

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 179**

51 Int. Cl.:

**B09B 3/00** (2006.01)

**C04B 18/02** (2006.01)

**C04B 18/06** (2006.01)

**C04B 18/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.10.2012 PCT/EP2012/070895**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO13057317**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2012 E 12773349 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 2794941**

54 Título: **Método para reciclaje de agua residual de un proceso de tratamiento de la escoria de acero inoxidable**

30 Prioridad:

**20.10.2011 EP 11186032**

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

**07.04.2020**

73 Titular/es:

**ORBIX PRODUCTIONS (100.0%)  
Henry Fordlaan 84  
3600 Genk, BE**

72 Inventor/es:

**VAN MECHELEN, DIRK;  
QUAGHEBEUR, MIEKE y  
NIELSEN, PETER**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 753 179 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Método para reciclaje de agua residual de un proceso de tratamiento de la escoria de acero inoxidable

La presente invención se refiere a un método para el reciclaje del agua residual de un proceso de tratamiento de escoria de acero inoxidable en el que la escoria de acero inoxidable se pone en contacto con agua produciendo con  
5 ello dicha agua residual que contiene metales pesados, que incluyen al menos cromo, y que tiene un pH de al menos 12,5.

El acero inoxidable está constituido por hierro y contiene adicionalmente cromo y, dependiendo del tipo de acero inoxidable, también níquel y/o molibdeno. Durante la producción de acero inoxidable, se genera una escoria que comprende principalmente silicatos de calcio y adicionalmente también metales pesados tales como cromo, níquel y  
10 molibdeno. La escoria comprende además partículas de acero inoxidable en diferentes tamaños y una pequeña cantidad de cal libre (óxido de calcio).

Después de separarse del acero inoxidable fundido, la escoria de acero inoxidable líquida se vierte en grandes fosos donde se deja enfriar, parcialmente por pulverización de agua sobre la escoria de acero caliente. Para regenerar las valiosas partículas de acero inoxidable que están contenidas en la escoria, la escoria solidificadas se tritura o incluso  
15 se muele en partículas más pequeñas de las cuales se pueden separar las partículas de acero inoxidable. Esto puede hacerse por selección manual, técnicas de separación magnética, etc. Como se describe en EP 1.312.415, se puede utilizar también un proceso de cribado húmedo para separar las partículas de escoria trituradas que tienen un contenido de acero inoxidable relativamente alto de aquellas partículas que tienen menos acero inoxidable. Este proceso de separación se lleva a cabo en un baño de agua y está basado en la diferencia de densidad de las partículas de escoria.  
20

Dependiendo de su tamaño, las partículas de escoria de acero inoxidable pueden reutilizarse como árido grueso o fino en la producción de hormigón o asfalto (hormigón bituminoso). Después de una pulverización fina, las partículas más finas pueden utilizarse también como carga en asfalto (hormigón bituminoso) o en hormigón. Un problema con los áridos de escoria es que los mismos contienen todavía inclusiones de cal libre que pueden comenzar a hincharse y  
25 causar así grietas en el asfalto o el hormigón. Como se describe en EP 1.146.022, este problema puede resolverse poniendo las partículas trituradas de escoria de acero inoxidable en contacto con agua a fin de neutralizar la cal libre presente en ellas. Esto se puede hacer sumergiendo las partículas de escoria de acero inoxidable en agua, pero se hace preferiblemente pulverizando agua sobre la escoria de acero inoxidable. El agua de neutralización se recoge y se reutiliza. Teniendo en cuenta la gran área requerida para este proceso de neutralización de la cal libre, los áridos de escoria de acero inoxidable se tratan al aire libre. Como resultado de ello, en periodos lluviosos, se recoge más agua que debe almacenarse o incluso desecharse. Un problema a este respecto es que, por el contacto repetido con la escoria de acero inoxidable, el pH de esta agua de proceso aumenta hasta un valor de pH de 12 o incluso mayor (generalmente mayor que 12,5), por lo que se requiere un tratamiento con ácido para satisfacer las de vertido. Además, el agua de proceso contiene metales pesados, en particular cromo y generalmente también molibdeno, cuyo  
30 contenido puede sobrepasar los estándares de vertido. Teniendo en cuenta los diferentes metales pesados, y el contenido de los mismos, la purificación del agua residual generada por el tratamiento de las escorias de acero inoxidable no es fácil y es bastante costosa.  
35

Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo método que hace posible el reciclaje del exceso de agua de proceso de los procesos de tratamiento de la escoria descritos anteriormente, sin causar problemas medioambientales.  
40

A este fin, el método conforme a la presente invención se caracteriza por que el agua residual se utiliza para tratamiento de un material granular alcalino, que contiene aluminio metálico, para oxidar el aluminio metálico contenido en ella para producir hidrógeno gaseoso.

El material granular alcalino es particularmente un material carbonatable. Dicho material carbonatable tiene un pH de al menos 7,0, preferiblemente al menos 8,3 medido conforme a la norma DIN 38414-S4.  
45

La necesidad de oxidar el aluminio metálico contenido en dicho material granular alcalino, en particular en dicho material granular alcalino carbonatable, ha sido descrita en detalle en WO 2011/020927.

Como se describe en dicho documento, una gran cantidad de materiales residuales domésticos e industriales es alcalina y comprende sustancias carbonatables, tales como óxidos y/o hidróxidos de calcio y/o magnesio. A fin de limitar el impacto, tanto económico como medioambiental, de estos materiales residuales se han realizado más y más intentos para desarrollar métodos con objeto de convertir estos materiales residuales en materiales económicamente aprovechables. A este respecto, es sabido que la carbonatación de las sustancias carbonatables contenidas en estos materiales residuales, en particular hidróxido de calcio, hace posible obtener materiales que tienen cualidades mecánicas satisfactorias. Además, por dicho paso de carbonatación puede conseguirse una mejor retención de  
50 contaminantes, en particular de metales pesados.  
55

Algunos materiales residuales, tales como por ejemplo las cenizas de fondo de los incineradores de residuos urbanos (cenizas de fondo de MWI), comprenden una proporción sustancial de aluminio metálico. La ceniza de fondo de los

incineradores de residuos urbanos consiste principalmente en material no combustible de grano grueso y materia orgánica no quemada recogida en un depósito de refrigeración durante el vertido de una cámara de combustión de un incinerador. Los mismos están compuestos de fases sólidas formadas a temperatura elevada, algunas de las cuales se mantienen en un estado metaestable después del enfriamiento rápido de los materiales emergentes de la cámara de combustión. Para reprocesar la ceniza de fondo, la misma se somete generalmente a una separación del aluminio metálico por corrientes de Foucault, seguido por un envejecimiento natural (intemperización) de varios meses.

Durante este envejecimiento, tiene lugar una serie compleja de varios fenómenos químicos interconectados. Estos fenómenos incluyen hidrólisis, hidratación, disolución/precipitación, carbonatación, formación de soluciones sólidas y oxidación/reducción. El envejecimiento de la ceniza de fondo es particularmente necesario para reducir los problemas de hinchamiento que pueden ocurrir cuando la ceniza de fondo se utiliza en construcción, en particular como cimentación de carreteras (hormigón pobre) o incluso como granulado en hormigón. La ceniza de fondo comprende aluminio, una proporción importante del cual se encuentra en forma elemental, es decir en la forma de aluminio metálico. Debido al alto pH de la ceniza de fondo, y el relativamente bajo potencial rédox del aluminio, el aluminio metálico se oxida y reacciona con los iones hidroxilo durante el proceso de envejecimiento para formar aluminatos, que se precipitan ulteriormente en  $Al(OH)_3$  expansivo. Por consiguiente, la formación de  $Al(OH)_3$  en la ceniza de fondo durante el envejecimiento es importante a fin de evitar problemas de hinchamiento cuando la ceniza de fondo se utiliza como árido. Además, cuando se utiliza como árido en hormigón, la reacción de oxidación del aluminio metálico como resultado del alto pH del hormigón reciente y especialmente del hormigón que se encuentra en fase de fraguado producirá hidrógeno gaseoso formando burbujas de gas en el hormigón y reduciendo así la resistencia del mismo. Como se describe en "Aggregate cement reactions in MWI-bottom ash-based concrete - a petrographical assessment", B. Laenen, R. Dreesen y D. Van Rossem, International Conference on Sustainable Concrete Construction; 20020909-11; Dundee (GB), la reacción de hinchamiento causada por las partículas de aluminio en la ceniza de fondo utilizada como árido en hormigón puede reducirse así por envejecimiento natural previo (intemperización). Sin embargo, la desventaja principal de dicho envejecimiento de la ceniza de fondo es que el mismo implica mucho tiempo y requiere un gran espacio de almacenamiento.

