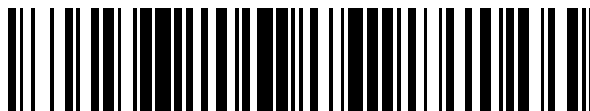


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 078**

21 Número de solicitud: 201431832

51 Int. Cl.:

**B01D 53/64** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

**12.01.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**12.07.2016**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**02.09.2016**

Fecha de la concesión:

**30.11.2016**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**09.12.2016**

73 Titular/es:

**HERNANDO GARCÍA, Raúl (100.0%)  
C/ Magallanes 18 - 5º iz  
48903 Barakaldo (Bizkaia) ES**

72 Inventor/es:

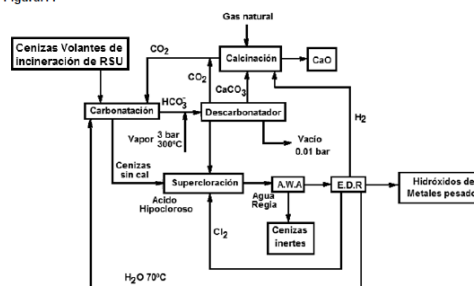
**HERNANDO GARCÍA, Raúl**

54 Título: **Tratamiento ácido de cenizas volantes de la incineración de RSU con recuperación de óxido de cal**

57 Resumen:

La invención se refiere a un método (A.W.A) para la extracción de metales pesados de las cenizas de incineración de RSU. Se realiza en medio acuoso y consta de un proceso de Carbonatación por inyección de CO<sub>2</sub>, en el que se obtiene una ceniza exenta de cal y una disolución de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. A estos últimos se les descarbonata mediante aplicación de vacío y calor provocando el desprendimiento de CO<sub>2</sub> y la precipitación de la cal como CaCO<sub>3</sub> precipitada que se calcina, obteniendo CaO y CO<sub>2</sub>. Las cenizas exentas de cal de la etapa de Carbonatación, se acidifican primero con HClO y posteriormente con Agua Regia. Se oxida la materia orgánica y se disuelven completamente los metales pesados a la forma de Cloruros. Finalmente, esta disolución es tratada mediante electrodiálisis reversible, obteniéndose una alta concentración de sales de metales pesados como hidróxidos, agua desmineralizada, H<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub> gases.

Figura.11



ES 2 577 078 B2

**DESCRIPCIÓN**

**Tratamiento ácido de cenizas volantes de la incineración de RSU con recuperación de óxido de cal**

5

**SECTOR DE LA TÉCNICA**

La presente invención se refiere a un sistema de tratamiento ácido de las cenizas volantes "A.W.A" (Acid Washing Ash) resultante de la incineración de residuos sólidos urbanos para extraer los metales pesados y la cal, derivada esta última del tratamiento con óxido de cal de los humos de la combustión. Este sistema resulta ser un sistema aplicable a todas las incineradoras de RSU y garantiza la inertización total de las cenizas volantes.

15 **ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

En la actualidad son conocidos diferentes tipos de técnicas relacionadas con el manejo y tratamiento de las cenizas volantes de incineradoras de RSU. Desde hace unos años se viene trabajando con el encapsulando o fijamiento a ligantes hidráulicos (solidificación y vitrificación) como los documentos EP-A-0 362 125 y el documento WO92/15536 pero sin eliminar definitivamente ni los metales pesados ni los cloruros. Existe una patente recogida en el documento ES 467853 que muestra la utilización de un horno rotatorio en el que se combustiona la parte combustible inquemada en las cenizas volantes formándose un fundente que una vez enfriado se suma a las escorias. Se trata en conclusión de un método de encapsulamiento que no trata de extraer los contaminantes, sino aislarlos. Algunas patentes tratan de solucionar problemas ligados a la generación de humos o cenizas de la incineración de residuos sólidos urbanos. Así en la patente 4397/77 6 abril 1977 en Suiza, se habla de un sistema de tratamiento pero no de extracción de los contaminantes en ellas presentes. Otra, con número de solicitud europea 01928248.2 del 03.05.2001 "Procedimiento de purificación de gases de combustión al entrar en contacto con materiales carbónicos. El documento DE-A-3 717 506 describe la lixiviación de residuos constituidos por cenizas volantes, cuya agua residual se lleva a evaporación haciendo precipitar los metales pesados. Esta técnica no es efectiva en sí porque hay fracciones grandes de metales pesados fijados a materia orgánica inquemada y a sales insolubles. Ninguna ataca directamente el problema, ni produce cenizas inertes.

**EXPLICACIÓN DE LA INVENCION**

Con el fin de eliminar los elementos constituyentes de las cenizas volantes que constituyen un riesgo para la salud y el medio ambiente, se propone una invención que permite la solución de la misma llevando a la práctica la técnica que nos ocupa. La incineración de residuos sólidos urbanos genera entre otros sub-residuos, cenizas volantes que acompañan en su salida a los gases de la combustión y que son retenidas por medios físicos como son filtros de mangas, electro filtros, etc. Estas cenizas son catalogadas como muy peligrosas y como tal deben ser gestionadas originando unos gastos elevados (un precio medio de 130 euros / tonelada). Formadas básicamente por óxidos, sulfuros, carbonatos, cloruros, fluoruros, silicatos, todos ellos de metales composición y concentración variables. Aunque la mayoría de los metales están presentes como óxidos, aparecen cantidades significativas de los mismos como cloruros, sulfatos, carbonatos (entre el 20-25% de las cenizas volantes y el 30 - 40% de los residuos procedentes de los tratamientos seco y semiseco están formados por sales solubles en agua), por lo que las cenizas volantes y los residuos poseen un alto grado de lixiviación, siendo necesario, por lo tanto, proceder a su estabilización antes de su deposición sobre el terreno.

Entre los principales componentes contaminantes de estas cenizas se encuentran los metales pesados, cloruros y sales cálcicas. La invención se dirige más particularmente a una técnica de eliminación de los metales pesados y de las sales solubles, tales como hidróxidos de cal, presentes en las cenizas volantes y en los residuos de la neutralización de los gases de incineración. Los metales pesados se encuentran muy representados en las basuras domésticas y en la incineración de estas, se emiten por la chimenea:

- adheridos a las partículas sólidas en las cenizas (forma predominante)
- como vapores que luego se condensan en forma de humos o ceniza
- en forma de productos de la reacción de los metales pesados con oxidantes para formar cloruros, sulfuros u óxidos y Mercurio.

La EPA (US Environmental Protection Agency) incluye en la lista de contaminantes prioritarios los siguientes trece elementos traza: antimonio, arsénico, berilio, cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y zinc, introduciendo al berilio de los más tóxicos y disponibles.

En la siguiente tabla, se hace referencia a los metales pesados más representativos que aparecen en los residuos de la incineración de RSU.

Metal Pesado	Residuos sólidos para desecho					Emisión al medio ambiente				
	Escoria	Ceniza volante	Torta de filtro	suma	Carbón activ.	Atm	Efluente al agua	Vertedero	Suelo	Suma
% Fracción en masa	30	3	4							
Hg	<0,01	<0,01	99,88	99,88	0,05	<0,01	0,07	0	0	0,07
Cd	1,3	94,2	4,49	99,99	<0,01	<0,01	<0,01	0	0	<0,01
As	14,6	80	5,39	99,99	<0,01	<0,01	<0,01	0	0	<0,01
Pb	41,2	56	2,75	99,95	<0,01	0,03	0,02	0	0	0,05
Cu	75,9	22,4	1,69	99,99	<0,01	<0,01	0,01	0	0	0,01
Zn	41,9	56,9	1,17	99,97	<0,01	0,01	0,02	0	0	0,03

- Alrededor del 99,6 % de los contaminantes se concentran en los residuos sólidos.
- Alrededor del 70 – 80 % de los contaminantes están concentrados e inmovilizados en la fracción de ceniza volante y de torta de filtro; ambos residuos suponen aproximadamente un 7 % en peso de los residuos originales a incinerar.

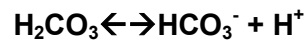
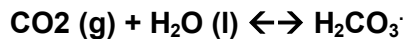
No se altera en la práctica el sistema productivo habitual de las empresas que generan estos residuos, sino que es un complemento de la actividad desempeñada.

La invención se refiere también a la reutilización de los compuestos de cal presentes en ellas y a su transformación en bicarbonatos de cal solubles con el fin de extraerlos de la disolución, precipitarlos como carbonatos y finalmente someterles a un proceso de calcinación con la consecución de óxido de cal de alta reactividad y servible de nuevo en el tratamiento de gases ácidos de la incineración de residuos sólidos urbanos. (figura.1).

