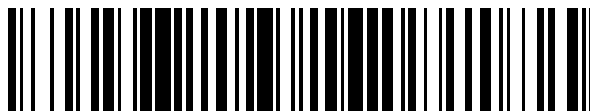


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 149**

21 Número de solicitud: 201830973

51 Int. Cl.:

**B01D 53/64** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**08.10.2018**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**31.01.2019**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**19.02.2019**

Fecha de concesión:

**03.06.2019**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**10.06.2019**

73 Titular/es:

**HERNANDO GARCÍA, Raúl (50.0%)  
C/ Magallanes, 18 - 5º Izda  
48903 Baracaldo (Bizkaia) ES y  
RODRÍGUEZ CARBALLEIRA, Pablo (50.0%)**

72 Inventor/es:

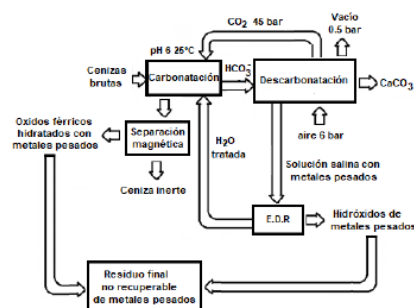
**HERNANDO GARCÍA, Raúl y  
RODRÍGUEZ CARBALLEIRA, Pablo**

54 Título: **Sistema de recuperación de cal de cenizas volantes que contienen residuos de la depuración de gases de combustión, consiguiendo la inertización de estas**

57 Resumen:

La invención se refiere a la extracción de cal de las cenizas volantes y los residuos de depuración de los gases de combustión, que como resultado se transforman en un residuo inerte. Una primera etapa incluye carbonatación con CO<sub>2</sub> en agua, obteniendo (una solución con (Ca(CO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>, sales solubles y metales pesados) y cenizas de las que se extraen magnéticamente óxidos de hierro que tienen complejados metales pesados. Una segunda etapa, descarbonatación, en la que se obtiene CaCO<sub>3</sub> precipitado y una solución salina que se procesa en una E.D.R., resultando hidróxidos de metales pesados y agua tratada. Se recuperan y reutilizan CO<sub>2</sub> y agua del proceso. Se valoriza el CaCO<sub>3</sub> para reutilizarlo en la depuración de los gases de la combustión. Se consigue obtener cenizas con perfil lixiviable muy bajo, que entran en la catalogación de residuo inerte. Queda un residuo de metales pesados y férricos como residuo gestionable.

Figura.9



Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

## DESCRIPCIÓN

Sistema de recuperación de cal de cenizas volantes que contienen residuos de la depuración de gases de combustión, consiguiendo la inertización de estas.

5

### Sector de la técnica

La presente invención "CARBODESC", se refiere a un sistema de recuperación de cal de las cenizas volantes y los residuos de la depuración de los gases de combustión. Principalmente de aquellos provenientes de la incineración de RSU y que supone la estabilización y reducción del lixiviado a un perfil muy bajo que los confiere carácter de inertes. Resulta ser aplicable en todo tipo de incineradoras de RSU, plantas de generación eléctrica (ciclos combinados, térmicas, de carbón), plantas de sinterizado y empresas con hornos de coque o altos hornos y por ello garantiza la inertización total de los residuos.

10  
15

### Antecedentes de la invención

En la actualidad se aplican diferentes técnicas relacionadas con el tratamiento de las cenizas volantes de incineradoras de RSU. Desde hace unos años se viene trabajando con el encapsulado o fijamiento a ligantes hidráulicos (solidificación y vitrificación) como los procesos recogidos en los documentos EP-A-0 362 125 y el documento W092/15536 pero sin eliminar definitivamente ni metales pesados ni sales solubles.

20

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.

25

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.

30

Otra patente 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". En 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 solitario debido a que hay fracciones grandes de metales pesados fijados a materia orgánica inquemada y a sales insolubles. Ninguna de ellas da como resultado unas cenizas inertes.

