

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
18 de Septiembre de 2008 (18.09.2008)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2008/110652 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C01F 11/46 (2006.01)

la Borgolla, 5, E-41004 Sevilla (ES). **TOMÁS TELLO, Alfredo** [ES/ES]; Endesa Generación S.A., Avenida de la Borbolla, 5, E-41004 Sevilla (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2008/070041

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta Rubén Darío 4, E-28010 Madrid (ES).

(22) Fecha de presentación internacional:
7 de Marzo de 2008 (07.03.2008)

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
200700639 12 de Marzo de 2007 (12.03.2007) ES

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Solicitante (*para todos los Estados designados salvo US*): **ENDESA GENERACIÓN, S.A.** [ES/ES]; Avenida de la Borbolla, 5, E-41004 Sevilla (ES).

Publicada:
— *con informe de búsqueda internacional*

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*): **ÁL-VAREZ AYUSO, Esther** [ES/ES]; Endesa Generación, S.A., Avenida de la Borbolla, 5, E-41004 Sevilla (ES). **QUEROL CARCELLER, Javier** [ES/ES]; Endesa Generación S.A., Avenida de la Borgolla 5, E-41004 Sevilla (ES). **BALLESTEROS APARICIO, Juan Carlos** [ES/ES]; Endesa Generación S.A., Avenida de la Borbolla, 5, E-Sevilla 41004 (ES). **JIMÉNEZ ALONSO, Antonio** [ES/ES]; Endesa Generación S.A., Avenida de

(54) Title: GYPSUM STABILISATION METHOD

(54) Título: PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR YESO

(57) Abstract: The invention relates to a method for reducing or eliminating the soluble content of pollutants in gypsum or in compounds containing gypsum, wherein the gypsum or gypsum-containing compound is mixed with additives that contain or can generate aluminium oxide. More specifically, the gypsum originates from gas desulphurisation and the pollutant is fluorine.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento para la reducción o eliminación del contenido soluble de contaminantes en yeso, o en compuestos que contienen yeso, que comprende la mezcla de dicho yeso, o compuesto que contiene yeso, con aditivos que contienen, o son capaces de generar, óxido de aluminio. Más concretamente, el yeso es el proceden del proceso de desulfuración de gases y el contaminante es flúor.

WO 2008/110652 A1

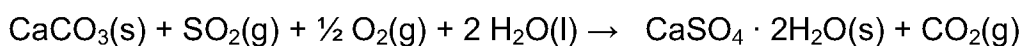
Procedimiento para estabilizar yeso

La presente invención se refiere a un procedimiento para la reducción o eliminación del contenido soluble de contaminantes en yeso, o en compuestos
5 que contienen yeso, que comprende la mezcla de dicho yeso, o compuesto que contienen yeso, con aditivos que contienen, o son capaces de generar, óxido de aluminio. Más concretamente, el yeso es el proceden del proceso de desulfuración de gases y el contaminante es flúor.

10 ESTADO DE LA TECNICA ANTERIOR

Actualmente las instalaciones de combustión de unos 100 MWt de potencia deben satisfacer unos límites de emisión de SO₂ muy exigentes. De este modo, a lo largo de estos últimos quince años, un elevado número de centrales
15 térmicas de carbón, con el fin de cumplir con la normativa vigente relativa a las emisiones de SO₂ a la atmósfera, y así proteger el medioambiente en relación a la formación de lluvia ácida y a sus consecuencias (acelerada acidificación de los suelos, degradación forestal, etc.) han dotado a sus instalaciones con plantas de desulfuración, las cuales generan subproductos de desulfuración.
20 Este aumento de los niveles de desulfuración de los gases de las centrales térmicas antes de ser emitidos a la atmósfera conlleva el aumento del volumen de los subproductos de desulfuración.

Aunque existen diferentes tipos de procesos de desulfuración aplicables con
25 este fin, el mayoritariamente usado (copando en torno al 80% de mercado), dados su consistencia y el alto nivel de desulfuración que consigue, es el proceso de desulfuración por vía húmeda con caliza. En este proceso el SO₂ es eliminado de los gases de combustión por absorción en una lechada de caliza, posteriormente oxidado a sulfato, extraído del absorbedor como lechada de
30 yeso, y finalmente filtrado dando lugar al yeso de desulfuración. La reacción que tiene lugar en el proceso de desulfuración por vía húmeda con caliza puede resumirse en la siguiente reacción:



35 Teniendo esto en cuenta, es importante señalar que la lechada de caliza empleada en el proceso de desulfuración descrito, actúa como sistema de retención no solo para el azufre, sino también para otros elementos volátiles

como flúor, cloro, arsénico, selenio y mercurio presentes en las emisiones gaseosas de las centrales térmicas de carbón o condensados sobre la materia particulada no retenida por los precipitadores electrostáticos, al igual que para elementos traza tóxicos como Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Ba, Sb ó Mo, contenidos en dicha materia particulada.