Durante el envejecimiento natural de la ceniza de fondo, la misma se hincha tanto que pueden evitarse problemas de hinchamiento subsiguientes. Este hinchamiento está causado por la formación de un gel de hidróxido de aluminio. El origen de este aluminio puede ser doble. El mismo puede resultar de:

- aluminio metálico residual (envases) que se disuelve en el lixiviado alcalino ( $pH \approx 11$  a  $12$ ), produciendo con ello hidrógeno gaseoso, antes de precipitar, en la forma de hidróxido, durante la acidificación relativa del medio ( $pH \approx 9$  a  $10$ ) después de la carbonatación de la portlandita  $[Ca(OH)_2]$ ;

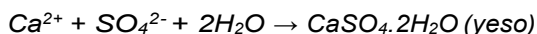
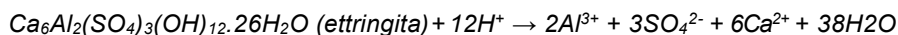
- la descomposición de la ettringita, un sulfo-aluminato de calcio hidratado de fórmula química  $[Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O]$  que se produce en un medio alcalino como resultado de la presencia de iones sulfato y aluminio que están presentes en forma residual en las cenizas de fondo de MWI.

La carbonatación progresiva de la portlandita  $[Ca(OH)_2]$  en la ceniza de fondo causa una disminución en el pH y una precipitación de calcita conforme a la reacción siguiente:



Aunque la ceniza de fondo es inicialmente muy alcalina ( $pH \approx 10$  a  $11,8$ ), la carbonatación de la misma, en particular la carbonatación de la portlandita, rebajará por tanto el pH. Esta acidificación después de la carbonatación progresiva de la portlandita causará una precipitación del aluminio disuelto formando un gel de hidróxido de aluminio  $[Al(OH)_3]$  que causa un hinchamiento del material.

Al mismo tiempo, la precipitación de calcita una demanda de iones  $Ca^{2+}$  causante del desplazamiento de los equilibrios químicos de una manera que, juntamente con la disminución del pH, contribuirá también a la desestabilización de la ettringita:



Esta desestabilización de la ettringita causará por tanto la formación de yeso, y la liberación adicional de iones  $Al^{3+}$  que pueden conducir una vez más a la formación de hidróxido de aluminio con un carácter de hinchamiento.

Estas reacciones químicas ilustran claramente que las fases de hinchamiento, tanto si el mismo es un caso de ettringita como de hidróxido de aluminio, dependen de la presencia de aluminio el material de partida. Adicionalmente, estas fases contribuyen al carácter cambiante de la ceniza de fondo principalmente al nivel mineral lógico, y por tanto pueden plantearse interrogantes con relación a su estabilidad a largo plazo. Así, a manera de ejemplo, la ettringita, que tiene cierta capacidad de atrapar plomo, se verá conducida a removilizar

este elemento cuando se descompone (lo que ocurre después de la disminución en el pH asociada con la carbonatación de la portlandita).

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

Se ha propuesto también tratar materiales residuales alcalinos tales como la ceniza de fondo de MWI por carbonatación acelerada, por ejemplo, en los artículos "Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash", Eva Rendek, Gaelle Ducom y Patrick Germain, *Journal of Hazardous Materials*, B128 (2006) 73-79 (doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.07.033), "Accelerated Carbonation for treatment of MSWI bottom ash", S. Aickx, T. Van Gerven y C. Vandecasteele, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 137, No. 1, septiembre 2006, pp. 235-243 (doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.059), "Artificial carbonation for controlling the mobility of critical elements in bottom ash", Jelena Todorovic, Malin Svensson, Inga Herrmann y Holger Ecke, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, Vol. 8, No. 2, septiembre 2006, pp. 145-153(9) (doi: 10.1007/s10163-006-0153-x), "Bottom Ash from Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) in Road Construction", Holger Ecke, Katarina Kylefors, Christian Maurice y Anders Lagerkvist, *International Conference on Beneficial Use of Recycled Materials in Transportation Applications*, noviembre 2001, "Evaluation of pretreatment methods for landfill disposal of residues from municipal solid waste incineration", Kim Sang-Yul, Toshihiko Matsuto y Nobutoshi Tanaka, *Waste Management and Research*, 21(5), 2003, 416-423, "The Leaching Behavior of Heavy Metals in MSWI Bottom Ash by Carbonation Reaction with Different Water Content", Um Nam-II, You Kwang-Suk, Han Gi-Chun, Lee Im-Chang, Cho Kye-Hong, Ahn Ji-Whan, y Cho Hee-Chan, *The Minerals, Metals and Materials Society*, y "Production of lightweight aggregate from industrial waste and carbon dioxide", Peter J. Gunning, Colin D. Hills y Paula J. Carey, *Waste Management*, publicación electrónica de 3 de julio 2009. Sin embargo, la carbonatación acelerada de residuos que contienen todavía proporciones sustanciales de aluminio con vistas a producir un material que cumpla con las normas exigidas en la construcción tropieza con obstáculos importantes, en particular en lo que respecta a la estabilidad a largo plazo del material carbonatado.

Esto es debido a que tales materiales exhiben generalmente fenómenos de hinchamiento, que, para la aplicación deseada, resultan deletéreos en particular a nivel mecánico, lo cual ha conducido además a la fijación, en la especificación RW 99 de la Región Valona relativa al uso de la ceniza de fondo en la tecnología de carreteras, un valor umbral de hinchamiento que no puede sobrepasarse (2% después de 28 días de envejecimiento acelerado a una temperatura de aproximadamente 50 °C conforme al método de ensayo CME-RW 99-01.12.C).

Un inconveniente de la carbonatación acelerada es por tanto que, al contrario que el envejecimiento prolongado natural, una carbonatación acelerada no da como resultado la misma estabilización dimensional y mineralógica y no se encuentra en posición de resolver los problemas de hinchamiento de los materiales carbonatados, en particular la ceniza de fondo carbonatada.

