text{OH})]$, Portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, Silvita $[\text{KCl}]$, Halita $[\text{NaCl}]$, Calcita $[\text{CaCO}_3]$ Anhidrita $[\text{CaSO}_4]$ y Cuarzo $[\text{SiO}_2]$, siendo las más abundantes hidroxicloruro de calcio y portlandita.

10

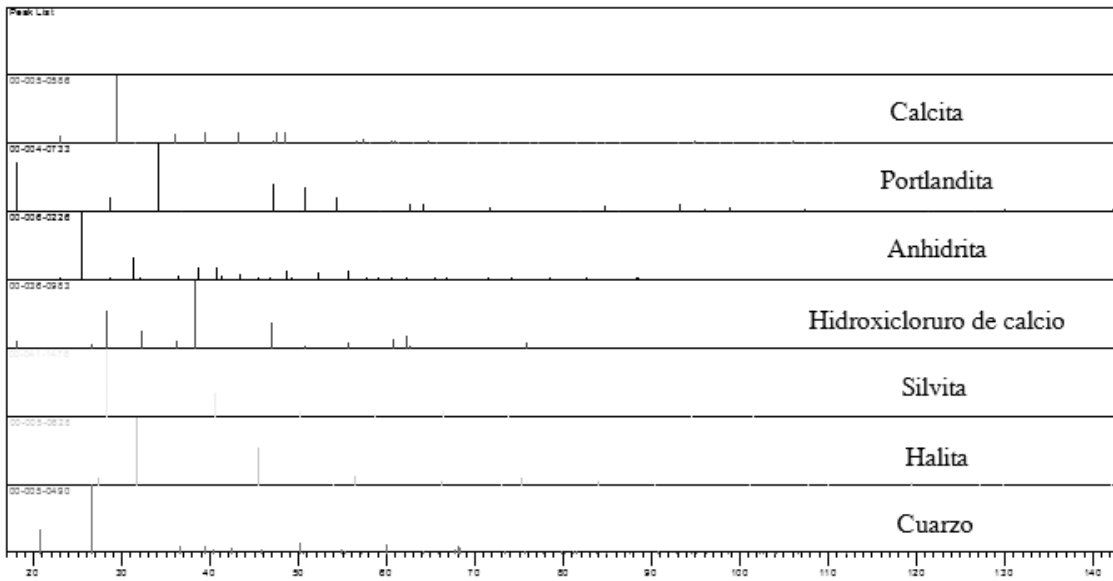


Figura 2. Intensidad y posición de picos para cada sustancia según ICSD.

Estos datos concuerdan con el análisis elemental realizado, que muestra que los elementos más abundantes en las cenizas volantes son calcio, cloruros solubles, silicio, azufre y potasio (el hidrógeno proviene del vapor de agua que se forma en la cámara de combustión y el oxígeno es el que se incorpora a la cámara para que pueda tener lugar la incineración).

Se realiza el ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos, de acuerdo con la norma EN 12457-4:2002 (Parte 4: L/S = 10L/Kg) sobre una muestra representativa de estas cenizas. Para ello se pesa una masa de cenizas que contenga 90 ± 5 g de materia seca. Se coloca la porción de ensayo en un vaso de precipitado de capacidad suficiente y se añade un volumen de lixivante (L) que establezca una relación líquido/sólido = 10L/Kg de materia seca $\pm 2\%$ durante la extracción. En este ensayo se utiliza agua destilada como lixivante. Se agita la suspensión durante $24h \pm 0,5h$ mediante un dispositivo de agitación. Transcurrido este tiempo se permite que los sólidos suspendidos se depositen durante $15min \pm 5min$ y se filtra el líquido sobrenadante a través de filtros de membrana de $0,45 \mu m$ empleando dispositivos de filtración de vacío. Se mide el volumen de eluato filtrado, y se conserva conforme a lo especificado en la Norma EN ISO 5667-3 para posteriores análisis.