En un reciente estudio sobre la caracterización medioambiental de los subproductos de las centrales térmicas de combustión de carbón (Cf. E. Álvarez-Ayuso et al., 2006 Chemosphere, vol. 65, pp. 2009-2017) se ha puesto de manifiesto que el yeso de desulfuración es caracterizado como un material aceptable en vertederos de residuos no peligrosos. A pesar de esta caracterización, basada en los contenidos lixiviables de los elementos de potencial riesgo medioambiental, en el citado estudio se determinó igualmente que el contenido de flúor lixiviable en el yeso de desulfuración se sitúa extremadamente cerca del correspondiente límite (150 mg/kg) para la aceptación del yeso de desulfuración en los vertederos de residuos no peligrosos.

Este aspecto puede entrañar tanto riesgos medioambientales, como elevados costes en la gestión de este residuo por parte de las centrales térmicas en el caso de que dicho límite fuera rebasado y entonces el yeso de desulfuración fuera caracterizado como un material solo aceptable en vertederos de residuos peligrosos.

Por lo tanto, medidas para estabilizar el yeso de desulfuración para su depósito en vertederos, u otras aplicaciones, minimizando la lixiviación de contaminantes menores y traza como el flúor se hacen necesarias.

EXPLICACION DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método de estabilización del yeso, en particular el generado en el proceso de desulfuración, de las centrales térmicas de carbón, para su depósito en vertederos ó para su uso como material de relleno en la rehabilitación de minas o para otras aplicaciones.

Este método de estabilización tiene el objetivo de reducir la lixiviación de contaminantes menores y traza, como por ejemplo, el flúor presente en el yeso

de desulfuración, asegurando la caracterización de este subproducto como material aceptable en vertederos de residuos no peligrosos de acuerdo con la legislación vigente (Decisión 2003/33/CE), y reduciendo así los correspondientes riesgos medioambientales y las implicaciones económicas que conllevaría para las centrales térmicas la gestión de un residuo
5 caracterizado como solo aceptable en vertederos de residuos peligrosos.

La solución proporcionada por esta invención se basa en el uso de productos que contengan o que generen óxido de aluminio, en particular óxido de
10 aluminio amorfo, como aditivos previamente al vertido del yeso de desulfuración, o previamente a su formación en el absorbedor de las plantas de desulfuración. El óxido de aluminio amorfo es capaz de inmovilizar contaminantes menores y traza, tales como el flúor, en una cantidad apreciable mediante procesos de adsorción en su superficie, con lo que se consigue una
15 importante reducción de su lixiviación, evitando así las consecuencias que su lixiviación entraña en el vertido del yeso de desulfuración.

El yeso generado en las plantas de desulfuración de las centrales térmicas está básicamente constituido por este mineral ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), aunque
20 acompañándolo también están presentes, pero en mucho menor cantidad, otros minerales resultado de la interacción de otros componentes (diferentes al SO_2) presentes en las emisiones gaseosas de las centrales térmicas de carbón y de la lechada de caliza presente en el absorbedor de las plantas de desulfuración. Así, el flúor retenido por la lechada de caliza está presente en el
25 yeso de desulfuración en forma de fluorita (CaF_2), siendo la disolución de este mineral la responsable de la lixiviación del flúor a partir del yeso de desulfuración.

Por lo tanto, un aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento
30 para la reducción o eliminación del contenido soluble de contaminantes y por tanto, de su fracción lixiviable. Dichos contaminantes (ver tabla 1) son aquellos capaces de reaccionar con el óxido de aluminio mediante procesos de adsorción. Más preferiblemente, el contaminante es el flúor.

35 En el procedimiento de la invención, el yeso o los compuestos que contienen yeso se mezclan con aditivos que contienen o son capaces de generar óxido de aluminio.