35

40

En la patente de origen nacional P-201431832 siendo la misma de titularidad de quien solicita la invención en curso, se aborda un proceso similar al motivo de invención, pero que a diferencia de éste tiene por primer objeto la inertización total de las cenizas, extrayendo todos los metales pesados y sales solubles que contienen estas y que supone también recuperar parte de la cal. Este proceso es demasiado amplio ya que se compone de tres etapas, una primera etapa que conlleva una fase de carbonatación y descarbonatación que supone la extracción de un pequeñísima fracción de cal debido a la baja presión parcial del CO<sub>2</sub> utilizado, se recupera sólo unos 7 gr de cal como CaCO<sub>3</sub> / L de disolución. Una segunda etapa que conlleva la reacción de agua regia con la ceniza tratada en la primera parte y cuyo fin es el de extraer todos los metales pesados que contiene transformándolos a forma de cloruros, una tercera etapa en la que la disolución que contiene los cloruros de metales pesados se trata en una E.D.R para separar los metales del agua. No resulta de aplicación efectiva por la poca cantidad de cal recuperada por lo que origina un excesivo e inasumible gasto de agua regia a

45

50

utilizar para extraer los metales pesados ya que se debe de emplear mucha en la neutralización alcalina para neutralizar la alcalinidad debida a la cal sin extraer y que genera un mayor residuo añadido. Además no abarca como tratamiento nada más que al sector de la incineración de residuos sólidos urbanos.

5

### Explicación de la invención

Con el procedimiento objeto de la patente "CARBODESC" se extrae y se puede reutilizar la cal existente en las cenizas que contienen los residuos de la depuración de los gases de combustión, lográndose reducir la lixiviación de contaminantes de las cenizas tratadas y que constituían un riesgo para la salud y el medio ambiente. Se propone una invención que permite una solución llevando a la práctica la técnica que nos ocupa. La incineración de residuos sólidos urbanos, plantas de generación eléctrica, hornos de coque y altos hornos, y plantas de sinterizado, generan en su proceso cenizas volantes y residuos de la depuración de gases de la combustión siendo 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 como residuos peligrosos, originando elevados gastos y riesgo para el medio ambiente.

Están formadas básicamente por óxidos, sulfuros, carbonatos, cloruros, fluoruros, silicatos,... metálicos de composición y concentración variables (figura.1). No obstante, la mayoría de los metales están presentes como óxidos, cloruros, sulfatos y 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 las sales cálcicas, cloruros y metales pesados.

El proceso se centra en la extracción de la cal, de las sales solubles y de los metales pesados. Estos últimos se encuentran adheridos a las partículas sólidas o como productos de la reacción de los metales pesados con oxidantes formando cloruros, sulfatos u óxidos.

Este proceso no altera el sistema productivo habitual de las empresas generadoras de estos residuos, sino que es una actividad complementaria de la principal desempeñada por la empresa.

La invención se refiere principalmente a la solubilización de los compuestos de cal presentes en ellas y a su transformación en bicarbonatos de cal con el fin de extraerlos de la disolución y precipitarlos como carbonatos cálcicos. Dentro del proceso se plantean dos opciones de reutilización de la cal recuperada, la primera es la reutilización en la depuración de los gases de combustión directamente como  $\text{CaCO}_3$  y otra la reconversión del  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{CaO}$  de alta reactividad mediante calcinación. Ambos para su uso como lechada de caliza o de cal viva inyectable en los Scrubbers (figura.2), para la depuración de los gases de combustión de los sectores productivos antes citados.

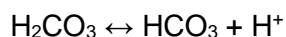
En una primera fase del tratamiento llamada "Carbonatación", se procede a tratar las cenizas y los residuos en una disolución de agua desmineralizada proveniente de la recuperación de esta en el proceso de electrodiálisis reversible (E.D.R), en relación 1:4, ceniza / agua, a una temperatura constante de 25°C en un reactor con agitación (figura.3). Se inyecta  $\text{CO}_2$  (g) a una presión parcial proporcional, suficiente para poder disolver la cantidad necesaria de  $\text{CO}_2$  que reaccione con la cal hasta formar bicarbonato cálcico (figura.3). Para los resultados de la analítica que se muestra (figura.5), se ha trabajado con un residuo con una proporción de cal de un 35%, a una presión parcial proporcional de 45 bar. Se disuelven 266 Kg de  $\text{CO}_2$  para 4

m<sup>3</sup> de agua y una tonelada de residuo, siendo capaz de reaccionar con la cal para conseguir 604 Kg de CaCO<sub>3</sub> o 338 Kg de CaO. Se recupera un 96% de la cal presente en el residuo. En función de la cal presente en el residuo y la que se quiere extraer se trabaja con la presión parcial necesaria para el CO<sub>2</sub>.