Teniendo en cuenta la masa seca de ceniza empleada en el ensayo, y el análisis del constituyente en el eluato, se calcula la masa del constituyente lixiviado y se expresa como mg de constituyente/Kg de ceniza volante en base seca.

La determinación de cloruros en el eluato se realiza mediante una titulación potenciométrica con $AgNO_3$ 0,1M, y un volumen de eluato de 1mL. Se añaden aproximadamente 50mL de

agua destilada para que el electrodo se sumerja correctamente y se adicionan 5mL de HNO₃ 0,1M para acidular las muestras. En agitación se valora la muestra por adición de volúmenes de AgNO₃, y se determina el punto de equivalencia de la valoración potenciométrica. Se calcula la concentración de cloruros en el eluato expresado en términos de liberación total, como mg Cloruros/Kg cenizas volante en base seca.

5

Se determinan las concentraciones de Zn (II), Cd (II), Pb (II) y Cu (II) en el eluato mediante voltamperometría. La medida se lleva a cabo siguiendo la norma DIN 38406 parte 16. Se calcula la concentración de cada metal en el eluato expresado en términos de liberación total, es decir, en mg metal/Kg de ceniza volante en base seca.

10

Los valores de los parámetros medidos en el eluato del test de lixiviación se muestran en la Tabla 2; se incluyen en la Tabla 2 los valores límite establecidos por la legislación nacional vigente para que un residuo sea admitido en los distintos tipos de vertedero (Orden AAA/661/2013 de 18 de abril, por la que se modifican los anexos I, II y III del Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero. Ministerio de Medio Ambiente, Boletín Oficial del Estado, 97, 31080-31111). Todos los valores corresponden a la concentración en el eluato, expresados como miligramos por cada kilogramo de ceniza volante en base seca.

15

Tabla 2. Límites de admisión para cada vertedero y clasificación de las cenizas volantes en función de las concentraciones medidas de cada parámetro.

	Vertedero R. Inertes (mg/Kg)	Vertedero R. peligrosos (mg/Kg)	No R. Peligrosos (mg/Kg)	Concentración (mg/Kg) en el eluato de las cenizas tratadas	Clasificación
Cl⁻	800	15000	25000	134000	R. Peligroso*
Zn	4	50	200	28,3	R. No peligroso
Cd	0,04	1	5	5,6·10⁻²	R. No peligroso
Pb	0,5	10	50	24,0	R. Peligroso

Cu	2	50	100	2,2	R.	No
					peligroso	

* Se supera la concentración de dicho parámetro para ser admitido en un vertedero de residuos peligrosos.

De los resultados se deduce que la concentración de cloruros se encuentra por encima de los límites establecidos para los residuos inertes y no peligrosos, e incluso es superior a la concentración admitida en el caso de los residuos peligrosos. Las concentraciones de Zn, Cd y Cu se encuentran dentro de los límites de admisión en vertederos de residuos no peligrosos; sin embargo, el plomo supera el umbral para este tipo de vertedero, aunque sería admitido en un vertedero de residuos peligrosos.

Ejemplo 2.- Procedimiento de inertización de las cenizas volantes de acuerdo a la invención.
Análisis del líquido residual resultante del procedimiento de inertización.

El procedimiento consiste en tratar las cenizas con una disolución de agente estabilizante, y una etapa posterior de filtración y secado. Se utiliza como agente estabilizante un compuesto soluble fuente de ión carbonato tal y como Na_2CO_3 . De esta forma el ión sodio permite la migración de los cloruros formando cloruro sódico en disolución, y los metales presentes en las cenizas reaccionan con el ión carbonato inmovilizando los metales, al tiempo que parte de los iones calcio, elemento mayoritario de las cenizas, forma carbonato cálcico sólido e insoluble que pasa a ser un compuesto constituyente de las cenizas.