En una realización preferida, el yeso (o compuestos que contienen yeso) es el procedente de los procesos de desulfuración. En estos procesos de desulfuración se generan subproductos ricos en yeso que se mezclan, antes o
5 después del proceso de desulfuración, con los aditivos que contienen o son capaces de generar óxido de aluminio, en el absorbedor de las plantas de desulfuración.

Así, la mezcla de aditivos, aportando el óxido de aluminio, con el yeso de
10 desulfuración puede ser efectuada previamente a su vertido, es decir, una vez la etapa de filtrado de la lechada de yeso ha sido realizada.

Cualquier método de mezcla conocido y que consiga un reparto más o menos homogéneo de ambos componentes (yesos de desulfuración y aditivos), puede
15 ser adecuado para realizar esta etapa de adición del agente inmovilizante de contaminantes menores y traza, como el flúor al yeso de desulfuración. Una ventaja adicional, es que, no es necesaria tras su incorporación, la realización de ningún otro tratamiento sobre la mezcla, ni tampoco es necesario ningún tiempo de espera posterior a la mezcla y previo al vertido.

20

En otra realización preferida de la presente invención, el aditivo, aportando el óxido de aluminio, puede ser incorporado en el absorbedor de las plantas de desulfuración previamente a la formación del yeso de desulfuración, siempre y cuando la cantidad a incorporar sea lo suficientemente reducida como para no
25 alterar el proceso de desulfuración en sí, y no altere las condiciones de pH requeridas en la etapa de desulfuración, lo cual vendrá marcado por el tipo de aditivo a incorporar con el fin de inmovilizar contaminantes menores y traza como el flúor.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, los
30 aditivos son materiales que contienen o que generan óxido de aluminio y son seleccionados de entre, óxido de aluminio, las cenizas procedentes de centrales térmicas de carbón, sales de aluminio (o especies solubles que liberen aluminio), o compuestos que contengan formas prehidrolizadas de
35 aluminio. Más preferiblemente, el óxido de aluminio contenido o generado en estos materiales es amorfo.

El óxido de aluminio amorfo posee un gran número de grupos hidroxilo en su superficie que pueden dar lugar a procesos de adsorción de diferentes elementos, y en particular de haluros de elevada electronegatividad como es específicamente el caso del fluoruro. El óxido de aluminio amorfo está presente
5 en una importante proporción en las cenizas generadas por centrales térmicas de carbón. Generalmente, estas cenizas tienen como componente mayoritario el vidrio donde precisamente se encuentra el óxido de aluminio amorfo.

Además, el óxido de aluminio amorfo puede ser producido fácilmente a partir
10 de soluciones de sales de aluminio (o especies solubles que liberen aluminio) mediante neutralización de las mismas dando lugar así a la precipitación del citado óxido. Como sales de aluminio se pueden usar preferentemente sulfatos, cloruros y bicarbonatos, pero sin limitarse a estos.

La cantidad a incorporar de óxido de aluminio amorfo para estabilizar el yeso de desulfuración puede variar mucho dependiendo de los niveles de inmovilización de contaminantes menores y traza (como por ejemplo flúor) que se quieran conseguir, pudiendo oscilar desde valores de incorporación muy
15 bajos 0.02-0.1% hasta valores todavía relativamente bajos situados en torno al
20 5%; el porcentaje de contaminantes menores y traza inmovilizados, como el flúor, aumenta con el porcentaje de óxido de aluminio amorfo incorporado.

No obstante, los valores de incorporación de óxido de aluminio amorfo (y por tanto los niveles de inmovilización de contaminantes traza como el flúor) son
25 dependientes de la fuente que suministra el óxido de aluminio amorfo, lo cual implica que los niveles de incorporación de óxido de aluminio amorfo pueden verse aumentados. Así, el nivel de incorporación de óxido de aluminio amorfo vendrá determinado por el nivel de inmovilización de contaminantes menores y traza, como el flúor, que se quiera conseguir y por la fuente que suministra el
30 óxido de aluminio amorfo.