Cuando las cenizas de fondo, estén carbonatadas o no, se utilizan como árido en hormigón, el aluminio metálico presente en ellas reacciona con el agua alcalina contenida en el hormigón reciente y especialmente en el que se encuentra en fase de fraguado para producir hidrógeno gaseoso. El problema de esta producción de hidrógeno gaseoso se describe en la publicación "MSWI ashes as mineral additions in concrete", L. Bertolini, M. Carsanaa, D. Cassagoa, A. Quadrio Curziob y M. Collepardi, *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, No. 10, octubre 2004, pp. 1899-1906. Los autores han encontrado que la producción de hidrógeno podría evitarse por pulverización en fase húmeda de las cenizas de fondo a un tamaño medio de partícula de aproximadamente 3 µm, y dejando que la papilla (que tiene una ratio sólido/líquido de 1:1) repose durante unos cuantos días. De esta manera, el aluminio metálico era oxidado por el agua de la papilla alcalina en tal proporción que ya no se observaba en absoluto expansión alguna en un hormigón en el cual 30% de cemento se había reemplazado con las cenizas de fondo MSWI trituradas en estado húmedo. Como resultado del elevado pH de la papilla, que alcanzaba un valor de aproximadamente 11,5, se promovía la corrosión del aluminio produciendo así burbujas de hidrógeno en la papilla en lugar de ocurrir en el hormigón. Este efecto no se observaba en las cenizas de fondo pulverizadas en seco, cuyo uso como sustituto del cemento conducía a una reducción considerable de la resistencia del hormigón como resultado de la producción de burbujas de hidrógeno en el hormigón. En este artículo se describen tests de corrosión del aluminio, que demuestran que a un pH de 11,5 una chapa de aluminio metálico se corroe a una velocidad de aproximadamente 1 mg/m<sup>2</sup>/día, mientras que a un pH de aproximadamente 12,5 la misma se corroe a una velocidad que era aproximadamente 100 veces mayor y a un pH de 13-13,5 a una velocidad que era todavía aproximadamente 1000 veces mayor (véase también el aumento exponencial de la velocidad de corrosión de aluminio y zinc en la Figura 1 de WO 2008/142607). A pesar del hecho de que las cenizas de fondo se pulverizaban muy finamente (tamaño medio de partícula de aproximadamente 3 µm) a fin de que el aluminio metálico tuviera una gran superficie disponible, las cenizas de fondo requerían un par de días a un par de meses de reposo para que terminara el desprendimiento de gas. Así, los autores sugerían que se investigasen ciertos factores que podrían influir en el tiempo para la finalización de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, tales como la finura de las partículas de ceniza de fondo MSWI, la temperatura, las condiciones de agitación y un pH más alto.

El uso de un pH más alto para reducir el contenido de aluminio metálico de la ceniza de fondo se describe ya en el póster "Use of municipal solid waste incinerator bottom ash as aggregate in concrete" por K. Rübner, F. Haamkens y O. Linde, publicado en la página de Internet [www.bam.de](http://www.bam.de). El contenido inicial de aluminio metálico de los áridos de ceniza de fondo MSWI más gruesos de 1,22% en peso (fracción de 2/8 mm), 1,59% en peso (fracción de 8/16 mm), y 1,06% en peso (fracción de 16/32 mm) podría reducirse por tratamiento de lejía con una solución de NaOH de concentración inferior a 0,4% en peso, evitando así el deterioro del hormigón producido con estos áridos. Un inconveniente de este método es que se requiere una cantidad relativamente grande de NaOH para elevar el pH a fin de aumentar la velocidad de corrosión del aluminio metálico, pero que incluso a dicho pH elevado requiere mucho tiempo la oxidación de una parte importante del aluminio teniendo en cuenta el gran tamaño de partícula (y por tanto la relativamente pequeña superficie específica). Además, a este pH alto la ettringita permanece en la fase del fondo y por tanto puede causar todavía fenómenos de hinchamiento cuando el pH de las cenizas de fondo disminuye, lo que ocurrirá especialmente cuando las cenizas de fondo se utilizan como áridos para construcción en capas que no están aglomeradas por medio de cemento, por lo que su pH puede disminuir más rápidamente.

En WO 2011/020927 se describen resultados de test de los cuales se deduce que cuando se trata ceniza de fondo con una solución alcalina tiene lugar un "efecto tampón" de tal manera que se requiere una cantidad muy grande de material alcalino para elevar el pH. No obstante, se requiere un pH alto para alcanzar una velocidad de oxidación elevada, como se deduce del artículo de Bertolini et al. expuesto anteriormente.

La oxidación del aluminio metálico se llevaba a cabo, tanto en Rübner como en Bertolini por medio de sosa cáustica (NaOH). Aunque NaOH es muy eficaz para la oxidación del aluminio, la misma tiene dos inconvenientes importantes. Un primer inconveniente es el coste adicional de la materia prima. Un segundo e importante inconveniente, es que durante el paso de carbonatación se forman carbonatos alcalinos que aumentan el contenido de álcali del material granular. Cuando se utiliza dicho material granular como árido en materiales de construcción, en particular en materiales de construcción aglomerados hidráulicamente, un contenido elevado de álcali aumenta el riesgo de reacciones deletéreas de los silicatos alcalinos por reacción de los elementos alcalinos tales como sodio y potasio con el vidrio amorfo contenido en el árido. Por las reacciones de los silicatos alcalinos, se produce un gel de sílice expansivo, que causa también así grietas e hinchamientos en el material aglomerado.

Para resolver este problema, WO 2011/020927 propuso utilizar un agente oxidante para oxidar el aluminio metálico. Sin embargo, está claro que el uso de un tal agente oxidante aumenta también los costes de la materia prima.

En WO 2009/138823, el aluminio metálico contenido en la ceniza de fondo se oxida por pulverización en fase húmeda de la ceniza de fondo. A fin de aumentar la velocidad de oxidación, podrían añadirse materiales alcalinos tales como cal. Dado que la ceniza de fondo pulverizada en fase húmeda tiene propiedades puzolánicas, y podría utilizarse como sustituto del cemento, la cal añadida proporcionaba un valor adicional dado que mejoraba las propiedades hidráulicas del material. Sin embargo, esto no es cierto cuando las cenizas de fondo no están pulverizadas finamente. WO 2009/138823 propone adicionalmente preparar un producto seco o con escasa humedad a partir de las cenizas de fondo tratadas utilizando equipo tal como filtros-prensa o máquinas centrífugas.

WO 2009/138823 propone también utilizar subproductos de residuos de otros procesos industriales, tales como por ejemplo el agua alcalina proveniente de procesos de decapado de aluminio. Esta agua residual contiene también, sin embargo, grandes cantidades de sodio (sosa cáustica), reduciendo así la calidad de la ceniza de fondo en aplicaciones aglomeradas hidráulicamente. Un mismo proceso de pulverización en fase húmeda se describe en WO 2008/142607. Durante la pulverización en fase húmeda, el pH de la papilla se incrementa por adición de bases o agua de proceso y agua de lavado alcalinas. WO 2008/142607 describe sin embargo que un tratamiento de este tipo es deletéreo cuando la ceniza de fondo tratada debe utilizarse en hormigón, dado que el elevado contenido de álcali es una de las causas más graves e incontroladas de la degradación del hormigón debida a la bien conocida reacción "álcali/árido", que causa expansiones y "ampollas" perjudiciales. Por esta razón, en WO 2008/142607 la ceniza de fondo tratada triturada finamente no se utilizaba en aplicaciones aglomeradas hidráulicamente.

En el método conforme a la presente invención, tal como se define en la reivindicación 1, se hace uso ahora de agua de lavado alcalina procedente de un proceso de tratamiento de la escoria de acero inoxidable. Un agua residual de este tipo no contiene nada o sólo pequeñas cantidades de elementos alcalinos tales como sodio y potasio. Por el contrario, aquélla contiene calcio. Durante la carbonatación subsiguiente, este calcio forma carbonato de calcio que mejora las propiedades mecánicas del material granular y que puede contribuir también a la inmovilización de los metales pesados.

En el método conforme a la invención, se introduce un material granular alcalino en un baño que contiene dicha agua residual para producir dicho hidrógeno en dicho baño, siendo la cantidad de material granular alcalino introducida en dicho baño menor que 100% en peso, preferiblemente menor que 50% en peso, más preferiblemente menor que 25% en peso y muy preferiblemente menor que 10% en peso de la cantidad de agua residual (peso seco) contenida en aquél.

5 El uso de dicho exceso de agua alcalina no constituye problema alguno en el método conforme a la presente invención, dado que están disponibles grandes cantidades de agua alcalina residual en una planta de tratamiento de acero inoxidable. Una ventaja de dicho exceso de agua alcalina es que el pH de la mezcla de material granular alcalino y agua residual alcalina será sustancialmente igual al pH del agua residual alcalina, a pesar de las sustancias tampón contenidas en el material granular alcalino.

El pH tanto de la mezcla como del agua residual alcalina es mayor que 12,5 y preferiblemente mayor que 12,75. Valores de pH mayores que 13 y preferiblemente mayores que 13,25 son todavía más preferidos.