En primer lugar es preciso dosificar el reactivo estabilizante en función de la cantidad de cloruros presentes en las cenizas, el cual se determina mediante análisis elemental de las mismas en base seca, y que en este caso resulta ser de un 11%, de acuerdo a los resultados de la tabla 1. Considerando que una cantidad estequiométrica de reactivo es aquella que aporta un mol de Na por cada mol de cloruro presente en las cenizas, en este ejemplo se trabaja con una relación estequiométrica de la unidad, es decir, un exceso en peso de reactivo sobre el estequiométrico del 0%.

El procedimiento experimental para el ensayo de inertización es el siguiente: se adicionan 10 gramos de ceniza en base seca sobre un vasos de precipitados que contiene 67 ml de disolución 24,54 g/L de Na_2CO_3 en agitación continua y previamente termostatizada en baño a 30 °C.

La concentración de la suspensión es de 150 gramos de ceniza seca por litro de solución inertizadora. Transcurridos 5 minutos de contacto a esta temperatura se filtra la suspensión a vacío. Se lavan las cenizas retenidas en el filtro y las que quedan en el vaso de precipitado con agua destilada. Todo el filtrado obtenido se enrasa a un volumen de 500 ml que se denomina líquido de inertización. Las cenizas retenidas en el filtro se secan a 110 °C y se denominan cenizas tratadas

Se analiza el contenido de cloruros del líquido de inertización mediante cromatografía iónica y el contenido en metales mediante espectrometría ICP-OES. Por diferencia entre la masa de cada elemento en las cenizas volantes sin tratar y la masa de cada elemento en el líquido de inertización, se puede conocer la cantidad de cada elemento que permanece en las cenizas después del tratamiento.

Tabla 3. Porcentaje de cada elemento inmovilizado en las cenizas tratadas de acuerdo al ejemplo 2.

Parámetro	% insolubilizado en las cenizas tratadas
Cl ⁻ solubles	1 %
Zn	99,8
Pb	98,5
Cu	> 99,7
Cd	> 98,3

La Tabla 3 refleja que, tras el proceso de inertización, los metales analizados permanecen casi en su totalidad retenidos en las cenizas tratadas, y que prácticamente se ha extraído la totalidad de los cloruros solubles presentes en las cenizas.

Ejemplo 3.- Procedimiento de inertización de las cenizas volantes de acuerdo a la invención. Test de lixiviación de las cenizas volantes tratadas.

Se realiza el tratamiento de inertización tal y como se ha descrito en el ejemplo 2. Las cenizas retenidas en el filtro y secas a 110 °C, denominadas cenizas tratadas, se someten al ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos, de acuerdo con la norma EN 12457-4:2002 (Parte 4: L/S = 10L/Kg), tal y como se ha descrito en el ejemplo 1.

Para ello se pesa una masa de cenizas tratadas que contenga 90 ± 5 g de materia seca. Se coloca la porción de ensayo en un vaso de precipitado de capacidad suficiente y se añade un volumen de lixiviante (L) que establezca una relación líquido/sólido = 10L/Kg de materia seca $\pm 2\%$ durante la extracción. En este ensayo se utiliza agua destilada como lixiviante.

5 Se agita la suspensión durante $24h \pm 0,5h$ mediante un dispositivo de agitación. Transcurrido este tiempo se permite que los sólidos suspendidos se depositen durante $15min \pm 5min$ y se filtra el líquido sobrenadante a través de filtros de membrana de $0,45 \mu m$ empleando dispositivos de filtración de vacío. Se mide el volumen de eluato filtrado, y se conserva conforme a lo especificado en la Norma EN ISO 5667-3 para posteriores análisis.

10 Teniendo en cuenta la masa seca de ceniza tratada empleada en el ensayo, y el análisis del constituyente en el eluato, se calcula la masa del constituyente lixiviado y se expresa como mg de constituyente/Kg de ceniza tratada en base seca.