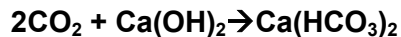
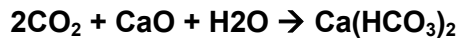
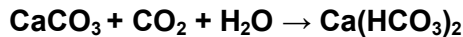
En una primera fase del tratamiento llamada “CARBODESC”, se procede a llevar a las cenizas a un reactor con agitación (FIGURA.3), en disolución con agua desmineralizada procedente del proceso de electrodiálisis, a una temperatura de 15°C y con una relación sólido/agua 1:2 (1 Tn de ceniza por dos m<sup>3</sup> de agua). La interfase líquido – aire en el reactor es muy pequeña. Inyectando CO<sub>2</sub> (gas) a una presión parcial del gas de 3 bar, se produce la Carbonatación de la disolución. El motivo de esta fase además de quitar a las cenizas su dureza cálcica es el de favorecer el menor uso de reactivos en la siguiente fase, la de tratamiento ácido de los metales pesados. El elegir el CO<sub>2</sub> frente al uso de ácidos minerales es porque es un producto inerte y seguro, que no necesita manipulación. La curva de neutralización del agua con CO<sub>2</sub> es suave, al contrario que la de los ácidos fuertes. El CO<sub>2</sub> permite una regulación fina del pH a 1/10 de unidad sin riesgo de sobre-acidificación y no se añaden iones extraños al agua (SO<sub>4</sub><sup>=</sup>, Cl<sup>-</sup>, etc.) por lo que no se producen sustancias secundarias salinas. La regulación precisa y la escasa corrosividad del CO<sub>2</sub> permiten también aumentar sensiblemente la duración de vida de los materiales.

El CO<sub>2</sub> al entrar en contacto con el agua forma ácido carbónico H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que

acidifica el agua reduciendo su pH. El carbónico cede protones al medio ( $H^+$ ) que neutraliza las bases presentes (hidróxidos y carbonatos principalmente de cal ya que en la carbonatación con  $CO_2$ , en la desaturación, se produce una discriminación de bases debido a que el complejo de cambio tiene más afinidad por unos cationes que por otros. En general, la afinidad es mayor por los cationes divalentes que por los monovalentes. Entre los divalentes, la afinidad es mayor por el Ca que por el Mg y entre los monovalentes, mayor por el K que por el Na, debido a que este último y el Mg tienen mayor radio iónico hidratado que K y Ca, respectivamente.



Los  $H^+$  neutralizarán los óxidos, hidróxidos y carbonatos cálcicos, transformándolos a bicarbonatos solubles.



Manteniendo 3 bar de presión parcial del gas en el líquido, que tenderá a igualarse con la presión del gas fuera de éste cuando se equilibren ambos, la carbonatación está concluida. La regulación del proceso se realiza mediante el control del pH de las reacciones (disminuye el pH a partir de un nivel básico a un punto de ajuste programable y que simplifica sustancialmente cualquier proceso de ajuste éste). Todo el carbonato de calcio no será soluble en el agua a no ser que baje a 8.3 – 8.4, punto de pH en el que la presencia de carbonatos es mínima y el de bicarbonatos máxima. Regulando la inyección de  $CO_2$ , se mantiene este pH. Por debajo de 4.5 existe considerable riesgo de pérdida del  $CO_2$ .

Tras quedar disuelta toda la cal en forma de bicarbonatos y decantadas las cenizas en el reactor, manteniendo la presión en éste en 3 bar, la disolución se extrae a un segundo reactor (Descarbonatador), y las cenizas se extraen a la fase A.W.A. En el Descarbonatador, mediante vacío y aplicación de calor (variables que rompen el equilibrio a favor del desplazamiento reversible a la izquierda de la ecuación de carbonatación), se obtiene como resultado la precipitación de carbonatos cálcicos, ya que al incrementar la temperatura o disminuir la presión parcial del  $CO_2$ , se está favoreciendo el desprendimiento del gas de la disolución.

El calentamiento de la disolución se realiza en el mismo conducto de trasiego del reactor de Carbonatación al de Descarbonatación, mediante inserción de una válvula (figura.4) a través de la cual se inyecta vapor de a 3 bar y  $300^\circ C$  directamente al paso de los  $2 m^3$  de disolución, incrementando la temperatura de ésta, desde  $15^\circ C$

a 80°C. La disolución calentada es sometida a una depresión (desde 3 bar hasta 0.01 bar). Con estas dos variables se consigue que todo el CO<sub>2</sub> disuelto se desprenda favoreciendo la precipitación de los carbonatos. El CO<sub>2</sub> desprendido se recupera y reacondiciona para volver a utilizarse en el proceso de carbonatación. El carbonato precipitado, se extrae y acondiciona para aplicársele una calcinación en horno y conseguir óxido de cal (CaO) de alta reactividad para ser reutilizado en el tratamiento de los gases de combustión en los procesos de incineración de (RSU).

Las ceniza resultante del tratamiento en el Carbonatador, están exentas en un 90% de dureza cálcica y con un índice de Langeliere comprendido entre -0.3 y 0.3, quedando listas para la fase de extracción de metales pesados, proceso llamado A.W:A. Este proceso se realiza en dos fases de solubilización de sales de metales pesados: una Supercloración y una solubilización ácida con agua regia. Se realiza por lotes en reactor con agitación en sistema abierto, en el que se lleva a la ceniza a disolución en medio acuoso en relación sólido líquido de 1:3 (1 Tn de ceniza por 3 m<sup>3</sup> de agua). El agua a usar en esta fase es el resultante del proceso de Descarbonatación, filtrado de carbonatos y que conserva una temperatura media de 70°C cuando llega al reactor A.W.A. En este reactor las cenizas son sometidas primeramente a un tratamiento con ácido Hipocloroso (HClO<sub>2</sub>) resultante de la reacción del agua con Cloro (gas) a 10 bar de presión. El Cloro (gas) proviene del siguiente proceso, la electrodiálisis. Con el agua a 70°C se provoca el desprendimiento de la disolución del cloro como gas, pero al ser un sistema de reactor hermético y que consta de agitación, el cloro gas evaporado vuelve a la disolución gracias al incremento de su presión parcial. La regulación del proceso se realiza mediante control del pH de la disolución y del potencial de óxido – reducción (OPR), que es una medida (en mV) de la actividad oxidativa del medio acuoso, de manera muy similar a un electrodo de pH. Permite vigilar y registrar de manera muy sencilla los niveles críticos del Cloro. El electrodo de ORP se encuentra en contacto con el agua a tratar y continuamente lee el valor en milivolts del potencial del agua, si el voltaje disminuye de cierto valor límite, á una electroválvula permite el paso de Cl<sub>2</sub> y lo impide cuando alcanza una concentración determinada de éste. De manera simultánea se regula el pH, entre 7,2 y 7,6, asegurándose una eficacia óptima de los procesos oxidativos en el reactor. Trabajar a pH menores 7,2 no es aconsejable debido a la formación de Cloraminas. Estas son un producto residual resultante del proceso de destrucción, llevada a cabo por el cloro libre, de los agentes contaminantes. Este cloro residual no es un problema cuando el pH es superior a 7,2, ya que el ácido hipocloroso, que se sigue produciendo, oxida las Cloraminas y las

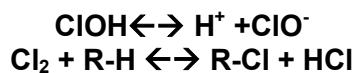
convierte en gas nitrógeno. Cuando el pH es 7 o inferior, se forman Tricloraminas ( $\text{NCl}_3$ ), que no pueden ser oxidadas por el ácido hipocloroso, y que aumentan su concentración conforme aumente la concentración del cloro libre. La descomposición del HClO en el agua da lugar a la formación de  $\text{O}_2$  responsable de la acción oxidativa.

5 El motivo de la aplicación de ácido Hipocloroso es el de provocar reacciones redox del HClO con las sustancias inorgánicas que son muy rápidas y encaminadas a la formación de cloruros, así como la oxidación de la materia orgánica. La materia orgánica puede adsorber tan fuertemente a algunos metales, como es el Cu, que pueden quedar en posición no disponible formando complejos organometálicos.  
10 Siendo muy difícil su extracción. De esta manera, oxidada la materia orgánica, los metales pesados podrán migrar con mayor facilidad a lo largo del perfil y ser disueltos como cloruros.