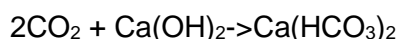
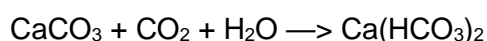
5 La interfase líquido - aire en el reactor es muy pequeña realizándose inicialmente un vacío para que la presión parcial sea únicamente la del CO<sub>2</sub>. Al disolverse el gas en el agua comienza a reaccionar con éste y con la cal a una presión parcial proporcional de 45 bar, para en este caso recuperar un 35% de cal presente en 1 Tn de ceniza produciendo una carbonatación a través de la disolución. La cal se transforma en bicarbonato cálcico a saturación de pH 6. De esta fase resultan unas cenizas con muy bajo rango de lixiviación (figura.5), observando que los valores obtenidos están muy por debajo de los exigidos por la legislación europea para considerar la posibilidad de llevarlos a vertedero de no peligrosos.

15 La elección del 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. No se añaden iones extraños al agua (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, etc.), por lo que no se producen sustancias secundarias salinas.

20 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<sup>+</sup>) que neutralizarán las bases presentes: hidróxidos y carbonatos principalmente de cal ya que en la carbonatación con CO<sub>2</sub> el complejo de cambio tiene más afinidad por los cationes divalentes que por los monovalentes, es decir, será mayor para el Ca<sup>2+</sup>.



30 Los H<sup>+</sup> neutralizarán los óxidos, hidróxidos y carbonatos cálcicos, transformándolos a bicarbonatos solubles.



40 Trabajando con el ejemplo a 45 bar, la presión parcial del gas en el líquido tiende a igualarse con la presión del gas en la cabeza del reactor. Cuando se equilibren ambos se entenderá que la carbonatación está concluida. La regulación del proceso se realiza mediante el control del pH de la disolución (comienza disminuyendo éste desde valores iniciales de pH que parten muy básicos, pH 12, hasta el valor de referencia del proceso (Ph 6) siendo ajustado automáticamente inyectando o no CO<sub>2</sub>).

45 El carbonato de calcio no será soluble en el agua a no ser que baje de 8,3. El punto de pH en el que la presencia de carbonatos es mínima y la de bicarbonatos máxima, es pH 6. Se eligió este valor de pH porque es el más óptimo desde el punto de vista de extracción de cal y porque estabiliza la movilidad de los metales pesados en las cenizas. Trabajando a pH inferiores a 5,4 se tienen mayores cantidades de metales pesados desadsorbidos de las cenizas debido a la protonación de algunos grupos funcionales comportándose la ceniza como una matriz de carga positiva, por lo que las cargas superficiales se vuelven positivas compitiendo los protones (H<sup>+</sup>) con los cationes, por ejemplo (Pb<sup>2+</sup>) y ejerciendo entonces una fuerza de repulsión entre ellos,

movilizando los cationes metálicos. Por el contrario todo el  $\text{CO}_2$  está como  $\text{CO}_2$  (g) libre y no como bicarbonatos, impidiendo la extracción de la cal.

5 Al realizar el proceso de carbonatación y trabajar con pH ácido (pH 6), se encuentra la idoneidad tanto entre la correspondencia de cal obtenida, la movilización de metales pesados y sales solubles, así como con una mínima lixiviación de contaminantes en las cenizas tratadas. Los metales experimentan una serie de reacciones entre la fase líquida y la sólida. Los metales pesados que no han sido extraídos a la solución acuosa quedan adsorbidos en las cenizas volantes y lixivian mínimamente. Estos son metales pesados acomplejados o quelados por  
10 compuestos orgánicos, o los incorporados a la matriz de la ceniza. Si no hay descomposición química de la ceniza o alteración mineral no quedarán disponibles.