La determinación de cloruros en el eluato del ensayo de lixiviación de las cenizas tratadas se realiza mediante una titulación potenciométrica con $AgNO_3$ 0,1M como se ha descrito en el ejemplo 1. Se calcula la concentración de cloruros en el eluato y se expresa en términos de liberación total como mg Cloruros/Kg cenizas tratadas en base seca.

15 Se determinan las concentraciones de Zn (II), Cd (II), Pb (II) y Cu (II) en el eluato de las cenizas tratadas mediante voltamperometría de la forma descrita en el ejemplo 1. Se calcula la concentración de cada metal en el eluato expresado en términos de liberación total, es decir, en mg metal/Kg de ceniza tratada en base seca.

20 Los valores de los parámetros medidos en el eluato del test de lixiviación realizados sobre las cenizas tratadas se muestran en la Tabla 4; se incluyen en la tabla los valores límites establecidos por la legislación nacional vigente mencionada en el ejemplo 1 para que un residuo sea admitido en los distintos tipos de vertedero. Todos los valores corresponden a la concentración en el eluato, expresados como miligramos por cada kilogramo de ceniza tratada en base seca.

Tabla 4. Límites de admisión para cada vertedero y clasificación de las cenizas tratadas en función de las concentraciones de cada parámetro.

Vertedero	Vertedero	Vertedero	Concentración	Clasificación
R. Inertes	R.	No R.	(mg/Kg)	
(mg/Kg)	peligrosos	Peligrosos	en el eluato de	

	(mg/Kg)	(mg/Kg)	las cenizas tratadas		
Cl	800	15000	25000	2000	R. No peligroso
Zn	4	50	200	6,4	R. No peligroso
Cd	0,04	1	5	$2,2 \cdot 10^{-2}$	R. Inerte
Pb	0,5	10	50	7,9	R. No peligroso
Cu	2	50	100	0,3	R. Inerte

De los resultados de la Tabla 4 se deduce que el tratamiento consigue la reducción de los niveles de Cd y Cu en el lixiviado hasta valores muy bajos, de forma que el residuo puede considerarse inerte respecto a estos parámetros. La concentración de cloruros, Pb y Zn disminuye mucho respecto a las cenizas volantes sin tratar, y son aptas para que las cenizas tratadas sean admitidas en un vertedero de residuos no peligrosos.

Con este ejemplo se pone de manifiesto que el procedimiento de inertización propuesto disminuye la peligrosidad de las cenizas volantes, ya que, de acuerdo al test de lixiviación realizado sobre las cenizas inertizadas el residuo pasaría a ser catalogado como residuo no peligroso, y algunos de los parámetros presentan valores más bajos que los límites establecidos por la legislación para que un residuo sea considerado como inerte.

Ejemplo 4.- Procedimiento de inertización de las cenizas volantes de acuerdo a la invención. Composición de las cenizas volantes tratadas.

Se realiza el tratamiento de inertización tal y como se ha descrito en el ejemplo 2. Las cenizas retenidas en el filtro y secas a 110 °C, denominadas cenizas tratadas, se analizan por Difracción de Rayos X, con el fin de conocer su composición y el difractograma obtenido se muestra en la Figura 3