15 Cuando se adiciona al agua cloro en forma de cloro gas, el valor inicial del pH del agua tiende a disminuir a la vez que se reduce la alcalinidad por neutralización y se descompone dando ácido clorhídrico y ácido Hipocloroso (HClO), que se descompone a su vez para formar oxígeno. A ello se debe el poder oxidante del agua de cloro:



20 Se debe mantener el pH < 7.5 para favorecer la creación de HClO (Hipocloroso) porque a un pH mayor se favorece la de  $\text{ClO}^-$  (Hipoclorito). La reactividad del ácido hipocloroso es mayor que la del ión hipoclorito. El HCl es neutralizado por la alcalinidad del agua y el ácido Hipocloroso. Este se ioniza descomponiéndose en iones hidrogeno e iones hipoclorito:



25 Se aprecia que la materia orgánica se combina con el cloro y éste se reduce a la forma de cloruro. Asimismo, el cloro es capaz de oxidar muy rápidamente sustancias inorgánicas reductoras.

30 De esta manera se reutiliza un subproducto del proceso ( $\text{Cl}_2$ ), en este caso, de la electrodiálisis. Oxida la materia orgánica que tengan las cenizas y que acomplejan los metales pesados y a su vez se reduce el uso de reactivos siguientes, a destacar, (HCl) ya que se favorece la formación de cloruros.

35 Las cenizas y la disolución obtenida en este tratamiento con ácido hipocloroso son tratadas a continuación con Agua Regia (Mezcla 1:3 de ácido Clorhídrico y ácido Nítrico) en el mismo sistema (6) que la Supercloración. En el caso de extracción ácida, cabe destacar que el ácido disuelve o destruye la estructura sólida de las cenizas volantes, favoreciendo el objetivo buscado, al darse una posterior liberación de los

contaminantes que estaban previamente encapsulados en la matriz sólida de las mismas. Si se realiza la extracción en medio alcalino, solamente pueden liberarse metales de sales muy solubles, como cloruros, por lo que este tipo de extracción no es recomendable y sólo se aplica la extracción ácida. Los reactivos químicos no destruyen a los contaminantes solo los disuelven y se les extraen. Por tanto se origina mínimo residuo de los contaminantes concentrados que deben ser tratados o almacenados. Duración del tratamiento de 10 a 40 minutos que incluye Supercloración, acidwash, lavado de cenizas y extrusado, (figura.6). Los dos agentes extractantes ácidos son: Clorhídrico y Nítrico, (Agua Regia). El agua es el vehículo de transporte como en el caso de lavado. Se trata una técnica ex situ que consta de agitación y por la que se obtienen Cloruros.

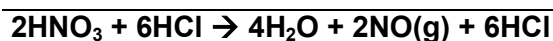
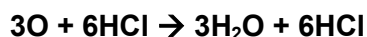
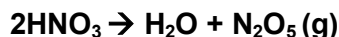
Durante la reacción con ácidos, se debe prestar verdadera atención a la liberación de gases como óxidos Nitrosos,  $\text{SH}_2$  de la disolución de los sulfuros, desprendimientos de  $\text{CO}_2$  de la disolución de los carbonatos,  $\text{H}_2$  de la disolución de metales libres y de  $\text{Cl}_2$  de los agentes oxidantes fuertes. También aquí, a la liberación de gases como sulfuros por la producción de azufre libre; la presencia de un vapor morado indica yoduro ( $\text{I}_2$ ), la de vapores marrones se atribuye a la generación de  $\text{NO}_2$ , producto de la oxidación de un metal libre, o la generación de bromo producto de la descomposición de un bromuro. El volumen de generación de estos gases producidos en la reacción, es mínimo y son conducidos a la zona de incineración de los hornos de RSU para su oxidación térmica, inyectándolos por una lanza del tipo de las lanzas de inyección de amoniaco de los propios procesos. Posteriormente reciben el mismo tratamiento que los gases de combustión.

Los metales residuales no liberados por el agua regia están unidos principalmente a silicatos, y se consideran poco importantes en lo que respecta a movilidad y comportamiento de dichos metales.

Se utiliza el agua proveniente del reactor de descarbonatación a  $70^\circ\text{C}$  con el fin de economizar en medios (agua) y de ahorro energético al no tener que calentar ésta para dicho proceso. A su vez, mantener la disolución con una temperatura por encima de  $65^\circ\text{C}$  es de suma importancia ya que el mercurio y el plomo en disolución, pueden precipitar por la reacción de doble descomposición y tipo iónico que origina al instante que la sal insoluble precipite, si no se trabaja por encima de la temperatura indicada. Es decir, ni la acción del Agua Regia es suficiente para evitar esto y que precipiten mezclándose de nuevo con las cenizas. El agua regia es un disolvente poderoso debido al efecto combinado de los iones  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , y  $\text{Cl}^-$  en disolución. (La oxidación se favorece por la capacidad complejante del ion  $\text{Cl}^{2-}$ ). Los tres iones



reaccionan incluso con los átomos de oro y platino, por ejemplo, para formar agua, óxido nítrico o monóxido de nitrógeno (NO) y el ion estable  $\text{AuCl}_4^-$ , que permanece en disolución.



El HCl disuelve la mayoría de los óxidos. Hidróxidos, sales básicas, sales de ácidos débiles, sales de ácidos volátiles y metales libres ubicados sobre el hidrógeno en la serie electromotriz. En el otro disolvente, el  $\text{HNO}_3$  se disuelven las sustancias que no lo hacen ni en agua ni en clorhídrico, es decir, los metales situados por debajo del hidrógeno en la serie electromotriz exceptuando el oro, el platino, los sulfuros de arsénico, cobre, bismuto, níquel y cobalto, los haluros de plomo y mercurio. Conjuntamente, como Agua Regia, se dan los siguientes tipos de reacciones químicas:

- de disociación (sales solubles de cationes neutros o poco ácidos, hidróxidos alcalinos, alcalinotérreos y de TI).

- Redox (metales alcalinos y alcalinotérreos, todos los metales e incluso los de carácter noble)

- Ácido – base (sales solubles de cationes ácidos., sales poco solubles de aniones protonizables, todos los óxidos e hidróxidos).

- De complejación: (todos los sulfuros).

Así, por ejemplo el clorhídrico no disuelve el mercurio, sí lo hace el nítrico pero lentamente. Pero cuando se calienta, este se disuelve y se convierte en nitrato mercúrico, que reacciona con más HCl para formar cloruro mercúrico.



Manteniendo la temperatura de la reacción entre 60 – 65°C, controlando de continuo el pH, inyectando más o menos ácido y mediante medida en continuo de la conductividad de la disolución, que aumenta a medida que se van disolviendo más sales, se influye en la evolución y conclusión de esta etapa. Será necesario añadir un exceso de HCl con el fin de rebasar el Ps (producto de solubilidad), más allá del punto de equivalencia, con el fin de acidular la disolución y también para impedir que los cloruros pasen al estado coloidal por la tendencia que tienen estos de formar complejos clorurados solubles como  $(\text{Cl}_2\text{AG})^-$ ,  $(\text{Cl}_3\text{Ag})^{-2}$ ,  $(\text{Cl}_4\text{Pb})^{-2}$ .

El seguimiento del pH (8) será una referencia para comprobar la

evolución del proceso, que se controla también mediante conductimetría. A medida que se van disolviendo los metales pesados y formando cloruros, la conductividad irá en aumento hasta que todas las sustancias proclives a reaccionar, lo hagan.

5 En (figura.8) se muestra la gráfica típica de conductividad Vs. Volumen de ácido agregado durante la valoración conductimétrica de nuestra disolución de bases con agua regia. A medida que se agrega el reactivo (agua regia), los  $\text{OH}^-$  de las bases van siendo consumidos por los  $\text{H}^+$  para formar agua. Estos  $\text{OH}^-$  son progresivamente sustituidos por iones  $\text{Cl}^-$ , los cuales poseen una menor conductancia iónica que los  $\text{OH}^-$ , y por lo tanto la conductancia de la disolución disminuye. Luego del punto 10 equivalente, el exceso de iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{H}^+$  provoca el aumento de la conductancia de la disolución verificándose la segunda recta que se observa en dicha gráfica. La pendiente de la recta correspondiente a la fase final de la reacción (más allá del punto equivalente) es mayor que la pendiente inicial debido a que la suma de las conductividades iónicas de los cationes y el  $\text{OH}^-$  es menor que la correspondiente 15 suma para los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$ .