15 La solución acuosa resultante de la carbonatación contiene metales pesados que se encontraban previamente en forma iónica en la disolución de ceniza en agua, o como iones en complejos de intercambio orgánico e inorgánico, o que estaban precipitados o coprecipitados. Al disminuir el pH y acidificarse se han podido extraer de la ceniza a través de la fase acuosa al descarbonatador.

20 Disuelta toda la cal en forma de bicarbonatos y parada la agitación se decantan las cenizas en el reactor, manteniendo la presión de trabajo. Posteriormente se trasvasa la solución aprovechando la diferencia de presiones entre el carbonatador y la de un segundo reactor, descarbonatador (figura.4). En éste, se trabaja con un ligero vacío (0.5 bar) lo que provoca que según entra la solución en el reactor se produzca una primera desgasificación al descender la presión parcial y desprenderse  $\text{CO}_2$  (g). Una vez transferida toda la solución, se procede a  
25 realizar una aireación forzada con un caudal de aire de 15 L/min a 6 bar, formando burbujas de aire que provocarán el desprendimiento del  $\text{CO}_2$  remanente. Esto causa un aumento del pH que produce una disminución de la concentración de  $\text{Ca}(\text{CO}_3\text{H})_2$  sin cambiar la alcalinidad. Nos conduce hasta la saturación de la cal, comenzando a precipitar  $\text{CaCO}_3$  desde un pH de 6,5 hasta 8,5. De esta manera se consigue  $\text{CaCO}_3$  precipitado con una riqueza del 95% y un  
30 tamaño de partícula entre 3.5 y 5  $\mu\text{m}$ . Junto a esta cal, precipitan también cantidades pequeñas de plomo y cinc, que en el descarbonatador según va aumentando el pH estos cationes se hidrolizan formando precipitados de mono- hidróxido de plomo ( $\text{PbOH}^+$ ). A pH superior a 8 precipitarán como  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  de color blanco. Y por reacción con los cloruros de la solución formará cloruros de plomo (II) un precipitado blanco cristalino ( $\text{PbCl}_2$ ). El cinc también  
35 reacciona con los cloruros dando un precipitado blanco ( $\text{ZnCl}_2$ ).

40 El  $\text{CO}_2$  desprendido es separado del aire mediante su licuación por aumento de presión y enfriamiento de éste recondicionándolo para volver a ser utilizado en el proceso de carbonatación. El carbonato ahora precipitado, es extraído mediante un filtro de tambor que trabaja a vacío. Posteriormente se pasa por un filtro prensa y se seca para ser reutilizada como  $\text{CaCO}_3$ , o ser mediante calcinación convertido a  $\text{CaO}$ . Es susceptible de reutilizarse de cualquiera de las dos especies en los procesos de depuración de humos de combustión de los sectores industriales antes citados.

45 La disolución salina restante una vez extraída la cal en la fase de descarbonatación, contiene una cantidad muy importante de cloruros, fosfatos, sales solubles, y metales pesados (figura.6) se trata en un proceso E.D.R, en el que se separan los metales pesados en forma de hidróxidos y se obtiene un agua reutilizable en el proceso de carbonatación.

50 Las cenizas que resultan tras la carbonatación se lavan en el mismo reactor y se separan magnéticamente (figura.7) de ellas los óxidos férricos hidratados que formaron complejos con metales pesados como el plomo y el cinc a pH ácido (6), siendo estos gestionados como residuo final junto a los hidróxidos de metales pesados provenientes de la E.D.R. Tras esto, se secan y acondicionan las cenizas resultando un residuo inerte pudiéndose gestionar como

residuo inerte o siendo incluido como material estabilizante en procesos de construcción junto a hormigones.

5 En la fase de E.D.R el porcentaje de reducción de sales solubles superior al 95%, consiguiéndose conductividades en las aguas tratadas de entre 1-50  $\mu\text{S/cm}$ .