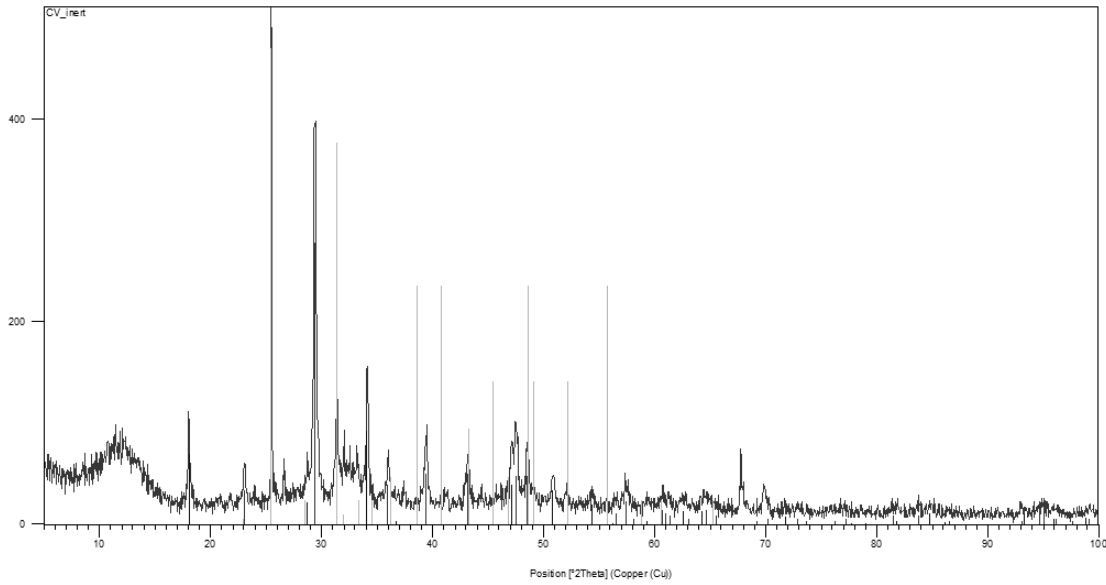


Figura 2. Difractograma de Rayos X de cenizas volantes tratadas según ejemplo 2.

Consultando la base de datos ICSD, se determina que los picos registrados en el difractograma de las cenizas tratadas corresponden a las siguientes sustancias: Calcita [CaCO₃], Portlandita [Ca(OH)₂] y Anhidrita [CaSO₄], siendo el componente mayoritario la calcita.

5

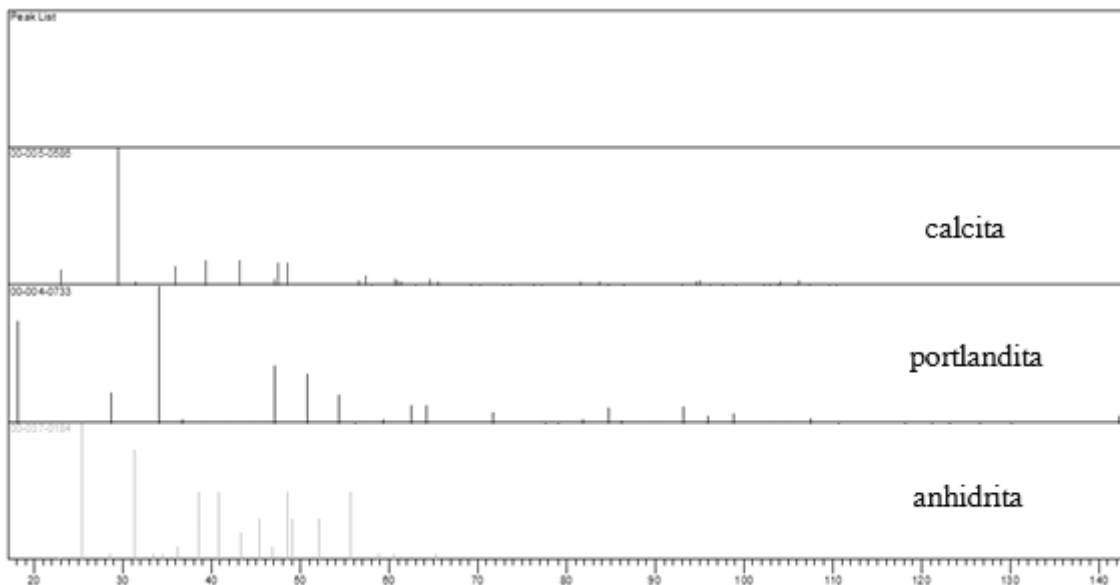


Figura 4. Intensidad y posición de picos para cada sustancia según ICSD.