Terminada la disolución, y todos los metales pesados disueltos como cloruros, se separa la fase sólida de la líquida por decantación. Se extrae la disolución y se conduce al último proceso, La electrodiálisis reversible (E.D.R). Este es un proceso de separación electroquímico en el que los iones son transportados como consecuencia 20 de la aplicación de un campo eléctrico, a través de una serie de membranas de intercambio iónicas (aniónicas y catiónicas).

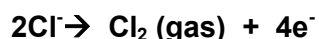
Como resultado de este proceso se obtiene un agua producto con una concentración de sales menor que el agua de alimentación y un subproducto de rechazo, la salmuera, con una elevada concentración de sales. Las dos corrientes de 25 agua fluyen en paralelo entre las membranas: el agua producto se desala progresivamente, mientras que la salmuera se va concentrando también progresivamente. Los cationes del agua a tratar atraviesan la membrana catiónica hacia el cátodo pasando a continuación a la salmuera. De similar manera, los aniones del agua a tratar atraviesan la membrana aniónica hacia el ánodo pasando después a 30 la salmuera. Por lo tanto, en el proceso de electrodiálisis sólo se mueven a través de las membranas los sólidos disueltos pero no el solvente (agua).

Es importante establecer que la operación de la EDR no requiere agua micro filtrada ( $0,1-0,2 \mu$ ). Un sistema de pre tratamiento físico-químico (F/Q) es todo lo que se necesita. Las membranas aniónicas se ensucian muy rápidamente, en días o 35 semanas en función del I.L (Indice de Langelieri) de las sustancias. Para evitar esto se utiliza la Electrodiálisis Reversible. En la electrodiálisis normal, se aplica una

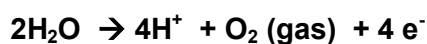
polaridad fija a los electrodos. En la reversible, se invierte la polaridad secuencialmente con lo que se genera auto limpieza continua.

En general, en la electrólisis de soluciones acuosas de cloruros, en el ánodo se desprende cloro y la reacción catódica puede consistir o bien en el desprendimiento de hidrógeno con producción de alcalinidad o en la precipitación del metal, según la posición que éste último ocupe en la serie de los potenciales electroquímicos. En el caso de cloruros de metales alcalinos a un  $\text{pH} < 4$ , se produce cloro y a un valor de  $\text{pH}$  superior, hipocloritos de metales alcalinos. Por lo que se regula el proceso añadiendo  $\text{HCl}$  a la celda para mantener el  $\text{pH} < 4$  y favorecer el desprendimiento de  $\text{Cl}_2$  que se aprovecha en la fase de Supercloración.

Cuando un agua entra en contacto con un ánodo (+), el ión cloruro se convierte en cloro gas y cede 2 electrones, se oxida.



El agua se disocia en protones y genera  $\text{O}_2$  (gas). Al generar protones, por el carácter muy ácido de estos, baja el  $\text{pH}$  del concentrado, siendo menor el riesgo de incrustaciones.



Por lo tanto, en un electrodo con carga positiva, siempre habrá desprendimiento de cloro gas, de  $\text{O}_2$  y bajará el  $\text{pH}$ .

Se debe controlar la presión de entrada a la celda para evitar que se supere la presión máxima admisible en la celda de 3 bar. Además se debe controlar que la diferencia de presión entre el circuito de concentrado y diluido no sea mayor a 0.3 bar para evitar roturas en las membranas. También se debe controlar el caudal que no debe ser menor a 375L/h en el diluido y 80L/h en los electrodos.

El control de los parámetros de operación se realiza de forma continua tomando valores de los respectivos indicadores y también manualmente. Los principales parámetros a controlar son:

- Voltaje de la celda.
- $\text{pH}$  del circuito de concentrado, del diluido y del catolito.
- Densidad del concentrado y del diluido.
- Conductividad del concentrado y del diluido.
- Temperatura del concentrado (entrada del tanque).
- Caudal del circuito de concentrado, del diluido y del catolito.
- Volumen del tanque de producto.

Se puede observar en la (figura.9) como evolucionan las corrientes de concentrado y diluido. Se introduce la disolución problema en un tanque de diluido fijando flujos de

cada circuito por medio de rotámetros, (el mismo flujo para todos, 200 l/h). Se trabaja con voltaje a 30 V. de CC. Se toman muestras de diluido y concentrado continuamente a medida que el amperaje varía en el tiempo, cada 3 min aproximadamente, midiéndose de cada muestra su conductividad para llevar un control de la desalación.

5 Cuando la conductividad o el amperaje no varían, se da por concluido el proceso.

Se observa un aumento de la temperatura independiente de la corriente, ello es debido principalmente a la recirculación de los fluidos a través de las bombas centrífugas que se calientan por la fricción de los “impellers”. Este factor es de considerar ya que un aumento de temperatura genera un aumento de los valores de la conductividad. Se observa también la disminución del amperaje en el transcurso del proceso, el cual se produce por el aumento de la resistencia de las celdas a medida que la concentración de iones disminuye en la corriente del diluido, y para mantener el voltaje fijo y cumplir con la Ley de Ohm el amperaje debe de disminuir.

10 Se puede afirmar estas premisas de trabajo en cuanto a los cloruros. También se puede afirmar que su concentración en el diluido va en descenso progresivamente a medida que aumenta en el concentrado. En la mayoría de los casos el porcentaje de reducción tanto para los cationes como para el cloruro es superior al 99% consiguiéndose concentraciones en las aguas tratadas de hasta 20 a 14 ppm de cloruros.

15 La velocidad de flujo de las aguas tratadas en el equipo afecta al proceso. A mayores flujos la velocidad de desalación es mayor.

El proceso de electrodiálisis es más eficiente a mayor caída de potencial, ya que se logra la separación de iones en menos tiempo. Y el consumo de energía para una operación de desalación es alrededor de los 34 - 36 Wh/l en promedio.

20 Se está consiguiendo en primer lugar un agua con condiciones muy buenas de desmineralización, aplicable ésta en la fase de Carbonatación. También se obtiene un concentrado en hidróxidos de metales pesados del 99%, con los que se ha conseguido extraer los metales pesados de las cenizas. Dos opciones son llevar estos hidróxidos a tostación para transformarlos en óxidos, menos contaminantes, o llevarlos a un gestor autorizado para su transformación. También Se extrae de esta fase,  $\text{Cl}_2$  y  $\text{H}_2$ . El primero para la fase de Supercloración transformándolo en ácido hipocloroso. Y el segundo como combustible auxiliar por tener éste un alto poder calorífico con el consecuente ahorro en gas natural, en la calcinación de los carbonatos cálcicos para su conversión en óxidos de cal.

30 Llegados a éste punto, se asegura que el resultado son unas cenizas tratadas exentas de cloruros, compuestos cálcicos y metales pesados. Sólo forman las

cenizas, compuestos de base carbónica, sílice y materiales inocuos, haciéndolas totalmente inerte y cambiando su clasificación a cenizas no peligrosas, siendo otra opción, la de incluirlas como material de acople a asfalto, cementos, etc.

5 La reducción del volumen de residuo es un factor importante en el desarrollo y operación de casi todos los sistemas de manejo de desechos sólidos. Por eso, finalmente las cenizas se envían a una línea de secado (figura.10) hasta dejarlas con menos del 0.5% de humedad. Esta línea contiene un equipo llamado “expeler”, que es un tornillo sin fin que comprime la ceniza contra un cabezal perforado y un “expandor” que es un equipo similar al anterior donde además se comprime la ceniza  
10 para elevar su presión y temperatura por encima de la de ebullición del agua, para a continuación mediante boquillas de tamaño reducido, evaporándose el agua de forma súbita al producirse una reducción brusca de presión. Esto resulta en una ceniza con una humedad inferior al 0,5%.