Por lo tanto, en una realización preferida del procedimiento de la invención la cantidad de óxido de aluminio puro que se utiliza en mezcla total es variable dependiendo de la reducción de la fracción lixiviable del contaminante que se
35 desea alcanzar. Preferiblemente la cantidad de óxido de aluminio a emplear es inferior o igual al 10% en peso de la mezcla total y más preferiblemente inferior o igual al 5%. Si se utilizan cenizas procedentes de centrales térmicas de

carbón, la cantidad de cenizas a emplear es inferior o igual al 60% en peso de la mezcla total, preferiblemente una cantidad inferior o igual al 50% en peso de la mezcla total. Si se utilizan sales de aluminio, y más particularmente sulfato de aluminio, la cantidad de sales de aluminio a emplear es inferior o igual al
5 20% en peso de la mezcla total. Particularmente, una cantidad inferior o igual al 15% en peso de la mezcla total

Un segundo aspecto se refiere al yeso, o compuestos que contengan yeso, obtenible mediante el procedimiento descrito en la presente invención.

10 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del yeso, o compuestos que contengan yeso, como material de construcción o para su uso como material de relleno en la rehabilitación de minas. Además de estas aplicaciones, puede ser también conducido a vertederos para su depósito en
15 los mismos.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas
20 y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

25 EJEMPLOS

EJEMPLO 1.- Obtención de yeso de desulfuración.

La desulfuración de los gases emitidos por parte de una central térmica de
30 carbón dio lugar a yeso de desulfuración. Los contenidos lixiviables en el mencionado yeso de desulfuración de los elementos de riesgo medioambiental contemplados en la Decisión 2003/33/CE y determinados siguiendo el estándar europeo EN 12457-4 tal como establece la citada Decisión se indican en la
Tabla 1.

35 Los estudios de lixiviación según el estándar europeo EN 12457-4 implican la realización de un periodo de agitación de 24 h utilizando agua desionizada

como líquido extractante en una relación líquido/sólido de 10 l/kg masa seca. En base a los estudios de lixiviación la Decisión 2003/33/CE clasifica los residuos para su aceptación en vertederos. Según esta clasificación, y atendiendo al contenido lixiviable de contaminantes traza, un material es aceptable en vertederos de residuos no peligrosos si el contenido lixiviable de contaminantes traza no supera determinados límites (por ejemplo para el flúor este límite se sitúa en 150 mg/kg masa seca). En base a los contenidos lixiviables de contaminantes menores y traza en el yeso de desulfuración sin estabilizar y sometido a los procesos de estabilización se puede establecer la caracterización del mismo para su aceptación en vertederos, así como los porcentajes de inmovilización de contaminantes traza como el flúor conseguidos por los tratamientos de estabilización efectuados.

Los valores límite para los contenidos lixiviables de los mencionados elementos establecidos en la Decisión 2003/33/CE para aceptación de un material en vertederos de residuos no peligrosos también se indican en la Tabla 1.

Tabla 1

20

Componente	Yeso de desulfuración (mg/kg masa seca)	Valor límite
As	0.022	2
Ba	0.27	100
25 Cd	0.004	1
Cr	< 0.001	10
Cu	0.013	50
Hg	< 0.001	0.2
Mo	0.078	10
30 Ni	0.081	10
Pb	< 0.001	10
Sb	< 0.001	0.7
Se	0.43	0.5
Zn	0.037	50
35 Cloruro	171	15000
Fluoruro	147	150
Sulfato	19600	20000

EJEMPLO 2.- Obtención de óxido de aluminio amorfo puro.

El óxido de aluminio amorfo puro usado en la estabilización del yeso de desulfuración fue sintetizado del modo que a continuación se expone: una solución de NaOH 2M fue lentamente añadida a una solución de AlCl₃ 1.5M en una relación de volúmenes 2:1 bajo continua agitación. El precipitado resultante fue lavado repetidamente con agua desionizada, filtrado y secado a 70 °C durante 24 h. El sólido precipitado fue caracterizado como óxido de aluminio amorfo por difracción de rayos X (DRX).

Estabilización de yeso de desulfuración por medio del uso de óxido de aluminio amorfo puro como aditivo.- A diferentes muestras representativas de yeso de desulfuración les fueron incorporadas cantidades crecientes de óxido de aluminio amorfo puro, obteniéndose muestras con relaciones óxido de aluminio amorfo/yeso de desulfuración comprendidas en el rango 0.02-5%.

Las muestras fueron homogeneizadas por agitación de las mismas por medio de un agitador de volteo (10 rpm) durante 5 minutos. Posteriormente, las muestras así tratadas fueron evaluadas con respecto a su comportamiento lixivante siguiendo el estándar europeo EN 12457-4. El contenido lixiviable de flúor en las distintas muestras tratadas, al igual que el porcentaje de inmovilización de flúor conseguido con respecto al yeso de desulfuración sin tratar se indica en la Tabla 2.