10

De acuerdo a estos resultados, y a los resultados del ejemplo 1, los compuestos cloruros que estaban presentes en las cenizas volantes sin tratar no se encuentran en las tratadas,

tal y como se muestra en la Figura 5; en particular no está presente el hidroxicloruro de calcio, que es el componente mayoritario de las cenizas volantes sin tratar. Estos resultados concuerdan también con los presentados en el ejemplo 2, en cuanto a que se han extraído los cloruros de las cenizas, al tiempo que confirman que el calcio que forma parte del hidroxicloruro en las cenizas sin tratar experimenta una reacción heterogénea con el ión carbonato en disolución formando calcita, que resulta ser el componente mayoritario de las cenizas tratadas.

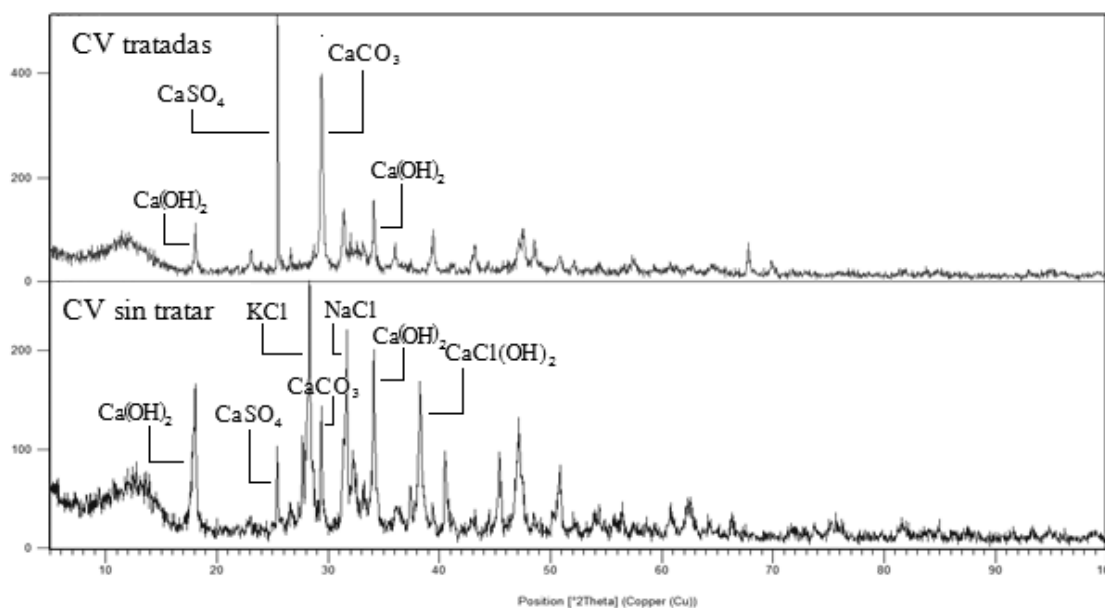


Figura 5. Comparación de los difractogramas de Rayos X de las cenizas volantes tratadas y sin tratar.

Ejemplo 5.- Procedimiento de inertización de las cenizas volantes de acuerdo a la invención. Comparación de Na_2CO_3 y NaHCO_3 como agentes para la eliminación de cloruros.

Se realizan dos tratamientos de inertización de las cenizas volantes utilizando como agente estabilizante en un caso Na_2CO_3 y en otro caso NaHCO_3 . En primer lugar es preciso dosificar el reactivo estabilizante en función de la cantidad de cloruros presentes en las cenizas, determinado mediante análisis elemental de las mismas en base seca, y que en este caso resulta ser de un 11%, de acuerdo a los resultados de la tabla 1. Considerando que una cantidad estequiométrica de reactivo es aquella que aporta un mol de Na por cada mol de cloruro presente en las cenizas, en este ejemplo se trabaja con un exceso de reactivo del 10%, tanto para el carbonato sódico como para el bicarbonato sódico, y con una concentración de la suspensión de 100 gramos de ceniza/litro de disolución estabilizante. El tiempo de contacto en agitación es de 5 minutos.