15 Por último, a la ceniza en una “caja caliente” se la disminuye el contenido de humedad hasta un 45% aproximadamente. De seguido se enfría en un elevador vertical y se embala en big-bags o se trasiega a un silo para su gestión o venta como residuo no peligroso.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

20 “Para complementar la descripción y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

25 **Figura 1.- Muestra un esquema del proceso CARBODESC, que incluye Carbonatación y Descarbonatación y las variables que trabajan en dichos procesos.**

**Figura 2.- Muestra una vista en perspectiva del Reactor Carbonatador.**

**Figura 3.- Muestra vista de la válvula de inyección de vapor del Descarbonatador.**

**Figura 4.- Muestra una vista en perspectiva del Reactor Descarbonatador.**

30 **Figura 5.- Muestra una vista en perspectiva del Reactor A.W.A.**

**Figura 5.-Muestra un esquema del proceso A.W.A que incluye la fase de Supercloración y la fase de solubilización ácida con agua regia.**

**Figura 7.- Muestra la curva característica de neutralización de las bases presentes en la disolución en reacción con agua regia.**

35 **Figura 8.- Muestra curva característica de conductimetría Vs al volumen de agua regia.**

Figura 9.- Muestra las curvas típicas de conductividad en función de la distribución de las sales solubles en el proceso E.D.R. La corriente de concentrado será más rica en sales solubles, la conductividad aumentará. Y la de diluido tendrá una progresiva disminución de la conductividad al ir disminuyendo la concentración de sales en ésta.

5 Figura 10.- Muestra un sistema de acondicionamiento básico de cenizas para extraerlas la humedad. Se pueden observar distintos equipos para tal fin.

Figura 11.- Esquema general del Proceso.

## REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

10

La realización preferente de la invención se desarrolla en las propias plantas de incineración de RSU. Se constituye a partir de tres etapas. La primera comprende el paso por dos reactores. En el primero (figura.2), se realiza la Carbonatación en la que se mezclan las cenizas con agua desmineralizada a 15°C y en relación 1:2 Ceniza –

15

agua), y se le inyecta CO<sub>2</sub>. En el segundo se produce la Descarbonatación, de la disolución resultante de la Carbonatación, mediante incremento de calor de ésta y aplicación de vacío. La segunda etapa consta de dos fases llevadas a cabo en el mismo reactor: Supercloración, mediante inyección de Cloro gas a pH 7 – 7.5 para transformarlo en ácido Hipocloroso y oxidar materia orgánica y parte de la inorgánica transformarla en cloruros; una segunda, A.W.A. (figura.5), que mediante la incorporación de Agua Regia (mezcla de HCl y HNO<sub>3</sub> 1:3) solubiliza todos los compuestos inorgánicos restantes, transformándolos a cloruros de metales pesados.

20

Se cuenta a su vez con la instrumentación pertinente para el registro y control automático de las variables del proceso: medios de agitación, térmicos y dosificación

25

de productos (Cl<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Agua Regia, Vapor y Cenizas). También se dispondrá de los tanques necesarios para el almacenamiento de los reactivos, así como de los productos resultantes, así como de una pila de membranas para la E.D.R y de los equipos de acondicionamiento de las cenizas y del CO<sub>2</sub>. Las cenizas se llevarán desde los silos de almacenamiento de las plantas de RSU por transporte neumático hasta

30

los dispositivos de esta invención que estarán instalados en las mismas infraestructuras de las empresas clientes. El vapor necesario para el calentamiento de la disolución de los bicarbonatos cálcicos es extraído del generado en el proceso de combustión de los RSU y si fuera necesario se lamina para adecuar su presión. En conclusión, se da la opción de tratamiento en las mismas plantas en las que se

35

generan estos residuos, o de realizarse en una única, a mayor escala para poder tratar conjuntamente los residuos de varias de estas incineradoras.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para el tratamiento ácido de las cenizas volantes mediante el cual se extraen los metales pesados y se recupera el Calcio presente en cualquiera de sus formas químicas, como óxido de cal que comprende las siguientes etapas:

1. Carbonatación mediante inyección de CO<sub>2</sub> a una disolución acuosa de cenizas. Se obtienen: primero, cenizas exentas de cal que contienen los metales pesados; segundo, una disolución de Bicarbonatos Cálcicos.

2. Descarbonatación de la disolución de Bicarbonatos cálcicos por calentamiento y aplicación de vacío. Se obtienen Carbonatos Cálcicos.

3. Calcinación de los carbonatos cálcicos obtenidos en la etapa de Descarbonatación para la obtención de óxidos de Cal reutilizables en los propios procesos de incineración de RSU.

4. Primera acidificación de las cenizas provenientes de la etapa de carbonatación, mediante ácido hipocloroso. Se obtienen algunos cloruros de metales pesados y la oxidación de la materia orgánica presente en las cenizas.

5. Segunda acidificación de las cenizas, denominada A.W.A (Acid Washing Ash), con agua regia. Se consigue solubilización completa a forma de cloruros de todos los metales pesados.

6. Electrodialisis reversible, denominada (E.D.R) de los cloruros de metales pesados de la segunda acidificación de las cenizas obteniéndose: primero, un 99% de concentrado de metales pesados como hidróxidos; segundo, un agua tratada a nivel de agua desmineralizada.

2. Un procedimiento para el tratamiento ácido de las cenizas volantes de incineración de RSU según reivindicación 1 caracterizado porque en la etapa (1) de Carbonatación, se separa la cal de las cenizas volantes provenientes del tratamiento de los gases ácidos de la combustión de RSU, mediante inyección de CO<sub>2</sub> a P<sub>CO2</sub> de 3 bar; en disolución 1:2 de cenizas volantes en agua desmineralizada a 15°C; y en reactor cerrado (figura.2), con agitación y regulación automática de pH entre 6.5 y 8.3. Se consigue: la disolución de toda la cal presente en las cenizas a forma de Bicarbonatos Cálcicos; y además, unas cenizas que contienen los

metales pesados que están exentas de un 90% de dureza cálcica.

3. Un procedimiento para el tratamiento ácido de las cenizas volantes de incineración de RSU según reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque en la etapa (2) de Descarbonatación, se transforman los bicarbonatos cálcicos disueltos en la etapa (1) de Carbonatación, a carbonatos cálcicos precipitados al aplicar vacío, e inyectando vapor a 3 bar de presión y 300°C, por lo que se incrementa la temperatura de la disolución bicarbonatada desde 15°C hasta 80°C y se favorece el desprendimiento de CO<sub>2</sub>. Se obtiene la precipitación de la cal en forma de carbonatos cálcicos y una fase acuosa, de pH y temperatura comprendida entre pH 7 – 7.5 y 70°C.
4. Un procedimiento para el tratamiento ácido de las cenizas volantes de incineración de RSU según reivindicaciones 1,2 y 3 caracterizado porque en la etapa (2) de Descarbonatación, se recupera CO<sub>2</sub> y CaO, reutilizable el primero en la etapa (1) de Carbonatación, y los CaO en el tratamiento de los gases ácidos de la incineración de RSU. Comprende la calcinación de los carbonatos cálcicos, obtenidos en la etapa (2) usando como combustible principal gas natural, e Hidrógeno del proceso E.D.R como combustible auxiliar.
5. Un procedimiento para el tratamiento ácido de las cenizas volantes de incineración de RSU según reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque en la etapa (1) de Carbonatación, se obtienen cenizas sin cal a las que se inyecta en la etapa (4) de Supercloración y primera acidificación, cloro gas a una presión de 10 bar en medio acuoso, relación (1:3) ceniza – agua ya temperatura y pH comprendidos entre 70°C y pH 7 – 7.5. Resulta la formación de ácido hipocloroso, regulada mediante control (OPR) y pH a 7.4. Se obtiene oxidación de la materia orgánica y también una fracción importante de materia inorgánica disuelta formando Cloruros.
6. Un procedimiento para el tratamiento ácido de las cenizas volantes de incineración de RSU según reivindicaciones 1 y 5 caracterizado porque en la etapa (5) de segunda acidificación, denominada A.W.A, se inyecta Agua Regia a la disolución de la etapa (4) de Supercloración, que contiene algunos cloruros, y las cenizas sin calprovenientes de la etapa (1) de Carbonatación. Mediante este procedimiento se extrae la totalidad de los metales pesados, provocando su disolución a la forma de cloruros. El proceso es regulado mediante control conductimétrico. Se obtiene: por una parte, cenizas volantes exentas de metales pesados, cloruros y cal, y



caracterizadas por ser cenizas inertes con base de carbón y sílice; y por otra parte, una disolución de cloruros de metales pesados.

7. Un procedimiento para el tratamiento ácido de las cenizas volantes de incineración de RSU según reivindicaciones 1 y 6 caracterizado porque la etapa (6) de E.D.R, consiste en un método de separación de las sales de metales pesados de la disolución de cloruros de la etapa (5) A.W.A, mediante aplicación de Electrodialisis Reversible. Se obtiene: cloro gas a utilizar en etapa (4) de Supercloración; Hidrógeno gas a utilizar en etapa (3) de calcinación de  $\text{CaCO}_3$ ; agua desmineralizada para la etapa (1) de Carbonatación; y un concentrado 99% de Hidróxidos de metales pesados, como resultado final.