Tabla 2

Óxido de aluminio amorfo puro añadido al yeso de desulfuración (%)	Contenido de flúor lixiviable (mg/kg masa seca)	Flúor inmovilizado (%)
0.02	143	2.7
0.1	139	5.4
0.5	110	25
1.0	87	41

1.5	62	58
2.0	37	75
5.0	10	93

5 Los resultados ponen de manifiesto que el óxido de aluminio amorfo puro añadido al yeso de desulfuración de forma homogénea es capaz de inmovilizar el flúor contenido en éste, reduciendo así el contenido de flúor lixiviable.

10 Los niveles de inmovilización, y por tanto los niveles de reducción del contenido de flúor lixiviable, son dependientes del porcentaje de óxido de aluminio amorfo puro añadido. Niveles de inmovilización superiores al 90% se obtienen utilizando dosis de óxido de aluminio amorfo puro del 5%, reduciéndose el contenido de flúor lixiviable a valores de 10 mg/kg.

15 **EJEMPLO 3.- Obtención de cenizas de centrales térmicas de carbón.**

La combustión de carbón por parte de una central térmica dio lugar a cenizas de combustión de carbón. Dichas cenizas fueron usadas en la estabilización del yeso de desulfuración. El análisis por difracción de rayos X de las mismas
 20 determinó que estaban compuestas básicamente por vidrio, cuarzo, mullita y magnetita, siendo la fase vítrea la mayoritaria (> 80%). En esta fase es donde se encuentra el óxido de aluminio amorfo.

25 **3.1.- Estabilización de yeso de desulfuración por medio del uso de cenizas de centrales térmicas de carbón como aditivo.**

A diferentes muestras representativas de yeso de desulfuración les fueron incorporadas cantidades crecientes de cenizas de combustión de carbón, obteniéndose muestras con relaciones cenizas/yeso de desulfuración
 30 comprendidas en el rango 1-50%. Las muestras fueron homogeneizadas por agitación de las mismas por medio de un agitador de volteo (10 rpm) durante 5 minutos. Posteriormente, las muestras así tratadas fueron evaluadas con respecto a su comportamiento lixivante siguiendo el estándar europeo EN 12457-4. El contenido lixiviable de flúor en las distintas muestras tratadas, al
 35 igual que el porcentaje de inmovilización de flúor conseguido con respecto al yeso de desulfuración sin tratar se indica en la Tabla 3.

Tabla 3

	Ceniza añadida al yeso de desulfuración (%)	Contenido de flúor lixiviable (mg/kg masa seca)	Flúor inmovilizado (%)
5	1	111	24
	5	90	39
	10	90	39
10	25	88	40
	50	84	43

Los resultados ponen de manifiesto que las cenizas de combustión de carbón
añadidas al yeso de desulfuración de forma homogénea son capaces de
inmovilizar parcialmente el flúor contenido en éste, reduciendo así el contenido
de flúor lixiviable. Importantes niveles de inmovilización de flúor (39%) se
consiguieron cuando el porcentaje de cenizas incorporadas al yeso de
desulfuración (5%) era relativamente bajo, reduciendo así el contenido de flúor
lixiviable a valores de 90 mg/kg. El incremento del porcentaje de cenizas
incorporadas al yeso de desulfuración aumentó los niveles de flúor
inmovilizado, y por lo tanto disminuyó el contenido de flúor lixiviable, sin
embargo este incremento no es muy acusado.

25 EJEMPLO 4.- Obtención de sulfato de aluminio

El sulfato de aluminio usado en la estabilización del yeso de desulfuración se
trata de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ comercial.

30 4.1.- Estabilización de yeso de desulfuración por medio del uso de sulfato de aluminio como aditivo.

A diferentes muestras representativas de yeso de desulfuración les fueron
incorporadas cantidades crecientes de sulfato de aluminio, obteniéndose
muestras con relaciones sulfato de aluminio/yeso de desulfuración
comprendida en el rango 0.1-15%. Las muestras fueron homogeneizadas por
agitación de las mismas por medio de un agitador de volteo (10 rpm) durante 5

minutos. Posteriormente, las muestras así tratadas fueron evaluadas con respecto a su comportamiento lixivante siguiendo el estándar europeo EN 12457-4. El contenido lixiviable de flúor en las distintas muestras tratadas, al igual que el porcentaje de inmovilización de flúor conseguido con respecto al yeso de desulfuración sin tratar se indica en la Tabla 4.