10 Tales valores de pH pueden encontrarse en el agua residual resultante de la pulverización repetida de montones de escoria de acero inoxidable para neutralizar la cal libre contenida en ellas. Durante las estaciones lluviosas, los valores de pH más altos no pueden alcanzarse, sin embargo. No obstante, se alcanzan siempre valores de pH muy altos en el agua del aparato de cribado húmedo, siendo usualmente el valor de pH de esta agua igual a aproximadamente 14, por lo que dicha agua puede utilizarse como tal o en mezcla con el agua residual resultante de la pulverización de los montones de almacenamiento.

15 Debido a los compuestos más ácidos contenidos en la ceniza de fondo (la ceniza de fondo tiene un pH menor que 12), la introducción de dicho material granular alcalino carbonatable en dicho baño de agua reduce el pH del agua residual contenida en el mismo. El pH de esta agua residual se mantiene a un nivel predeterminado, es decir a los niveles de la mezcla de material granular alcalino y agua residual alcalina definidos anteriormente, por adición de agua residual adicional procedente del proceso de tratamiento de la escoria de acero inoxidable. En el caso de un exceso de agua residual en el baño de agua, al menos una porción de este exceso de agua residual se recicla preferiblemente a dicho proceso de tratamiento de la escoria de acero inoxidable.

25 En una realización preferida del método conforme a la invención, se crea un valor adicional por captura del hidrógeno gaseoso que se produce durante la oxidación del aluminio (y opcionalmente otros metales anfóteros tales como cinc). El hidrógeno gaseoso puede capturarse fácilmente cuando el aluminio metálico se oxida en un baño de agua, en particular disponiendo una vasija invertida ("campana") en el baño de agua. La vasija invertida puede hacerse subir y bajar dependiendo de la cantidad de agua capturada por encima del nivel de agua en la vasija.

El hidrógeno gaseoso producido se utiliza preferiblemente para producir energía por medio de un dispositivo cogenerador (= generación combinada de calor y energía eléctrica).

30 Cuando el material granular alcalino está "seco" en el momento de introducirse el mismo en el baño de agua, absorberá cierta cantidad de agua residual que precisa por tanto reponerse nuevamente.

35 Después de haber producido dicho hidrógeno gaseoso, el material granular alcalino carbonatable se somete a un proceso de envejecimiento, en el cual el material granular alcalino carbonatable se pone en contacto con un gas que contiene dióxido de carbono para carbonatar dicho material carbonatable, siendo dicho gas aire o un gas que contiene más de 1% en peso, preferiblemente más de 5% en peso y más preferiblemente más de 10% en peso de dióxido de carbono. Durante este proceso de envejecimiento, se deja que el aluminio metálico que no se ha oxidado todavía se oxide ulteriormente.

Durante el proceso de envejecimiento, el material carbonatable se carbonata hasta que su pH, medido conforme a la norma DIN 38414-S4, es menor que 10, preferiblemente menor que 9,5 y más preferiblemente menor que 9.

40 Además, durante el proceso de envejecimiento, se deja preferiblemente que el agua contenida en el material granular alcalino carbonatable se evapore. El material granular alcalino carbonatable se protege usualmente de la lluvia para poder controlar el contenido de agua del mismo (a fin de poder optimizar la carbonatación y los procesos de oxidación ulteriores). El contenido de agua se mantiene preferiblemente durante dicho proceso de envejecimiento entre 5 y 90% en peso, más preferiblemente entre 7 y 75% en peso y muy preferiblemente entre 45 10 y 50% en peso. Al menos una porción del agua evaporada es reemplazada por una porción ulterior del agua residual que se aplica, preferiblemente por pulverización, sobre el material granular alcalino carbonatable. De este modo, puede consumirse una porción adicional del agua residual procedente del procesamiento de la escoria de acero inoxidable.

50 Como se ha explicado anteriormente en esta memoria, los carbonatos formados durante el paso de carbonatación pueden contribuir a la inmovilización de los metales pesados, es decir tanto los metales pesados que estaban contenidos ya en el material granular alcalino carbonatable como los metales pesados que están contenidos en el agua residual.

55 Conforme a la invención, tal como se define en la reivindicación 21, y con objeto de inmovilizar adicionalmente estos metales pesados, al menos una porción del material carbonatado (envejecido) se utiliza como árido en la construcción, en particular para producir una capa que está aglomerada por medio de un agente aglomerante hidráulico. El agente aglomerante hidráulico puede ser cemento u otro agente hidráulico aglomerante tal como cenizas volantes o incluso una fracción fina de la propia ceniza de fondo (preferiblemente combinada con cal en

vista de sus propiedades puzolánicas). Cuando los mismos se aplican a un nivel suficiente por encima del nivel de agua freática, y se confinan entre barreras, el material granular alcalino puede utilizarse también como árido en aplicaciones sin aglomerante.

5 La porción del material carbonatado que se utiliza como árido en la construcción comprende preferiblemente partículas que tienen un tamaño (medido con un tamiz) mayor que 1 mm, preferiblemente mayor que 2 mm, más preferiblemente mayor que 4 mm y muy preferiblemente mayor que 6 mm. Tales áridos de construcción pueden utilizarse en grandes cantidades, por lo que de esta manera pueden reciclarse cantidades muy grandes de agua residual.

10 En el caso en que una fracción fina el material granular alcalino se trata con el agua residual conforme a la presente invención, es posible producir un material granular más grueso a partir de este material granular fino por peletización del mismo antes de la carbonatación del material. Los pelets están formados por las partículas aglomeradas del material granular alcalino. Por carbonatación de estos pelets de tal modo que se formen fases de carbonato, puede aumentarse su resistencia mecánica. En este caso, el uso del agua residual conforme a la invención es ventajoso en el sentido de que el agua residual suministra calcio adicional que puede carbonatarse.  
15 Además, los óxidos metálicos producidos por la oxidación del aluminio y posiblemente de otros metales anfóteros tales como cinc pueden carbonatarse también. Las cenizas de fondo como tales contienen de hecho sólo una cantidad relativamente pequeña de sustancias carbonatables, por lo que puede obtenerse una resistencia aumentada por carbonatación del material carbonatable después del paso de oxidación.

20 Dado que las partículas más gruesas son más fáciles de tratar con el agua residual, debido particularmente a que las partículas más gruesas pasan más fácilmente a través de un baño de esta agua residual, y dado que a pesar del mayor tamaño de las partículas el proceso conforme a la invención permite todavía oxidar la mayor parte del aluminio metálico contenido en ellas (debido al alto pH y la gran cantidad de agua residual que está disponible, y que incluso tiene un coste negativo), el material granular alcalino que se pone en contacto con dicha agua residual para producir dicho hidrógeno gaseoso contiene preferiblemente partículas con un tamaño mayor  
25 que 1 mm, preferiblemente mayor que 2 mm y más preferiblemente mayor que 4 mm. En el proceso descrito en WO 2009/138823, por el contrario, el material de ceniza de fondo tiene que triturarse muy finamente para hacer posible la oxidación del aluminio metálico con un exceso mínimo de agua (a fin de reducir la cantidad de agentes básicos y/o alcalinos necesaria para esta oxidación) y para permitir aprovechar las propiedades puzolánicas del material finamente triturado como aditivo mineral para, por ejemplo, cemento.

30 Dado que las partículas de aluminio de mayor tamaño son más difíciles de oxidar completamente, y puesto que el aluminio es una materia prima valiosa del mismo modo que otros metales, los metales no féreos y preferiblemente también los féreos contenidos en el material granular alcalino, se separan preferiblemente del mismo antes que el material granular alcalino se trate con el agua residual alcalina. Los metales féreos pueden separarse del material granular por técnicas de separación magnética, mientras que los metales no féreos se  
35 pueden separar por medio de técnicas de separación basadas en corrientes de Foucault.