Para ello, se termostatan a 30°C 2 vasos de precipitados, uno de ellos con 100 mL de disolución 28,67 g/L de NaHCO₃, y otro con 100 mL de disolución 18,08g/L de Na₂CO₃. Se vierten 10 g de ceniza seca sobre cada uno de los vasos de precipitado correspondiente, se mantienen 5 minutos en agitación y a continuación se filtran las cenizas a vacío. Se lavan las cenizas retenidas en el filtro con agua destilada y todo el filtrado obtenido se enrasa a un volumen de 500mL. Las cenizas retenidas en el filtro se secan a 110 °C y se almacenan para posteriores análisis. Se repite cada análisis por triplicado.

Con el objetivo de conocer qué cantidad de cloruros se ha extraído de las cenizas con este tratamiento, se procede a realizar la determinación de cloruros en el filtrado mediante voltamperometría, según se explica en el ejemplo 1, empleando 5 ml de muestra a analizar. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Análisis del contenido en cloruros del líquido resultante de la inertización de cenizas volantes de acuerdo al ejemplo 4. Comparación de las muestras de Na₂CO₃ y NaHCO₃.

Reactivo	Concentración Cl ⁻ (g/L)	Desviación estándar (g/L)
Na ₂ CO ₃	2,670	±0.237
NaHCO ₃	2,801	±0.090

El rango de valores respecto de la media para el bicarbonato de sodio (2,711-2,891 g/L) está incluido en el rango de valores respecto de la media para el carbonato de sodio (2,433-2,907) lo que quiere decir que no existen diferencias significativas entre ambos ensayos y que, por lo tanto, estadísticamente, se considera que la extracción de cloruros con ambos reactivos es idéntica.

Por otro lado, considerando que las cenizas volantes contienen un 11±2% de cloruros solubles (Tabla 1), y teniendo en cuenta las condiciones del ensayo descritas más arriba, los resultados de la Tabla 5 indican que el ensayo de inertización realizado en las condiciones descritas, con cualquiera de los dos agentes estabilizantes empleados, han extraído todos los cloruros solubles de las cenizas volantes

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la inertización de cenizas alcalinas que contienen metales pesados e iones cloruro, caracterizado porque se mezclan las cenizas con una disolución que contiene un agente estabilizante seleccionado entre carbonatos y bicarbonatos alcalinos, se somete la mezcla a agitación y se filtra, obteniéndose unas cenizas tratadas que mantienen los metales pesados en forma de sólido más insoluble que las cenizas originales y que se secan.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente estabilizante es carbonato sódico.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente estabilizante es bicarbonato sódico.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente estabilizante es una mezcla de carbonato y bicarbonato sódico en cualquier proporción.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las cenizas comprenden cenizas volantes procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos, y porque las cenizas contienen iones cloruro en un porcentaje superior al 10% y un porcentaje de calcio superior al 30%, siendo el calcio el elemento más abundante en las cenizas seguido de los iones cloruro, y porque las cenizas contienen metales pesados en proporción superior a 50 microgramos/gramo de cenizas en base seca.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el agente estabilizante se dosifica con un exceso comprendido entre el 0% y el 20% en peso sobre la cantidad estequiométricamente necesaria para aportar un mol de Na por cada mol de ión cloruro presente en las cenizas.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la relación sólido/líquido de la mezcla de cenizas volantes y disolución que contiene el agente estabilizante está comprendida entre 50 y 150 g de cenizas volantes en base seca por cada litro de disolución que contiene el agente estabilizante.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el tiempo de contacto entre las cenizas y la disolución de agente estabilizante es inferior a 10 minutos, preferiblemente de 5 minutos.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el contacto entre las cenizas y la disolución de agente estabilizante se realiza a temperatura ambiente.