10 La (figura. 5), muestra analítica de las cenizas tratadas, destacando los mínimos porcentajes lixiviables de las cenizas después de ser tratadas. Por otra parte en la (figura. 8) vemos el resultado de la analítica para el porcentaje de cal recuperada como  $\text{CaO}$  53,7%. Como lo que hemos extraído realmente es cal en forma de carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) debemos de convertirlo a este último multiplicando por 1.78, obteniendo un 95.6% de  $\text{CaCO}_3$ .

15 Se presentan unas cenizas tratadas exentas de un 88% de compuestos cálcicos y una reducción considerable de sales solubles y metales pesados. El mayor porcentaje de compuestos que conformarán las cenizas ahora serán compuestos de base carbónica, sílice y materiales inocuos, haciéndolas totalmente inertes y beneficiando el cambiando de clasificación de residuos peligrosos a no peligrosos, pudiéndose incluir como complemento en asfaltos, cementos, etc.

## 20 **Breve descripción de los dibujos**

25 “Para complementar la descripción que se está realizando 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:

Figura 1.- Muestra la caracterización bruta de las cenizas volantes y residuos de la combustión en este caso de una incineración de RSU.

30 Figura 2.- Muestra un esquema de la posibilidad de reutilización de la cal recuperada y reutilizada como  $\text{CaCO}_3$  (lechada de calcita) o como  $\text{CaO}$  (lechada de cal viva) en el proceso de depuración de los gases de combustión del proceso.

Figura 3.- Muestra una vista en perspectiva del Reactor Carbonatador.

35

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

Figura 5.- Muestra el resultado de las analíticas de las cenizas después de someterse al proceso CARBODESC.

40

Figura 6.- Muestra el resultado de las analíticas de la solución salina resultante de la descarbonatación.

45 Figura 7.- Muestra un esquema de la separación magnética de los complejos óxidos férricos hidratados con metales pesados.

Figura 8.- Muestra una analítica del porcentaje de cal recuperado como  $\text{CaO}$  y el factor de conversión a multiplicar para transformarlo a  $\text{CaCO}_3$ .