Otras particularidades y ventajas de la invención resultarán evidentes a partir de la descripción siguiente de una realización particular del método conforme a la presente invención. Los números de referencia utilizados en esta descripción se refieren a los dibujos adjuntos, en los cuales:

40 La Figura 1 es un diagrama de flujo de un proceso de tratamiento de la ceniza de fondo conforme a la presente invención; y

La Figura 2 es un dibujo esquemático de un baño de agua en el que se trata ceniza de fondo por el método conforme a la presente invención y en el que el hidrógeno gaseoso producido se captura bajo una campana.

45 La presente invención se refiere generalmente a un nuevo método para el reciclaje del agua residual generada durante el procesamiento de una escoria de acero inoxidable. El acero inoxidable contiene principalmente hierro y adicionalmente al menos cromo y opcionalmente otros metales pesados tales como níquel y molibdeno. Durante la producción del acero inoxidable, se añaden al horno (en particular un horno de arco eléctrico) óxidos/carbonatos de calcio y magnesio (por ejemplo, cal calcinada, calcita, dolomita y magnesita) para producir una escoria líquida encima de la escoria fundida. Esta escoria actúa como destino para las impurezas oxidadas. Después del proceso de fabricación del acero, la escoria se vierte en fosos y se deja enfriar. Para acelerar el  
50 proceso de enfriamiento, se pulveriza agua sobre la escoria caliente. Durante el proceso de enfriamiento, se forman fases amorfas y cristalinas diferentes, que incluyen silicatos de calcio.

55 Las piezas solidificadas de escoria de acero inoxidable se trituran para producir áridos finos o gruesos que pueden utilizarse en particular para producción de hormigón o asfalto (= hormigón bituminoso) (véase EP 0 837 043, que se incorpora en esta memoria por referencia). Como se describe en EP 2.160.367, las partículas de escoria de acero inoxidable trituradas pueden pulverizarse o molerse hasta un tamaño de partícula muy fino, en particular hasta un tamaño de partícula menor que 63 µm, a fin de que las partículas de escoria de acero inoxidable pulverizadas puedan utilizarse como carga en hormigón (en particular hormigón autocompactante) o en asfalto. La trituración/pulverización de la escoria de acero inoxidable permite recuperar la mayor cantidad

5 posible del acero inoxidable valioso que está contenida en la escoria de acero inoxidable. Esto puede hacerse por selección a mano, técnicas de separación magnética o técnicas de separación por densidad. Una técnica de separación por densidad preferida es la técnica de cribado húmedo, que se describe en EP 1.312.415. Esta solicitud de patente europea se incorpora también en esta memoria por referencia. En esta técnica de cribado húmedo, las partículas de escoria de acero inoxidable se hacen flotar en agua de tal modo que las mismas pueden separarse basándose en su densidad.

10 La escoria de acero inoxidable reciente contiene siempre todavía algo de cal (es decir CaO). Está cal libre puede estar presente en la forma de inclusiones pequeñas o más grandes en las partículas de escoria de acero inoxidable. Cuando se utiliza como árido para hormigón o asfalto, es importante que está cal libre se neutralice, dado que cuando las inclusiones de cal libre entran en contacto con agua, pueden comenzar a hincharse causando así grietas en el hormigón o asfalto. Para resolver este problema, las partículas de escoria de acero inoxidable trituradas/pulverizadas/molidas se ponen en contacto con agua para neutralizar la cal libre contenida en ellas. Como se describe en EP 1.146.022, que se incorpora en esta memoria por referencia, esto puede hacerse por inmersión de las partículas de escoria de acero inoxidable en un baño de agua, o bien puede pulverizarse el agua sobre las partículas de escoria de acero inoxidable.

15 Por la puesta en contacto con las partículas de escoria de acero inoxidable, el pH del agua de neutralización aumenta, así como su contenido de metales pesados. El agua de neutralización se recoge por ello en uno o más depósitos y se reutiliza para el proceso de neutralización. Aunque parte de esta agua se evapora también, existe un excedente de agua durante los periodos lluviosos. Por consiguiente, parte del agua de neutralización precisa ser vertida. Asimismo, el agua utilizada en la instalación de cribado húmedo precisa ser refrescada de vez en cuando y necesita ser vertida también.

20 El agua residual producida por neutralización de la cal libre en los montones de almacenamiento tiene un pH mayor que 12,5 y usualmente mayor incluso que 12,75. Dependiendo de la cantidad de lluvia caída, el pH puede ser incluso mayor. El pH del agua contenida en la instalación de cribado húmedo no depende del agua de lluvia caída, y por lo general es aproximadamente igual a 14. El pH de esta agua residual es por tanto mayor que 13 y en particular mayor que 13,25. Debido a su muy alto pH, la misma puede utilizarse para aumentar el pH del agua residual (o una porción de la misma) que se utiliza para neutralizar la cal libre de las escorias de acero inoxidable.

25 Conforme a la presente invención, el exceso de agua residual de la planta de procesamiento de la escoria de acero inoxidable se utiliza para tratar un material granular alcalino, en particular un material granular alcalino carbonatable, que contiene aluminio metálico, para oxidar este aluminio metálico para producir hidrógeno gaseoso. Este material granular alcalino es en particular ceniza de fondo de los incineradores de residuos urbanos (ceniza de fondo MWI).

30 La ceniza de fondo MWI consiste esencialmente en material mineral y es como una grava grisácea en la cual pueden identificarse residuos tales como vidrio de botellas, materiales cerámicos, chatarra de hierro y metales no féreos.

35 Se trata de un material bastante heterogéneo, dado que la observación microscópica revela la presencia de dos zonas distintas:

- zonas denominadas "escoriáceas", con baja densidad debido a su estructura vacuolar y que comprenden residuos fusibles tales como vidrio de botellas no fundido, residuos metálicos, etc., y
- 40 - zonas vítreas que pueden encontrarse en estado completamente amorfo o contener fases minerales formadas a temperatura elevada (típicamente silicatos de calcio), cuya estructura dendrítica atestigua enfriamiento rápido durante un paso de enfriamiento rápido.

La composición de la ceniza de fondo demuestra por tanto ser extremadamente compleja y, entre sus constituyentes principales, se encuentran generalmente:

- 45 - una matriz vítrea resultante del enfriamiento rápido de un silicato líquido;
- minerales formados a temperatura elevada que consisten generalmente en silicatos y óxidos;
- especies neoformadas a baja temperatura en la descarga del horno, que incluyen principalmente portlandita  $[Ca(OH)_2]$  procedente de la hidratación de la cal que tiene lugar durante el enfriamiento rápido sufrido por la ceniza de fondo, carbonatos y, en menor proporción, cloruros;
- 50 - sulfatos de calcio, que pueden estar presentes en forma residual o formarse a temperatura elevada, por oxidación del  $SO_2$  procedente de la combustión y reacción del mismo con el calcio movilizado en el horno, o a temperatura baja por precipitación durante el enfriamiento rápido debido a captura del  $SO_2$  por el agua en combinación con el calcio disponible;



- metales (Al, Cu, Fe) y aleaciones (Pb-Al) que provienen de fragmentos residuales procedentes del residuo incinerado;

- fases vestigiales que son principalmente minerales constituyentes tales como cuarzo, potasio, feldespatos y residuos de vidrio que no se han fundido;

5 - materiales no quemados que corresponden a material orgánico combustible que no ha residido tiempo suficiente en el horno o que estaba protegido por otros compuestos por un efecto de encapsulación.