5 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el secado de las cenizas volantes tratadas se lleva a cabo a 110 °C hasta total sequedad.

10 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las cenizas volantes tratadas y secas están formadas mayoritariamente por carbonato de calcio variedad calcita e hidróxido de calcio variedad portlandita y están exentas de cloruros.



②① N.º solicitud: 201331707

②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.11.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **A62D3/36** (2007.01)
B09B3/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 9944688 A1 (ECOTEC SRL et al.) 10.09.1999, página 2, línea 18 – página 3, línea 18; ejemplo.	1-11
X	ES 2061140 T3 (VON ROLL AG) 01.12.1994, página 2, líneas 22-62; ejemplo.	1-11
X	US 2004087826 A1 (CASH ALAN B) 06.05.2004, párrafos [0015-0025]; ejemplos.	1-11
X	DE 4035042 A1 (WESTFAEL ELEKT WERKE) 07.05.1992, columna 2, línea 23 – columna 3, línea 7.	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
25.11.2014

Examinador
R. E. Reyes Lizcano

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

A62D, B09B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.11.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-11	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 9944688 A1 (ECOTEC SRL et al.)	10.09.1999
D02	ES 2061140 T3 (VON ROLL AG)	01.12.1994
D03	US 2004087826 A1 (CASH ALAN B)	06.05.2004
D04	DE 4035042 A1 (WESTFAEL ELEKT WERKE)	07.05.1992

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

En relación a la reivindicación independiente 1, el documento D01 (página 2, línea 18 a página 3, línea 18; ejemplo) divulga un procedimiento para la inertización de cenizas que contienen metales pesados, en el que se mezclan las cenizas con una disolución que contiene ácido ortofosfórico y sales alcalinas, se somete la mezcla a agitación y se filtra, obteniéndose unas cenizas tratadas que mantienen los metales pesados en forma de sólido más insoluble que las cenizas originales y que se secan.

Los documentos D02 (página 2, líneas 22 a 62; ejemplo), D03 (párrafos [0015] a [0025]; ejemplos) y D04 (columna 2, línea 23 a columna 3, línea 7) también divulgan estas características de la reivindicación 1.

La diferencia entre la reivindicación 1 y el documento D01 es que D01 no divulga ni que las cenizas sean alcalinas y que contengan iones cloruro, ni que se mezclen con un agente estabilizante seleccionado entre carbonatos y bicarbonatos alcalinos.

El efecto técnico de esta diferencia es que se consigue que en las cenizas alcalinas sólidas, al ser tratadas con una disolución que contenga iones carbonato o bicarbonato alcalinos, se mantienen los metales pesados en forma de sólido más insoluble.

El problema técnico objetivo que resuelve la invención podría definirse como "conseguir precipitar los metales pesados de cenizas alcalinas que contienen iones cloruro para inertizar dichas cenizas".

En este sentido, un experto en la materia sabría que al tratar cenizas alcalinas sólidas que contengan iones cloruro con una disolución que contenga iones carbonato o bicarbonato alcalinos, se produce la migración de los iones cloruro a la disolución y se mantienen los metales pesados en las cenizas en forma de sólido más insoluble.

Por lo tanto, la reivindicación independiente 1 no cumple el requisito de actividad inventiva a la vista del estado de la técnica conocido según el art. 8.1 LP.

En relación a las reivindicaciones 2 a 11, dependientes de la reivindicación 1, a la vista de los documentos D01 a D04, se considera que no aportan ninguna característica técnica que implique actividad inventiva según el art. 8.1 LP ya que las características técnicas definidas en ellas serían conocimiento común para un experto en la materia.