5

10

15

20

25

30

35

Figura.1

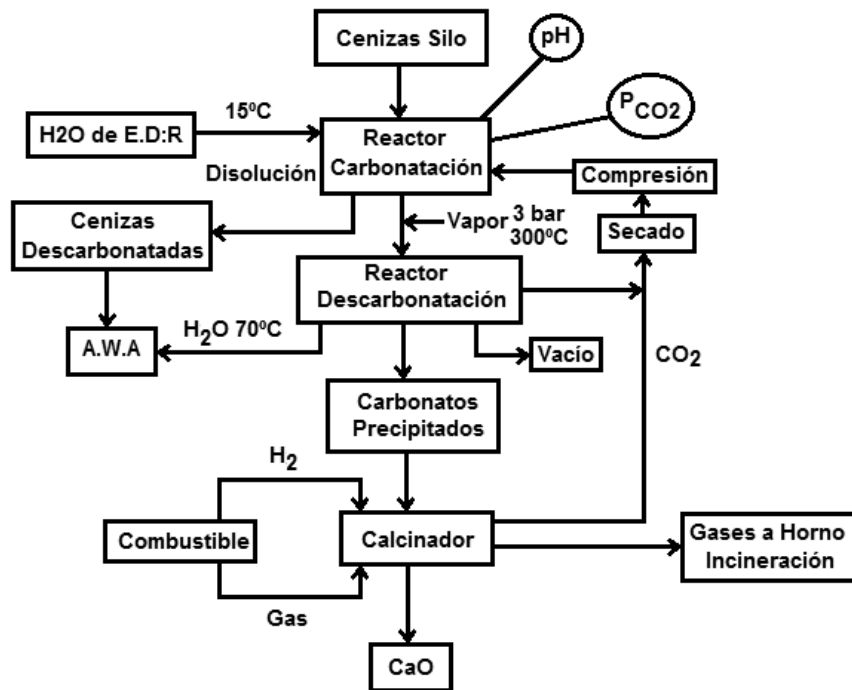


Figura.2

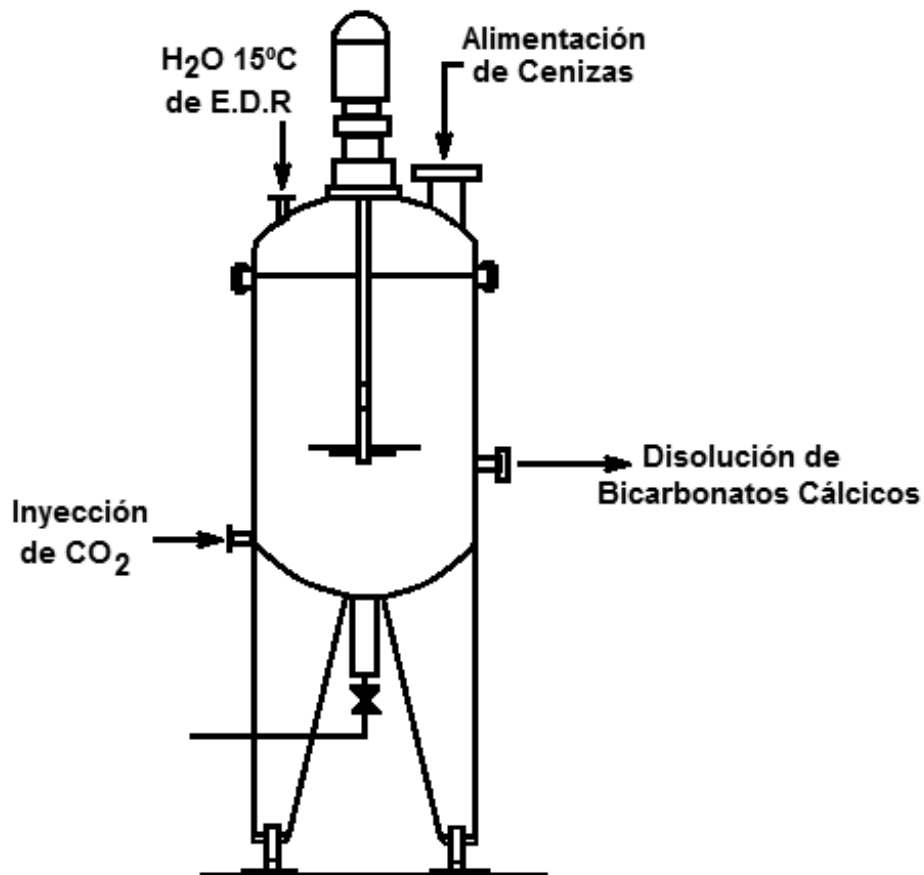


Figura.3

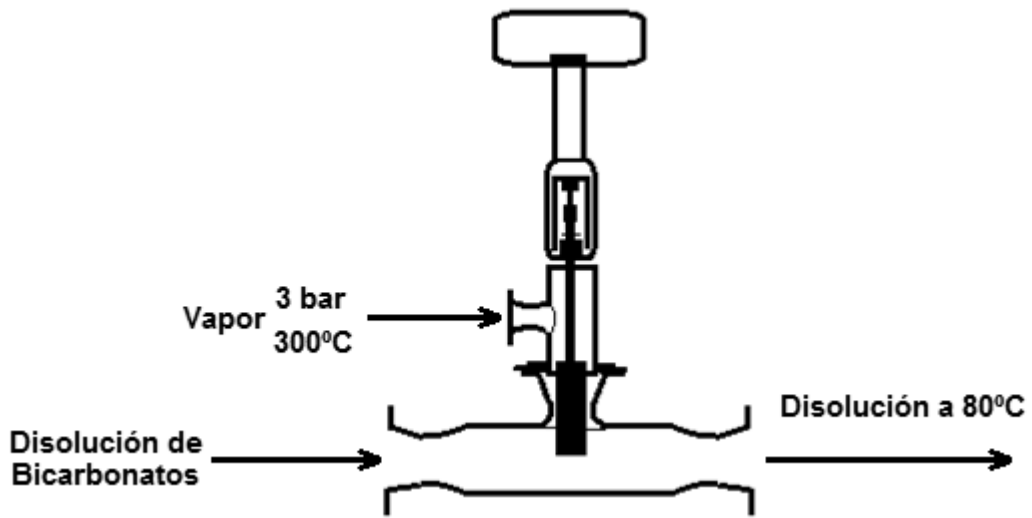


Figura.4

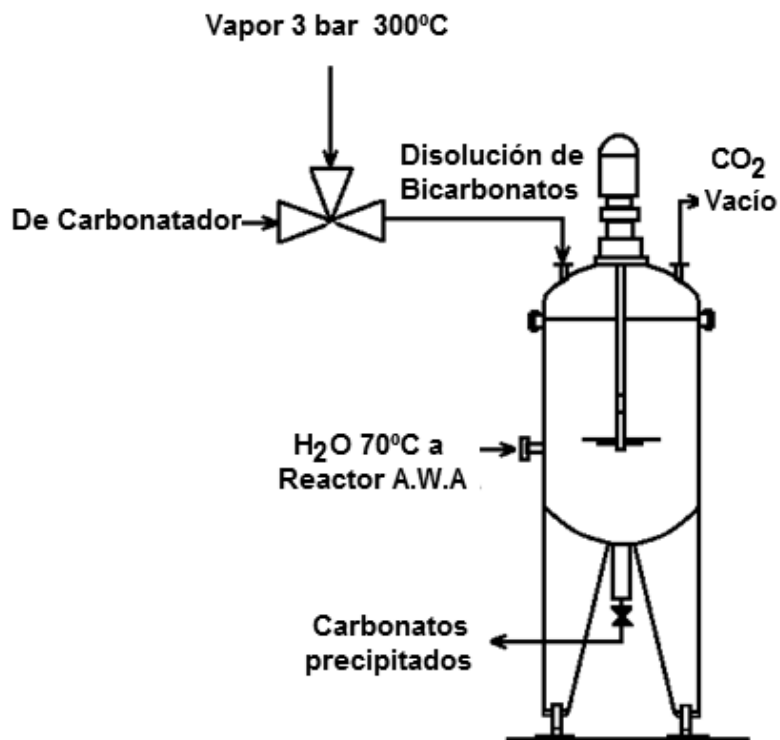