En la técnica anterior, se lleva a cabo generalmente un envejecimiento natural de la ceniza de fondo durante varios meses antes de utilizarla como material de construcción. Este paso de envejecimiento es sumamente complejo dado que comprende varios fenómenos: oxidación lenta de los materiales no quemados, carbonatación de la cal que conduce a una reducción en el pH responsable de la desestabilización de la ettringita [Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>.26H<sub>2</sub>O], oxidación/hidroxilación del aluminio y oxidación/hidroxilación del hierro. Un inconveniente de este envejecimiento natural es que el mismo requiere una gran cantidad de tiempo y espacio. El objetivo de este proceso de envejecimiento de la ceniza de fondo MWI es, en primer lugar, estabilizarla en particular a un nivel dimensional, y en segundo lugar fijar los metales pesados en las fases neoformadas. Esto es debido a que los carbonatos, al precipitar, son propensos a atrapar los elementos traza tales como cadmio, plomo y zinc, mientras que los mismos elementos, con adición de cobre y manganeso, parecen tener gran afinidad para los (hidr)óxidos de hierro y aluminio.

Si la ceniza de fondo se utiliza sin envejecimiento suficiente, pueden tener lugar fenómenos de hinchamiento causados en particular por la formación subsiguiente de hidróxidos de aluminio a partir del aluminio metálico y la ettringita todavía presente en la ceniza de fondo.

La ceniza de fondo sometida exclusivamente a carbonatación acelerada contiene todavía una cantidad sustancial de aluminio metálico no oxidado, lo que puede plantear problemas de hinchamiento. La ceniza de fondo se somete en primer lugar a un paso inicial de separación del aluminio metálico por corrientes de Foucault a fin de recuperar la mayor cantidad posible del aluminio metálico. Se lleva a cabo también una separación magnética para recuperar hierro. Pueden llevarse a cabo opcionalmente pasos adicionales de recuperación de metales después de haber triturado la ceniza de fondo a un tamaño de partícula menor. La ceniza de fondo así obtenida contiene todavía al menos 0,1% en peso seco, en particular al menos 0,3% en peso seco y más particularmente al menos 0,5% en peso seco de aluminio metálico. Usualmente, aquélla contiene menos de 5% en peso seco de aluminio metálico, en particular entre 0,8 y 2,5% en peso seco de aluminio metálico. A continuación, la ceniza de fondo se trata con el agua alcalina residual para oxidar este aluminio metálico.

La Figura 1 ilustra un ejemplo de un diagrama de flujo de un proceso de tratamiento de ceniza de fondo.

La ceniza de fondo MWI suministrada a este proceso se ha sometido preferiblemente a una operación preliminar de tamizado/triturado de tal manera que la misma tiene un tamaño de partícula predeterminado comprendido por ejemplo entre 0 y 50 mm. La fracción más pequeña puede separarse opcionalmente de esta ceniza de fondo, en particular una fracción de 0 a x mm, donde x es mayor que 1 mm, pero preferiblemente menor que 5 mm. El proceso preliminar para preparación de la ceniza de fondo es preferiblemente un proceso seco, en el cual las partículas más pequeñas pueden separarse por ejemplo por medio de un proceso de tamizado en corriente de aire. El proceso preliminar puede ser también, sin embargo, un proceso húmedo, en el cual la ceniza de fondo se lava también, en particular para reducir su contenido de sales solubles en agua, separándose preferiblemente las partículas más pequeñas durante este paso de lavado/tamizado.

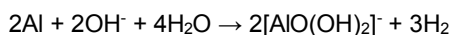
En un primer paso 1 del diagrama de flujo ilustrado en la Figura 1, la ceniza de fondo se hace pasar bajo una cinta magnética superior para el reciclaje de los metales férricos 2. La ceniza de fondo 3 remanente se somete luego a un paso de tamizado 4 en el cual la ceniza de fondo 3 se divide en una fracción 5 que tiene un tamaño de partícula mayor que 12 mm (es decir que no pasa a través de un tamiz de 12 mm) y en una fracción 6 que tiene un tamaño de partícula menor que 12 mm (es decir que pasa a través de un tamiz de 12 mm). De la fracción de ceniza de fondo 5 se separan los metales no férricos (en particular aluminio) 8 por medio de un dispositivo de separación 7 por corrientes de Foucault. La fracción de ceniza de fondo remanente 9 se tritura luego en el paso 10 para obtener una ceniza de fondo que tiene un tamaño de partícula menor que 12 mm. La ceniza de fondo triturada se añade a la fracción 6, mientras que el material rechazado por su tamaño excesivo se recicla a la fracción 9 a fin de ser triturado nuevamente.

En el paso siguiente 11, metales adicionales férricos 12 y no férricos 13 se separan de la ceniza de fondo más fina 6. Esto puede hacerse por corrientes de Foucault, flotación por inmersión, columna de aguas arriba, cribado, cinta magnética superior, hidrociclón y/o técnicas de tamizado en corriente de aire.

La ceniza de fondo 14 así obtenida se trata en el paso 15 siguiente con agua residual 16 procedente del proceso de tratamiento de la escoria de acero inoxidable. Esta agua residual muy alcalina está contenida preferiblemente en un baño de agua 100, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 2, y la ceniza de fondo se hace pasar, preferiblemente de manera continua, a través de este baño de agua 100. En la Figura 2, la ceniza de fondo se conduce a través del baño de agua 100 por medio de un sistema transportador 101. Sin embargo, también es

5 posible generar un flujo de fluido en el baño de agua que transporta la ceniza de fondo a través del baño de agua. Preferiblemente, la ceniza de fondo está contenida en un lecho fluidizado a fin de optimizar el contacto entre el agua residual alcalina y la ceniza de fondo, y especialmente para eliminar también las burbujas de gas que se producen en la ceniza de fondo y que tienen tendencia a adherirse a ella (y perturbar así las reacciones químicas). Cuando se hace pasar el material granular alcalino a través del baño de agua, el agua residual puede hacerse pasar en contracorriente con dicho material granular a través del baño de agua.

En el baño de agua, los metales anfóteros contenidos en la ceniza de fondo, en particular aluminio, reaccionan en las condiciones fuertemente alcalinas para producir agua. Esta reacción puede representarse como sigue:



10 Preferiblemente, el hidrógeno gaseoso así producido se captura. Esto puede hacerse conduciendo la ceniza de fondo por tubos a través del baño de agua, estando los tubos inclinados a fin de que el hidrógeno gaseoso pueda capturarse en un extremo de dichos tubos. En la Figura 2, el hidrógeno gaseoso se captura sin embargo en una campana 102 que se encuentra en el baño de agua. Inicialmente, esta campana está completamente llena de agua. Cuando se desprende hidrógeno gaseoso de la ceniza de fondo que pasa por debajo de la campana, este hidrógeno gaseoso asciende y se acumula en el interior de la campana. Cuando se captura más hidrógeno gaseoso, la campana puede ascender, quedando el borde inferior de la campana en el baño de agua para formar un cierre de agua que impide el escape del hidrógeno gaseoso.

El hidrógeno gaseoso capturado en la campana se utiliza para producir energía. Esto se hace preferiblemente por medio de un dispositivo generador de calor y energía eléctrica combinado (planta o instalación de cogeneración).

20 En el baño de agua puede haberse oxidado la mayor parte del aluminio metálico, en particular más de 50% en peso, preferiblemente más de 75% en peso, por ejemplo, aproximadamente 80% en peso. La ceniza de fondo 19 que abandona el paso de tratamiento de agua residual 15 se somete preferiblemente a un paso de carbonatación acelerada 20 en el que la ceniza de fondo se pone en contacto con un gas que contiene más CO<sub>2</sub> que el aire. Este gas contiene más de 1% en peso, preferiblemente más de 5% en peso y más preferiblemente más de 10% en peso de dióxido de carbono. Dicho gas puede ser un gas de chimenea que proporciona no sólo dióxido de carbono, sino opcionalmente también calor para secar la ceniza de fondo.

30 La carbonatación acelerada se realiza preferiblemente en un tambor rotativo, teniendo por ejemplo una duración de 4 a 5 horas. Los gases de combustión, tales como por ejemplo humos de la incineración de residuos domésticos o los humos producidos por la planta de acero inoxidable, se introducen en el tambor a fin de obtener una atmósfera caliente (aproximadamente 50 °C) enriquecida con dióxido de carbono (aproximadamente 10% o 12%). Sin embargo, se mantiene un nivel de humedad igual o mayor que 80% en la atmósfera del tambor, en lugar del usual 30% de los humos de la incineración de residuos domésticos. Antes de ser introducida en el tambor rotativo, la ceniza de fondo puede ponerse en un montón y puede dejarse escurrir el agua contenida en ella. El agua recuperada puede devolverse al baño de agua.