50 Figura 9.- Muestra un esquema general del proceso CARBODESC.

## **Realización preferente de la invención**

La presente invención es de instalación en los terrenos anexos a las plantas de incineración de RSU, de generación eléctrica y de sinterizado de metales. Consiste de dos reactores, uno para la Carbonatación que trabaja a una presión parcial proporcional (45 bar para el ejemplo) y a una temperatura constante de 25°C y con una regulación de la inyección de CO<sub>2</sub> mediante control de pH 6. Otro reactor para la Descarbonatación que trabaja en depresión (0.5 bar) a temperatura constante de 25°C, y al que se inyecta un caudal de 15 l/min de aire a 6 bar para favorecer la desgasificación del CO<sub>2</sub>. Se regula la presión con la extracción de gases, y se controla el proceso por incremento de pH y visualmente por precipitación de CaCO<sub>3</sub>. Ambos reactores trabajan a 1500 y 1000 rpm respectivamente. Cuentan con tuberías y bocas de entrada y salida de productos. Podemos verlo en las figuras (3 y 4). 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 conducen desde los silos de almacenamiento de las plantas por transporte neumático hasta las instalaciones de tratamiento. El proceso requiere la construcción de una planta anexa a las plantas en las que se generan estos residuos, o la construcción de una única para tratar el volumen de varias plantas.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento en disolución acuosa de cenizas volantes y residuos de la depuración de los gases de la incineración de RSU con recuperación de cal presente en ellas que comprende las siguientes etapas:
- 10 – Carbonatación mediante inyección de CO<sub>2</sub> con una presión parcial proporcional capaz de disolver la cantidad de CO<sub>2</sub> necesario para reaccionar con la cal presente y así poder extraerla de una disolución acuosa de cenizas con una relación sólido – líquido 1:4, y llevado a pH 6 hasta saturación obteniéndose por un lado una solución salina que contiene bicarbonato cálcico, cloruros y fosfatos principalmente como sales solubles y en menor cuantía metales pesados; y por otro, en el residuo sólido resultante, óxidos férricos hidratados que acomplejan algunos metales pesados y que son separados de las cenizas tratadas mediante filtros magnéticos, resultando las cenizas antes mencionadas con un rango de lixiviación después del tratamiento, muy bajo, dentro de valores exigidos por legislación para vertedero de no peligrosos,
- 15 – Descarbonatación de la solución que contiene bicarbonato cálcico, sales solubles y metales pesados, mediante desgasificación primero por despresurización y posteriormente por aireación forzada, con lo que se obtienen CaCO<sub>3</sub> precipitado y una disolución salina soluble con metales pesados,
- 20 – Reutilización del CaCO<sub>3</sub> precipitado como lechada de calcita o su transformación por calcinación a CaO para ser reutilizada como lechada de cal, ambos en los procesos de depuración de gases de la combustión,
- 25 – Proceso de electrodiálisis reversible E.D.R de la solución salina por la que se obtiene un concentrado del 95% de hidróxidos de metales pesados, y agua con características a nivel del agua desmineralizada.
- 30 2. Un procedimiento según reivindicación 1 caracterizado porque consiste en la extracción de la cal de las cenizas volantes y residuos de depuración de gases provenientes del tratamiento de los gases ácidos de la combustión de RSU, mediante carbonatación por inyección de CO<sub>2</sub> a una presión parcial de CO<sub>2</sub> gas de 45 bar proporcionalmente variable en función a la cantidad de cal existente en ellas a extraer y en disolución 1:4 de cenizas en agua desmineralizada a 25°C en un reactor con agitación, trabajando a saturación hasta pH 6 y consiguiendo por un lado una disolución del 95% de la cal presente en las cenizas en forma de bicarbonato cálcico junto a sales solubles y metales pesados y por otro, unas cenizas con un perfil lixiviable muy bajo con calidad de inertes.
- 35 3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 que consiste en un procedimiento por el cual la solución salina que contiene el bicarbonato cálcico disuelto, sales solubles y metales pesados con una presión parcial proporcional de 45 bar es llevada a un reactor descarbonatador que trabaja a 0.5 bar de presión regulada y que contiene un sistema de agitación en el que la solución es desgasificada primero bajo depresión de -45.5 bar y posteriormente mediante aireación forzada obteniéndose por un lado que la cal en disolución precipite como CaCO<sub>3</sub> con un 95% de pureza y tamaño de partícula entre 3.5 y 5 µm, resultando además una solución salina compuesta principalmente por cloruros, fosfatos y otras sales solubles, con pH 8.5 y temperatura de 25°C.
- 40 4. Un procedimiento según reivindicación 1 que consiste en extraer de las cenizas tras la carbonatación, los óxidos férricos hidratados que llevan acomplejados metales pesados, mediante separación magnética para ser gestionados como residuo final.
- 50



- 5
- 10
5. Un procedimiento según reivindicación 1 caracterizado por la utilización del  $\text{CaCO}_3$  precipitado, como lechada de calcita para ser utilizado en los procesos de depuración de gases; o como  $\text{CaO}$  de alta reactividad habiendo sido transformado en un horno de calcinación para ser reutilizado como lechada de cal viva en el tratamiento de los gases.
  6. Un procedimiento según reivindicaciones 1, 2, 3 y 4 que contiene el método de separación de los metales pesados de la solución por la aplicación de electrodiálisis reversible E.D.R, obteniéndose agua de características similares a la desmineralizada a reutilizar en el proceso de carbonatación, y un concentrado de Hidróxidos de metales pesados del 95% que junto con los metales pesados adsorbidos por los óxidos férricos hidratados suponen un 3% en peso del total de las cenizas a tratar.

Figura.1

Muestra	CENIZA BRUTA
Referencia	P-18-19936-A-1
Cl. %	12,5
CaO. %	47,9
Humedad, %	9,3

Muestra	CENIZA BRUTA	Valor límite *
Referencia	P-18-19936-A-1 Lixiviado UNE-EN 12457-4	mg/Kg masa seca
pH	12,5	-----
Conductividad (µS/cm2)	40.300	-----
Residuo soluble total	330.000	60000
Fluoruros	< 5	150
Cloruros	150.000	15000
Sulfatos	17.000	20000
Antimonio	< 0,05	0,7
Arsénico	< 0,05	2
Bario	23	100
Cadmio	< 0,025	1
Zinc (Cinc)	26	50
Cobre	0,36	50
Cromo	14	10
Mercurio	0,012	0,2
Molibdeno	3,5	10
Niquel	< 0,1	10
Plomo	90	10
Selenio	0,29	0,5
Carbono orgánico disuelto	140	800