Figura.5

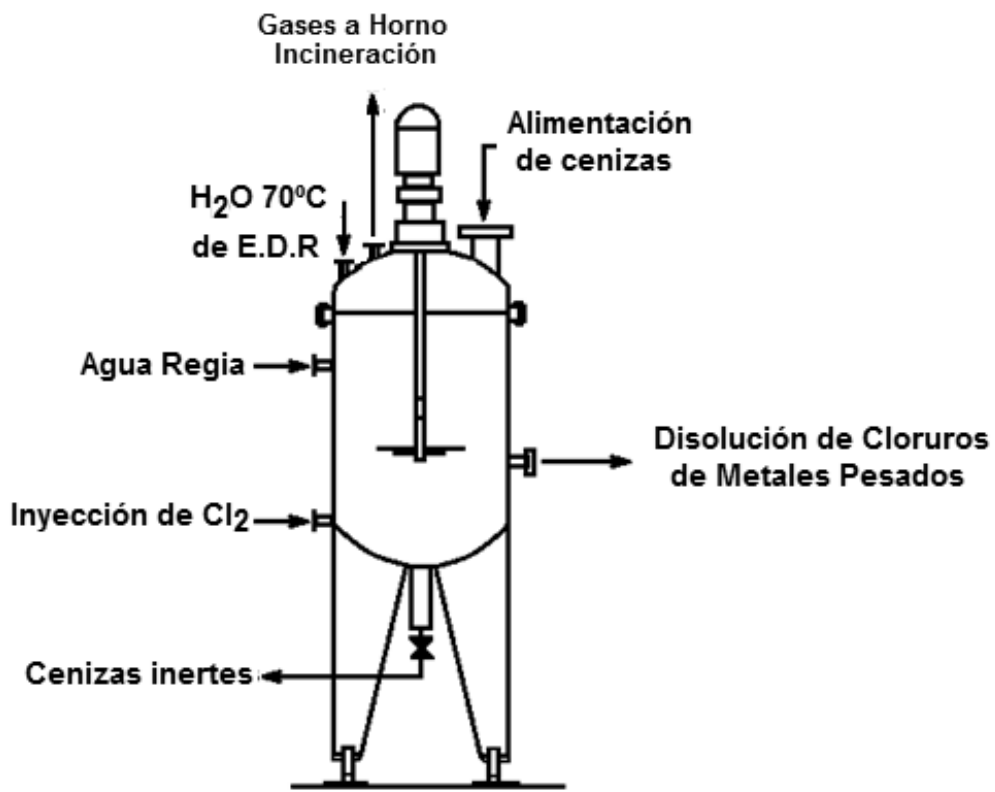


Figura.6

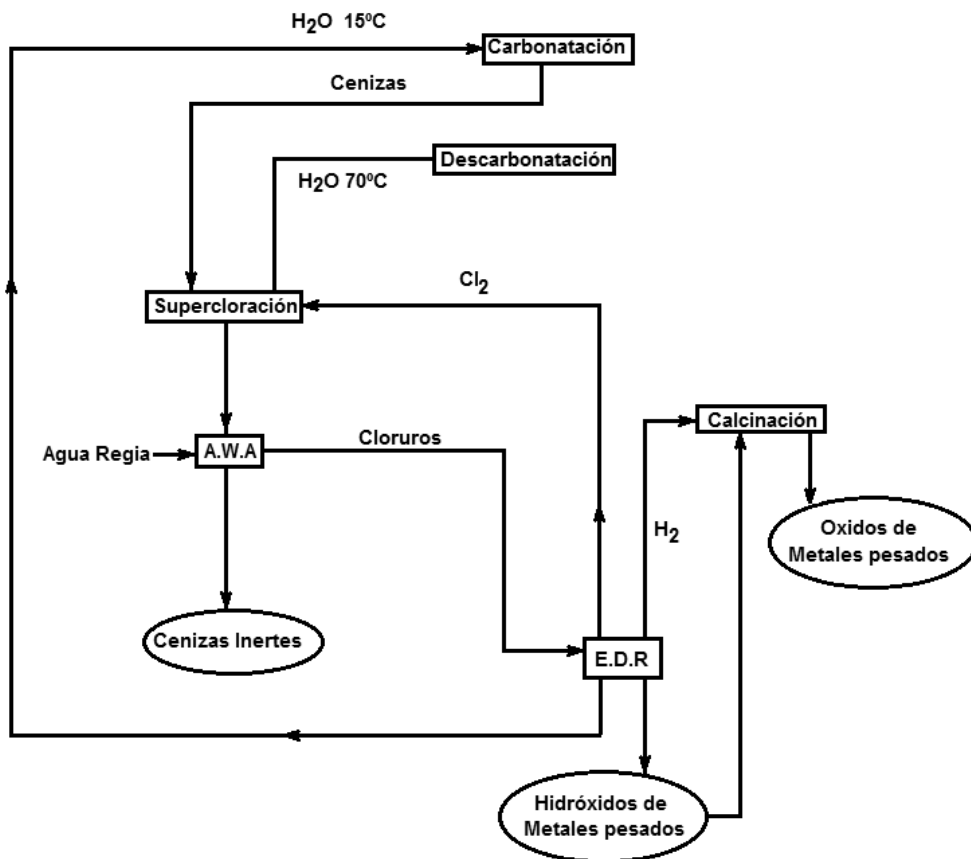


Figura.7

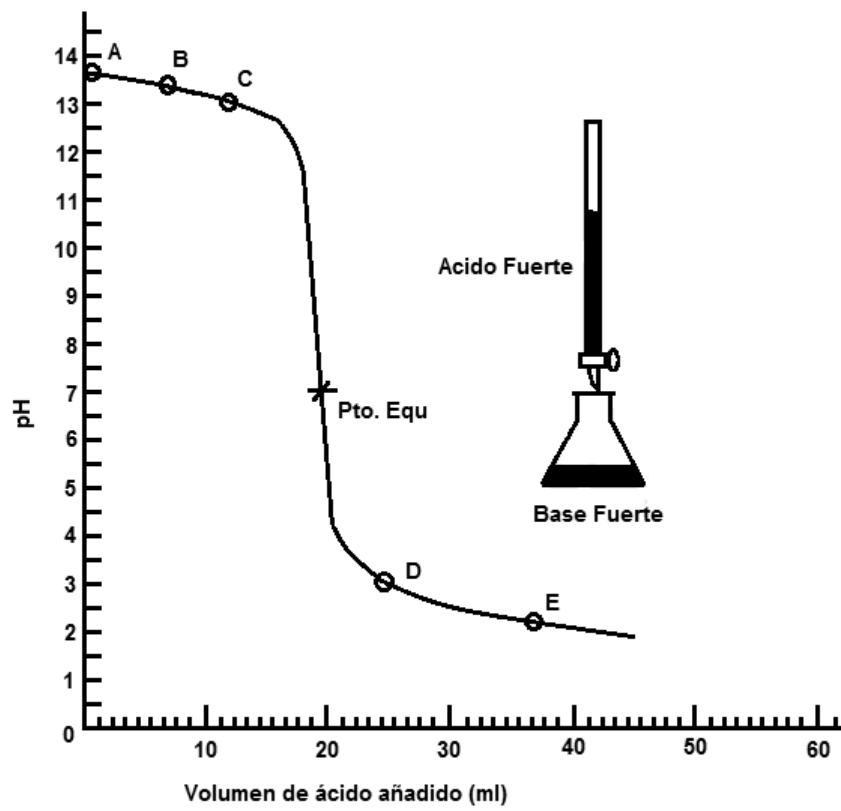
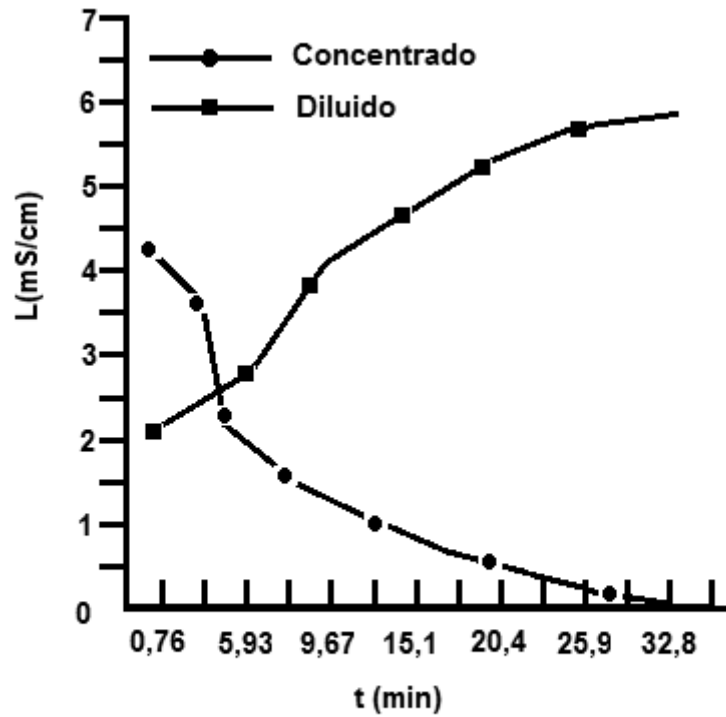