35 Después del tratamiento de carbonatación, la ceniza de fondo tiene un pH menor que 10, preferiblemente menor que 9,5 y más preferiblemente menor que 9. El pH del material granular se mide conforme a la norma DIN 38414-S4. Aunque el pH del material de ceniza de fondo se ha elevado por el tratamiento con el agua residual alcalina 16, el pH de este material puede reducirse nuevamente con bastante facilidad por el tratamiento de carbonatación, dado que los hidróxidos adicionales existentes en el agua pura reaccionan rápidamente con el dióxido de carbono disuelto en ella para producir carbonatos.

40 En un paso 21 siguiente, la ceniza de fondo se somete luego a un proceso de envejecimiento natural en el cual tienen lugar reacciones químicas adicionales (tales como una desestabilización ulterior de la ettringita) y un secado adicional del material. Durante este envejecimiento natural, la ceniza de fondo se protege de la lluvia para poder controlar su contenido de humedad. No obstante, debido al secado de la ceniza de fondo, el contenido de agua puede llegar a ser demasiado bajo, por lo que es necesario pulverizar agua sobre la ceniza de fondo. Esta agua es preferiblemente también agua residual procedente del proceso de tratamiento de la escoria de acero inoxidable, posiblemente después que esta agua ha sido utilizada ya en el baño de agua 100 (por ejemplo, el agua que escurre del material de ceniza de fondo tratado). La ceniza de fondo resulta así suficientemente estable para ser útil como árido grueso o fino (arena) no sólo en aplicaciones sin aglomerante sino también en aplicaciones con aglomerante tales como hormigón o mortero y asfalto (mezclas bituminosas).

Las fracciones de áridos gruesos y finos pueden separarse por tamizado de la ceniza de fondo tratada en el paso 22 y pueden utilizarse en el paso 23 en aplicaciones con aglomerante tales como hormigón.

50 La instalación de procesamiento de la escoria de acero inoxidable y la instalación de tratamiento de la ceniza de fondo están provistas preferiblemente en un mismo sitio. Una ventaja del método de la invención es que el exceso de agua residual generado durante el procesamiento de la escoria de acero inoxidable puede reciclarse para el tratamiento de la ceniza de fondo de tal manera que no es preciso purificar y descargar cantidad alguna de agua residual, o en todo caso es necesaria una cantidad menor.

55 El uso del agua residual para el tratamiento de la ceniza de fondo permite producir una cantidad valiosa de hidrógeno gaseoso, en contraste con la simple intemperización natural de la ceniza de fondo. Además, el aluminio metálico contenido en la ceniza de fondo se oxida/separa en una proporción mucho mayor que en un proceso de envejecimiento natural, de tal

manera que es más seguro utilizar la ceniza de fondo tratada como árido fino o grueso. Durante un proceso de envejecimiento natural, la mayor parte del aluminio metálico está pasivada por una capa de óxido, mientras que en el método de la presente invención esta capa de óxido se disuelve, oxidándose prácticamente la totalidad del aluminio.

5 El método de la presente invención ofrece también la ventaja de que durante el paso de carbonatación están disponibles más óxidos/hidróxidos metálicos que pueden carbonatarse, pudiendo utilizarse así para inmovilizar los metales pesados. Estos óxidos/hidróxidos metálicos no son sólo los que están contenidos en el agua residual, sino también los producidos por la oxidación de los metales existentes en la ceniza de fondo. Además, el calcio (y el magnesio) contenido en el agua residual contribuye también a la formación de carbonatos. Estos carbonatos no sólo ayudan en la inmovilización de los metales pesados, sino que mejoran también las propiedades mecánicas del material. Además, cuando se peletizan las partículas de ceniza de fondo antes del paso de carbonatación para producir un material granular más grueso, los carbonatos contribuyen también a una mayor resistencia de dicho material granular más grueso.

15 Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a realizaciones ilustrativas específicas, es obvio que pueden hacerse diversas modificaciones y cambios en estos ejemplos sin desviarse del alcance general de la invención como se define en las reivindicaciones. Por ejemplo, podrían tratarse de este modo otros materiales carbonatables distintos de ceniza de fondo, tales como por ejemplo escoria procedente de la producción de aluminio, o residuos de la extracción y/o el procesamiento de metales, solos o mezclados con un aglomerante carbonatable, tal como cemento. Adicionalmente, aunque la granulometría del material resultante puede ajustarse normalmente por simple tamizado del material tratado, en particular de tal manera que el material carbonatable contenga partículas con un tamaño mayor que 1 mm, preferiblemente mayor que 2 mm, y aún más preferiblemente mayor que 4 mm, es también posible obtener, a partir de un material inicial con una granulometría excesivamente fina, un material con dicha granulometría por adición al proceso de tratamiento de un paso de peletización antes o durante la carbonatación, de tal manera que la matriz cálcica formada durante la carbonatación funcione como un aglomerante de partículas finas en granos con dimensiones mayores. Por consiguiente, la descripción y los dibujos deben considerarse en un sentido ilustrativo, en lugar de restrictivo.