10

Tabla 4

	Sulfato de aluminio añadido al yeso de desulfuración (%)	Contenido de flúor lixiviable (mg/kg masa seca)	Flúor inmovilizado (%)
	0.1	109	26
	1	47	68
	5	12	92
20	10	n.d. (< 0.2)	> 99
	15	n.d. (< 0.2)	> 99

Donde n.d. significa no detectable.

25 Los resultados ponen de manifiesto que el sulfato de aluminio añadido al yeso de desulfuración de forma homogénea es capaz de inmovilizar el flúor contenido en éste, reduciendo así el contenido de flúor lixiviable. Los niveles de inmovilización, y por tanto los niveles de reducción del contenido de flúor lixiviable, son dependientes del porcentaje de sulfato de aluminio añadido.

30 Niveles de inmovilización superiores al 90% se obtuvieron utilizando dosis de sulfato de aluminio del 5%, reduciendo el contenido de flúor lixiviable a valores de 12 mg/kg.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la reducción o eliminación del contenido soluble de contaminantes en yeso, o en compuestos que contienen yeso, que
5 comprende la mezcla de dicho yeso, o compuesto que contienen yeso, con aditivos que contienen, o son capaces de generar, óxido de aluminio.
2. Procedimiento según reivindicación 1, donde el contaminante es flúor.
- 10 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el yeso, o los compuestos que contienen yeso, proceden de un proceso de desulfuración de gases.
- 15 4. Procedimiento según cualquier de las reivindicaciones 1 a 3, donde la mezcla con los aditivos se lleva a cabo antes o después del proceso de desulfuración, donde se forma el yeso, o los compuestos que contienen yeso.
- 20 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde los aditivos se seleccionan del grupo que comprende:
 - a. Óxido de aluminio;
 - b. Cenizas procedentes de centrales térmicas de carbón;
 - c. Sales de aluminio; ócualquiera de sus combinaciones.
- 25 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la cantidad de óxido de aluminio a emplear es inferior o igual al 10% en peso de la mezcla total.
- 30 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la cantidad de cenizas a emplear es inferior o igual al 60% en peso de la mezcla total. en peso de la mezcla total.
- 35 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde las sales de aluminio son sulfatos de aluminio.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 u 8, donde la

cantidad de sales de aluminio a emplear es inferior o igual al 20% en peso de la mezcla total.

- 5 10. Yeso, o compuestos que contienen yeso, obtenible por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Uso del yeso, o compuestos que contienen yeso, según la reivindicación 10, como material de construcción.
- 10 12. Uso del yeso, o compuestos que contienen yeso, según cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, como material de relleno en la rehabilitación de minas.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES 2008/070041

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F 11/46 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI,EPODOC, TXTUS, TXTGB, TXTEP, OEPMPAT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BASE DE DATOS WPI in EPOQUE, AN 2004-760924, JP2004299962 (DENRYOKU C. K.), 28.10.2004.	1-5
A	Abstract WO 0170377 A1 (ELSAM-PROJEKT A/S) 27.09.2001, pag. 3 lin. 5-14	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>“E” earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	--

Date of the actual completion of the international search

11 June 2008 (11.06.2008)

Date of mailing of the international search report

(12/06/2008)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

J. García-Cernuda Gallardo

Telephone No. +34 91 349 53 52

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES 2008/070041

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C01F 11/46 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C01F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

WPI,EPODOC, TXTUS, TXTGB, TXTEP, OEPMPAT

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	BASE DE DATOS WPI en EPOQUE, AN 2004-760924, JP2004299962 (DENRYOKU C. K.), 28.10.2004.	1-5
A	Resumen WO 0170377 A1 (ELSAM-PROJEKT A/S) 27.09.2001, pag. 3 lin. 5-14	1-12

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	“T” documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
“A” documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	“X” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
“E” solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	“Y” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
“L” documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	“&” documento que forma parte de la misma familia de patentes.
“O” documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
“P” documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

11 Junio 2008 (11.06.2008)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

12 de Junio de 2008 (12/06/2008)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

J. García-Cernuda Gallardo

Nº de teléfono +34 91 349 53 52