Figura.2

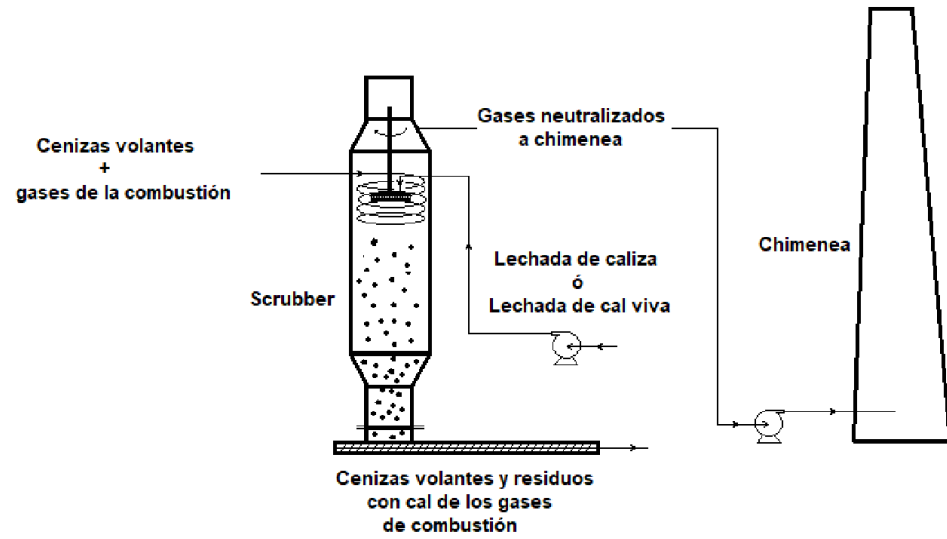


Figura.3

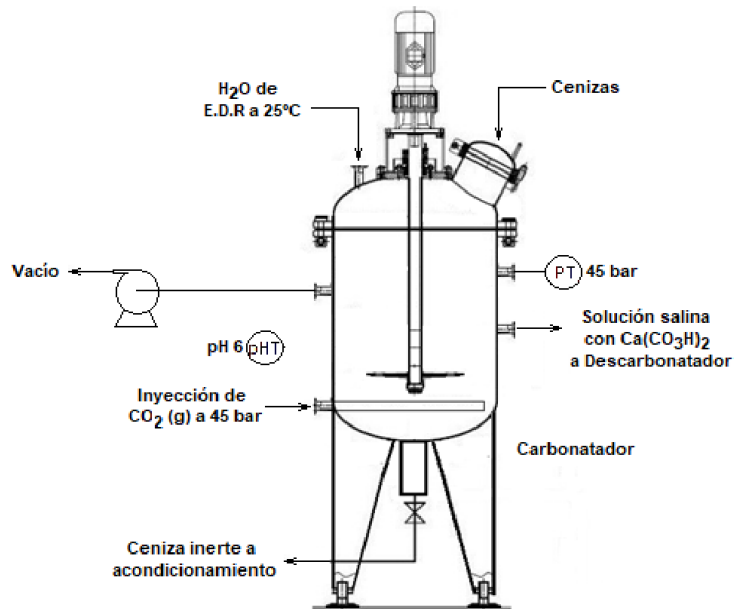


Figura.4

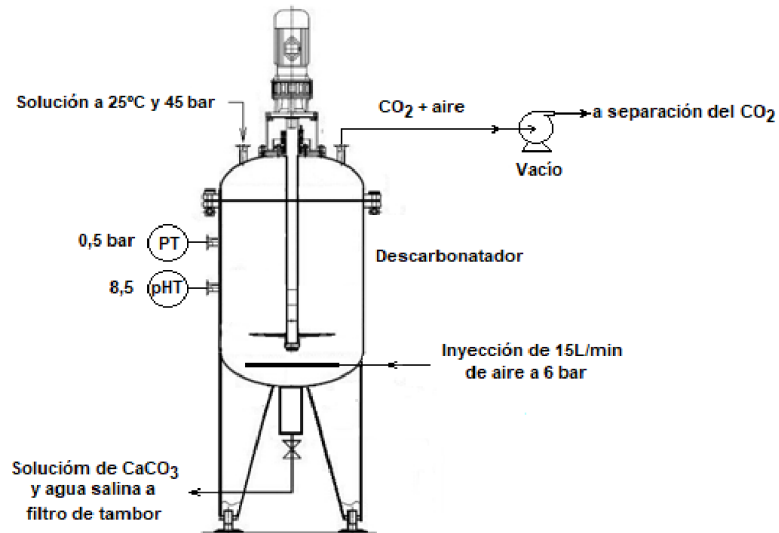


Figura.5

Muestra	CENIZA TRATADA	Valor limite *
Referencia	P-18-19936-B-1 Lixiviado UNE-EN 12457-4	mg/Kg masa seca
pH	11,4	-----
Conductividad (µS/cm <sup>2</sup> )	3.400	-----
Residuo soluble total	24.000	60000
Fluoruros	< 5	150
Cloruros	6.400	15000
Sulfatos	9.000	20000
Antimonio	< 0,05	0,7
Arsénico	< 0,05	2
Bario	0,17	100
Cadmio	< 0,025	1
Zinc (Cinc)	< 0,5	50
Cobre	< 0,1	50
Cromo	1,1	10
Mercurio	< 0,01	0,2
Molibdeno	< 0,5	10
Níquel	< 0,1	10
Plomo	< 0,1	10
Selenio	< 0,05	0,5
Carbono orgánico disuelto	130	800

Figura.6

Muestra	LIQUIDA
Referencia	P-18-19936-A-3
pH	12,1
Conductividad (μS/cm)	>22.000 (53.000)
Cloruro (mg/l)	21.000
Sulfato (mg/l)	1.400
Nitrato (mg/l)	16
Ortofosfato (mg/l)	0,071
Antimonio (mg/l)	0,45
Arsénico (mg/l)	< 0,005
Bario (mg/l)	3,1
Cadmio (mg/l)	0,0025
Cromo (mg/l)	0,049
Cobre (mg/l)	2,5
Mercurio (mg/l)	0,0035
Molibdeno (mg/l)	0,8
Níquel (mg/l)	< 0,01
Plomo (mg/l)	0,062
Selenio (mg/l)	0,012
Zinc (mg/l)	0,7

Figura.7

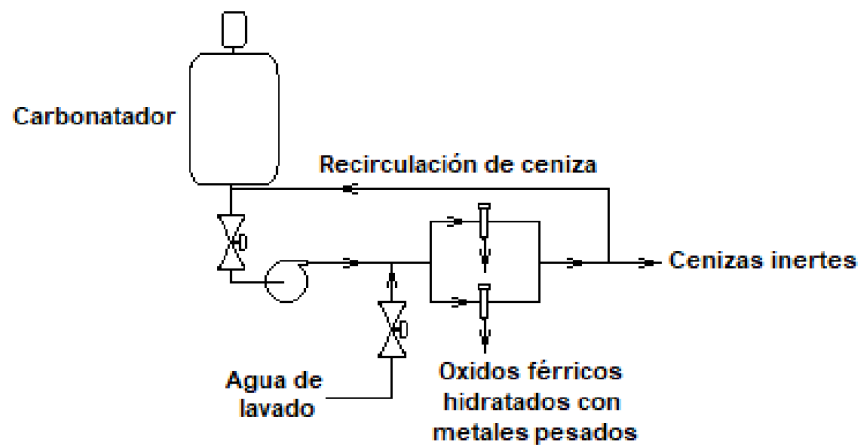


Figura.8

Muestra	CAL
Referencia	P-18-19936-A-2
CaO %	53,7

$$\text{CaO} \times 1.78 = \text{CaCO}_3$$

$$53,7\% \text{ CaO} \times 1.78 = 95,6\% \text{ CaCO}_3$$

Figura.9