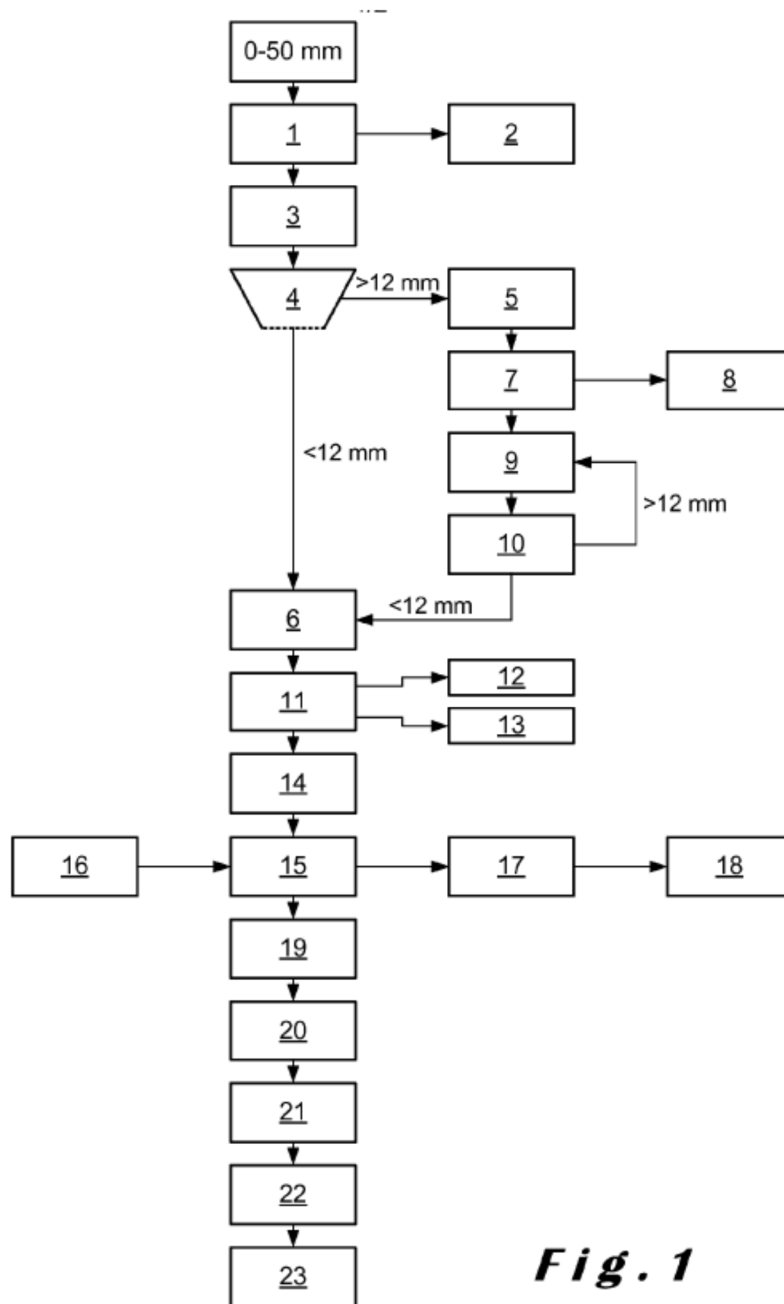
25

## REIVINDICACIONES

1. Un método para reciclaje de agua residual alcalina procedente de un proceso de tratamiento de la escoria de acero inoxidable, en el cual la escoria de acero inoxidable se pone en contacto con agua produciendo con ello dicha agua residual, agua residual que contiene metales pesados, que incluyen al menos cromo, y tiene un pH de al menos 12,5, en donde dicha agua residual se utiliza para tratar un material granular alcalino carbonatable, que contiene aluminio metálico, para oxidar el aluminio metálico contenido en ella a fin de producir hidrógeno gaseoso, en cuyo método el material granular alcalino carbonatable se introduce en un baño que contiene dicha agua residual para producir dicho hidrógeno en dicho baño, siendo la cantidad de material granular alcalino carbonatable introducida en dicho baño menor que 100% en peso de la cantidad de agua residual contenida en el mismo, la introducción de dicho material granular alcalino carbonatable en dicho baño de agua reduce el pH del agua residual contenida en el mismo y manteniéndose el pH de esta agua residual contenida en dicho baño a un nivel predeterminado mayor que 12,5 por adición de agua residual adicional procedente de dicho proceso de tratamiento de la escoria de acero inoxidable y en el caso de un exceso de agua residual en el baño de agua, se recicla al menos una porción de este exceso de agua residual, después de haber producido el hidrógeno gaseoso en dicho baño, el material granular alcalino carbonatable se retira del mismo y se somete a un proceso de envejecimiento en el cual el material granular alcalino carbonatable se pone en contacto con un gas que contiene dióxido de carbono para carbonatar el material granular alcalino carbonatable, siendo dicho gas aire o un gas que contiene más de 1% en peso de dióxido de carbono, y en donde el material granular alcalino carbonatable se carbonata hasta que su pH, medido de acuerdo con la norma DIN 38414-S4, es menor que 10.
2. Un método conforme a la reivindicación 1, caracterizado por que para el tratamiento de dicho material granular alcalino carbonatable con dicha agua residual, se prepara una mezcla de dicha agua residual y el material granular alcalino carbonatable, siendo el pH de dicha mezcla mayor que 12, preferiblemente mayor que 12,5, más preferiblemente mayor que 12,75, muy preferiblemente mayor que 13 y todavía más preferiblemente mayor que 13,25.
3. Un método conforme a la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que dicha agua residual tiene un pH mayor que 12,75, preferiblemente mayor que 13 y más preferiblemente mayor que 13,25.
4. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el material granular alcalino carbonatable se introduce en un baño que contiene dicha agua residual para producir dicho hidrógeno en dicho baño, siendo la cantidad de material granular alcalino carbonatable introducida en dicho baño menor que 50% en peso, preferiblemente menor que 25% en peso y más preferiblemente menor que 10% en peso de la cantidad de agua residual contenida en el mismo.
5. Un método conforme a la reivindicación 1, caracterizado por que al menos una porción del exceso de agua residual se recicla a dicho proceso de tratamiento de la escoria de acero inoxidable.
6. Un método conforme a la reivindicación 4 ó 5, caracterizado por que el hidrógeno gaseoso producido se captura en y/o por encima de dicho baño de agua.
7. Un método conforme a la reivindicación 6, caracterizado por que el material granular alcalino carbonatable se hace pasar, preferiblemente de manera continua, a través de dicho baño de agua, en particular a través de un túnel que contiene dicha agua residual.
8. Un método conforme a la reivindicación 7, caracterizado por que el material granular alcalino carbonatable se mantiene en un lecho fluidizado cuando se hace pasar a través de dicho baño de agua.
9. Un método conforme a la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que dicha agua residual se hace pasar en contracorriente con dicho material granular alcalino carbonatable a través de dicho baño de agua.
10. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el hidrógeno gaseoso producido se captura y se utiliza para producción de energía, preferiblemente por medio de un dispositivo de cogeneración (= generación combinada de calor y energía eléctrica).
11. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que dicho gas es un gas que contiene más de 1% en peso, preferiblemente más de 5% en peso y más preferiblemente más de 10% en peso de dióxido de carbono.
12. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el material granular alcalino susceptible de carbonatación se carbonata hasta que su pH, medido conforme a la norma DIN 38414-S4, es menor que 9,5 y preferiblemente menor que 9.
13. Un método conforme a la reivindicación 11 ó 12, caracterizado por que durante dicho proceso de envejecimiento, el agua contenida en el material granular alcalino carbonatable se deja evaporar, protegiéndose preferiblemente de la lluvia el material granular alcalino carbonatable, y reemplazándose al menos una porción del agua evaporada por agua residual que se aplica, preferiblemente por pulverización, sobre el material granular alcalino

carbonatable, manteniéndose preferiblemente el contenido de agua del material granular alcalino carbonatable durante dicho proceso de envejecimiento entre 5 y 90% en peso, preferiblemente entre 7 y 75% en peso y más preferiblemente entre 10 y 50% en peso.

- 5 14. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por que después de haber producido dicho hidrógeno gaseoso, pero antes de ser carbonatado, el material granular alcalino carbonatable se peletiza para producir un material granular más grueso en el cual las partículas de dicho material granular alcalino carbonatable están aglomeradas.
- 10 15. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que dicho material granular alcalino carbonatable contiene al menos ceniza de fondo de un incinerador, en particular ceniza de fondo de un incinerador de residuos urbanos.
16. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que se separan del material granular alcalino carbonatable metales no féreos, y preferiblemente también féreos, antes de tratar este material con dicha agua residual.
- 15 17. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que al menos una porción de dicha agua residual se produce por puesta en contacto de escoria de acero inoxidable con agua a fin de neutralizar (hidratar) la cal libre contenida en ella, produciéndose más particularmente dicha porción del agua residual por pulverización repetida de agua sobre la escoria de acero inoxidable.
- 20 18. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que al menos una porción de dicha agua residual se produce en un aparato de cribado húmedo en el cual se separan las partículas de escoria de acero inoxidable basándose en su densidad en partículas que contienen contenido de acero inoxidable y partículas que no contienen cantidad alguna o contienen menos acero inoxidable
- 25 19. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por que el material granular alcalino carbonatable que se pone en contacto con dicha agua residual para producir dicho hidrógeno gaseoso comprende al menos 0,1% en peso seco, preferiblemente al menos 0,3% en peso seco y más preferiblemente al menos 0,5% en peso seco, pero en particular menos de 5% en peso seco de aluminio metálico.
20. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado por que el material granular alcalino carbonatable que se pone en contacto con dicha agua residual para producir dicho hidrógeno gaseoso contiene partículas con un tamaño mayor que 1 mm, preferente mayor que 2 mm y más preferiblemente mayor que 4 mm.
- 30 21. Un uso de al menos una porción del material carbonatado, obtenido por el método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, como árido en la construcción, en particular para producir una capa que no está aglomerada por medio de cemento o para producir una capa que está aglomerada por medio de un agente aglomerante hidráulico, en particular por medio de cemento, porción que comprende preferiblemente partículas que tienen un tamaño mayor que 1 mm, preferiblemente mayores que 2 mm, más preferiblemente mayores que 4 mm y  
35 muy preferiblemente mayores que 6 mm.



**Fig. 1**