Figura.8



Figura.9



Conductividad Vs. Tiempo para la solución de diluido y concentrado

Figura.10

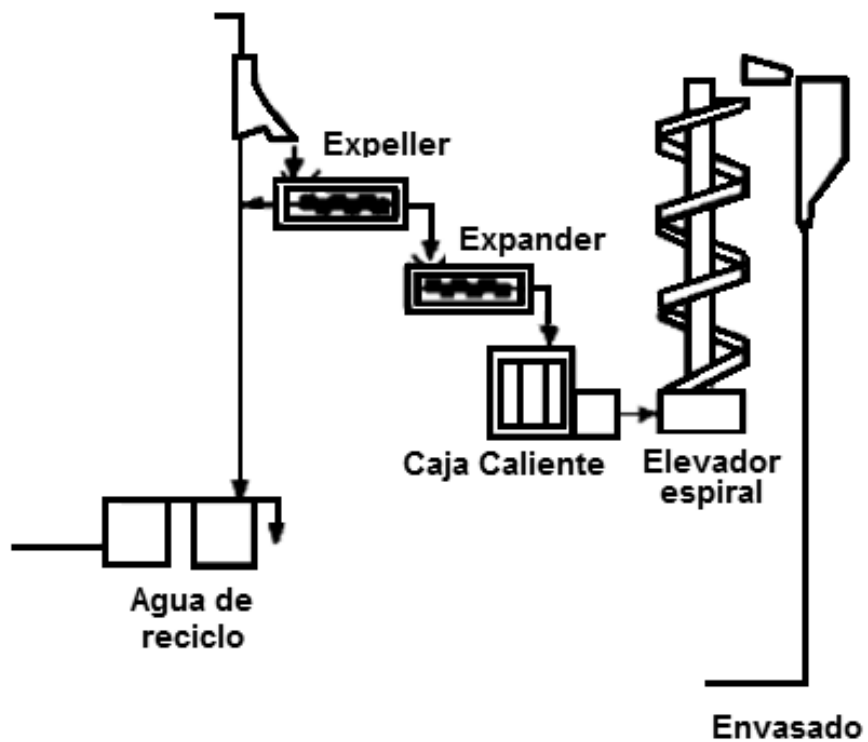
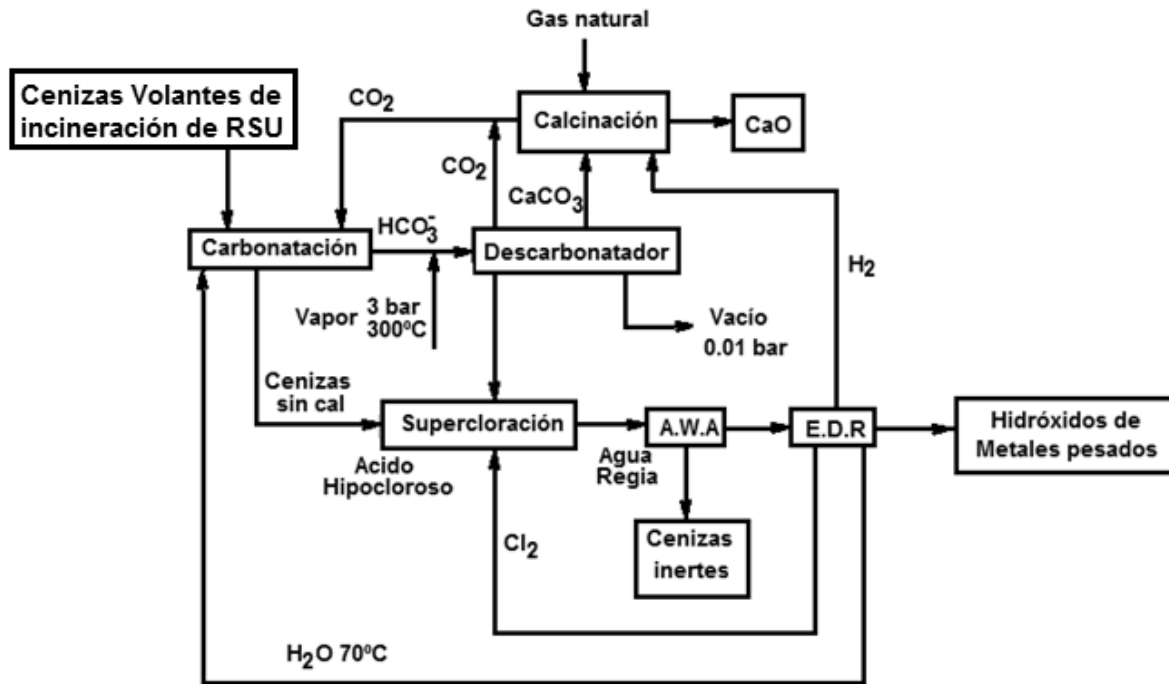


Figura.11





- ②① N.º solicitud: 201431832  
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 12.01.2015  
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B01D53/64** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2011145080 A1 (A.S.I.U.S.P.A) 24.11.2011, página 8, línea 21 – página 12, línea 16; figura 1.	1-7
A	WO 2013079804 A1 (JYVAESKYLAEN EN OY) 06.06.2013, figura 1; página 13, línea 20 – página 14, línea 31.	1-7
A	US 7842264 B2 (COOPER et al.) 30.11.2010, columna 20, línea 5 – columna 21, línea 42.	1-7
A	US 2010219373 A1 (SEEKER et al.) 02.11.2010, párrafos [128-132]; figura 2A.	1-7

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  
17.03.2016

Examinador  
A. Rúa Agüete

Página  
1/4



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

B01D

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, TXTE, TXTD

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.03.2016

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-7	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-7	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

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 2011145080 A1 (A.S.I.U.S.P.A)	24.11.2011
D02	WO 2013079804 A1 (JYVAESKYLAEN EN OY )	06.06.2013
D03	US 7842264 B2 (COOPER et al.)	30.11.2010

**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**

El objeto de la invención es un procedimiento para el tratamiento ácido de las cenizas volantes mediante el cual se extraen los metales pesados y se recupera el calcio presente como óxido de calcio mediante las etapas de carbonatación mediante inyección de CO<sub>2</sub> a una disolución acuosa de cenizas, descarbonatación mediante la aplicación de vacío y calcinación para la obtención de óxidos de cal. Las cenizas exentas de cal de la etapa de carbonatación, se acidifican primero con ácido hipocloroso y posteriormente con agua regia, para obtener la solubilización completa a forma de cloruros de los metales pesados, que se someten a una electrodiálisis reversible para la obtención de un concentrado de metales pesados como hidróxidos.

El documento D1 divulga un procedimiento para el tratamiento ácido de las cenizas volantes mediante el cual se extraen los metales pesados que comprende las etapas de acidificación con agua regia y carbonatación mediante inyección de CO<sub>2</sub>. (Ver figura 1). Se consigue la inertización de las cenizas y el aprovechamiento del calcio presente para la obtención de productos útiles en construcción. (Ver pág.23, líneas 16 a 19).

El documento D2 divulga un procedimiento para el tratamiento ácido de las cenizas volantes para la extracción de los metales pesados y tierras raras mediante dos etapas de extracción independiente empleando para ello un oxalato y una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico. (Ver figura 1).

El documento D3 divulga un procedimiento para el tratamiento ácido de las cenizas volantes para la extracción de los metales pesados que comprende las etapas de acidificación con ácido clorhídrico y carbonatación. (Ver fig. 1a).

Ninguno de los documentos D1 a D3 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un procedimiento para el tratamiento ácido de las cenizas volantes para la extracción de metales pesados y recuperación del calcio presente en las mismas mediante las etapas recogidas en la reivindicación 1 y que permite la inertización total de las cenizas.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 7 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP).