

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 515**

51 Int. Cl.:

F23G 7/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2020 PCT/FI2020/050027**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2020 WO20174123**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2020 E 20703070 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2024 EP 3931490**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de cenizas**

30 Prioridad:

28.02.2019 FI 20195150

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

24.01.2025

73 Titular/es:

**BETOLAR OYJ (100.00%)
Mannilantie 9
43300 Kannonkoski, FI**

72 Inventor/es:

**JOKINIEMI, JORMA;
LANE, DANIEL;
LÄHDE, ANNA y
SIPPULA, OLLI**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 994 515 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

Procedimiento para el tratamiento de cenizas

5 **SECTOR TÉCNICO**

La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de cenizas para recuperar metales a partir de las cenizas de combustión.

10 **ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR**

15 Los residuos (o desechos) son materiales no deseados o inutilizables y pueden consistir en cualquier sustancia que se desecha después de su utilización primaria o que no tiene valor, es defectuosa o no sirve para nada. Los residuos son producidos por la actividad humana, tales como la extracción y el procesamiento de materias primas.

20 El tratamiento de residuos se refiere a las actividades necesarias para garantizar que los residuos tengan el menor impacto posible sobre el medio ambiente. En muchos países la ley exige diversas formas de tratamiento de residuos.

25 Los residuos pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos y cada tipo tiene diferentes procedimientos de eliminación y gestión. La gestión de residuos se ocupa de todo tipo de residuos, entre los que se incluyen los industriales, los biológicos y los domésticos. El tratamiento de residuos sólidos es un componente clave de la gestión de residuos.

30 La gestión de residuos (o eliminación de residuos) son las actividades y acciones necesarias para gestionar los residuos desde su inicio hasta su eliminación final. Entre estas se incluyen la recogida, el transporte, el tratamiento y la eliminación de residuos, junto con el seguimiento y la regulación del proceso de gestión de residuos.

35 La recuperación de recursos consiste en utilizar desechos como material de entrada para crear productos valiosos, tales como nuevos productos. El objetivo es reducir la cantidad de residuos generados. La recuperación de recursos retrasa la necesidad de utilizar nuevas materias primas en el proceso de fabricación. Los materiales que se encuentran en los residuos sólidos urbanos se pueden utilizar para fabricar nuevos productos. El plástico, el papel, el aluminio, el vidrio y el metal son ejemplos de cómo se puede encontrar valor en los residuos.

40 La incineración es un proceso de tratamiento de residuos a temperatura elevada que implica la combustión de sustancias orgánicas contenidas en los materiales de desecho; los sistemas en dichos procesos se describen como "tratamiento térmico". En general, los sistemas que se consideran tratamiento térmico incluyen generalmente el almacenamiento de residuos y la preparación de la alimentación, así como la combustión en un horno, produciendo gases calientes y un residuo de ceniza de fondo para su eliminación. Cualquier instalación de incineración incorporará procesos tales como el almacenamiento y la manipulación de residuos, el procesamiento para preparar los residuos, la combustión, el control de la contaminación del aire y la manipulación de residuos (cenizas).

45 Las instalaciones de incineración de residuos consisten en general en una serie de operaciones unitarias asociadas con el almacenamiento de residuos y la preparación de la materia prima del reactor; la combustión de los propios residuos; y la manipulación de los gases de productos calientes y los residuos de cenizas.

50 La incineración de materiales de desecho convierte los residuos en cenizas, gases de combustión y calor. Las cenizas están formadas en su mayor parte por los componentes inorgánicos de los residuos. Las cenizas de fondo (también llamadas escorias de fondo) son parte del residuo no combustible de la combustión en un horno o incinerador. Las cenizas volantes o cenizas de combustión son un producto de la combustión del carbón que se compone de partículas (partículas finas de combustible quemado) que son expulsadas fuera de las calderas junto con los gases de combustión. Las cenizas que caen al fondo de la caldera también se denominan cenizas de fondo o escorias de fondo.

55 Las cenizas y escorias procedentes de la combustión de residuos suelen contener cantidades considerables de metales pesados y cloro. En general, los metales pesados están presentes en las cenizas o escorias en forma de cloruros metálicos. Esto influye en los procesos de tratamiento para la recuperación y reutilización de los metales. El tratamiento de cenizas es una forma de recuperar metales a partir de las cenizas y al mismo tiempo disminuir la toxicidad de las cenizas.

60 Las cenizas volantes se generan en grandes cantidades en los procesos de incineración de residuos. Los cloruros están presentes de manera común en las cenizas volantes producidas por la incineración de

materiales peligrosos, tales como el plástico de cloruro de polivinilo. Las concentraciones elevadas de ciertos contaminantes en las cenizas volantes dificultan su manipulación y eliminación. Entre estos contaminantes se incluyen cloruros que se lixivian fácilmente, metales pesados y contaminantes orgánicos persistentes. Con el fin de evitar efectos ambientales adversos derivados de la eliminación de cenizas volantes, se debe reducir el contenido de cloruros solubles. Una de las opciones disponibles hoy en día para la eliminación de cloruros es la lixiviación y el lavado por desplazamiento con un filtro prensa.

La tecnología de plasma es otro procedimiento del estado de la técnica anterior para la gestión de cenizas volantes y residuos del control de la contaminación del aire (APCr, *Air Pollution Control residues*) generados a partir de incineradores y otros procesos, en los que los desechos se procesan mediante combustión, por ejemplo, para producir una fuente de combustible, tales como en los procesos de conversión de desechos en energía. Se utiliza como tecnología para gestionar el APC y eliminar las cenizas volantes. Este proceso mejorado con plasma permite que las materias primas se alimenten a un horno sellado y se calienten en un entorno controlado utilizando un arco de plasma creado por uno o diversos electrodos/antorchas de plasma. La aplicación de temperatura intensa y luz ultravioleta da como resultado tasas elevadas de recuperación de recursos y de destrucción y eliminación de componentes peligrosos para la eliminación y el tratamiento de residuos. La química del proceso se puede diseñar para separar y recuperar metales, minerales y otros materiales valiosos a partir de la materia prima mientras se destruyen los elementos peligrosos, dejando un material vitrificado no peligroso. Este material vitrificado se puede utilizar, por ejemplo, como producto de construcción para la industria de la construcción.

De este modo, un problema de la eliminación final de las cenizas de combustión es su elevado contenido de cloruros y/o metales pesados, tales como Plomo (Pb), Cadmio (Cd) y Zinc (Zn). En particular, las cenizas volantes se consideran residuos peligrosos y durante su tratamiento y eliminación se deben tener en cuenta aspectos medioambientales especiales.

La expresión "producción de metales" se refiere a todos los procesos involucrados en la conversión de una materia prima, tal como una mena metálica, a una forma final en la que el metal se pueda utilizar para algún propósito comercial o industrial.

Una mena es una formación de materiales geológicos que contiene suficientes minerales con elementos económicamente importantes, típicamente metales, que se pueden extraer económicamente del depósito. Las menas se extraen de la tierra mediante la minería en su estado libre o combinado. La primera etapa en la producción de metales convencionales implica alguna forma de minería. A continuación, se refinan (a menudo mediante fundición) para extraer el elemento o los elementos valiosos.

El reciclaje, la recuperación y la eficiencia de los recursos metálicos son cada vez más importantes a medida que disminuye el suministro de materias primas vírgenes. Los materiales metálicos secundarios procedentes de procesos industriales y productos de consumo desechados son las nuevas minas de nuestra época.

La extracción de metales a partir de los residuos de incineración de residuos urbanos no sólo es beneficiosa para el medio ambiente, sino también rentable. Diversos tipos de cenizas procedentes de diferentes técnicas de incineración, tales como las cenizas volantes, las cenizas de fondo y las cenizas de caldera, contienen concentraciones elevadas de compuestos metálicos tóxicos que son muy peligrosos desde el punto de vista medioambiental y desde la perspectiva de la salud.

Además, los científicos han concluido que en un futuro próximo habrá una escasez de metales, lo que sigue siendo una razón por la que se deben cuidar estas cenizas para que se puedan recuperar los metales contenidos en ellas. Esto se puede realizar mediante lixiviación química. Se ha determinado que la lixiviación de cenizas se debe realizar en soluciones ácidas.

De este modo, el aprovechamiento de las cenizas de fondo, producidas por los incineradores industriales, es un recurso de materia prima que ha estado captando la atención para recuperar metales económicamente importantes. Por ejemplo, en el artículo "Metal Recovery from Bottom Ash of an Incineration Plant: Laboratory Reactor Tests" de Ismail Agcasulu y Ata Akcil, publicado en línea: 13 de abril de 2017, se han utilizado dos reactivos ácidos (HCl y H₂SO₄) y un reactivo alcalino (NaOH) para recuperar valores metálicos, tales como molibdeno (Mo), vanadio (V), níquel (Ni), hierro (Fe) y cobre (Cu) a partir de las muestras de cenizas de fondo pretratadas en concentraciones variables.

La Patente US 8,349,282 se menciona como estado de la técnica anterior por un procedimiento para recuperar metales a partir de cenizas volantes mediante el tratamiento de las cenizas volantes con un proceso de lixiviación química húmeda. Un procedimiento de este tipo también se da a conocer en la Patente EP 2 786 070 B.

La Patente US 4,643,110 da a conocer un procedimiento para el tratamiento de cenizas de combustión para la recuperación de metales, comprendiendo el procedimiento las etapas de calentar un horno de flujo

continuo a una primera temperatura y alimentar una ceniza de combustión al horno. Se alimenta gas oxidante a través del horno para calentar las cenizas de combustión a la primera temperatura para volatilizar el arsénico y el azufre contenidos en las cenizas y eliminarlos. A continuación, se cambian las condiciones en el horno alimentando un flujo de gas reductor a través del horno, cambiando de este modo la temperatura a una segunda temperatura para calentar la ceniza de combustión en el horno para volatilizar uno o más metales contenidos en la ceniza para su recuperación en unidades de recolección.

La disponibilidad de cenizas, en comparación con las menas, es considerablemente más barata, ya que no se necesita energía ni mano de obra adicional para su producción.

Los residuos de cenizas de incineración de desechos tienen, en general, concentraciones más bajas de valores metálicos y una mineralogía diferente a la de las menas metálicas extraídas. Por lo tanto, los procesos existentes que se utilizan para el beneficio de menas metálicas extraídas rara vez son adecuados para el beneficio de cenizas.

El objetivo principal del reciclaje de las cenizas hoy en día es utilizarlas como material de relleno de terrenos o como material de construcción. Sin embargo, las cenizas volantes de los procesos de incineración de residuos contienen una cantidad considerable de cloruros y metales peligrosos, tales como cadmio (Cd), cobre (Cu), zinc (Zn) y plomo (Pb) y, por lo tanto, no se pueden utilizar sin algún tipo de tratamiento. Sería mucho más económico recuperar los metales y eliminar los cloruros de las cenizas volantes y utilizar las cenizas en una aplicación útil, por ejemplo, en la fabricación de materiales de construcción y productos finales de metales valiosos.

OBJETIVO DE LA INVENCIÓN

El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, un proceso más eficiente con el que se obtienen metales valiosos para su utilización y procesamiento posterior.

CARACTERÍSTICAS

El procedimiento de la presente invención para el tratamiento de material particulado para la recuperación de metales comprende las etapas definidas en la reivindicación 1.

Se da a conocer un sistema para el tratamiento de material particulado para la recuperación de metales que comprende un horno calentado para recibir flujos de gas reductor y material particulado, una unidad de recolección para partículas de aerosol volatilizadas y también una unidad de recolección de material no volatilizado.

Las realizaciones preferentes de la presente invención tienen la característica de las reivindicaciones dependientes. La etapa de calentamiento del procedimiento se puede realizar en un reactor de flujo continuo, tal como un horno rotatorio, o en un horno de inducción. Si se utiliza un horno de inducción, no es necesario ningún enfriamiento brusco, ya que el gas reductor no se calienta de manera significativa.

Los metales volatilizados que se van a recuperar se diluyen en una unidad separada o en la unidad de enfriamiento mediante enfriamiento rápido cuando se utiliza un reactor de flujo continuo, tal como un reactor de horno rotatorio. Los metales enfriados bruscamente se pueden recuperar recogidos, por ejemplo, en un filtro de mangas. Los metales recuperados se pueden utilizar en diversas aplicaciones. Por ejemplo, NaCl, KCl y CaCl₂ se pueden utilizar como sal para carreteras y compuestos tales como Zn/ZnO y Cu/CuO en productos electrónicos, pinturas, protectores solares, cosméticos, sensores, células solares, etc.

Los metales y compuestos no volatilizados que son uno o más de silicio (Si), calcio (Ca), aluminio (Al), hierro (Fe), cobalto (Co), magnesio (Mg), níquel (Ni), fósforo (P), titanio (Ti), arsénico (As) y vanadio (V) y formas volátiles de sodio (Na) y potasio (K) son residuales y se separan, se calientan y se pulverizan. Las cenizas residuales se pueden utilizar en vertederos, en mezclas de hormigón y como catalizadores de oxidación.

Materia prima

La materia prima utilizada en la presente invención son las cenizas de combustión de primera mano, tales como cenizas volantes o cenizas de fondo, pero también pueden consistir en otros materiales particulados, tales como residuos de construcción, residuos urbanos, residuos electrónicos o residuos de vidrio, que contienen metales volátiles valiosos.

La materia prima puede ser, por ejemplo, material residual a partir de procesos de combustión en centrales eléctricas o de plantas de incineración de residuos, tales como escorias o cenizas, denominadas habitualmente cenizas de fondo o escorias de fondo. En particular, las cenizas de fondo forman parte del residuo no combustible de la combustión en un horno o incinerador. Las cenizas de fondo son también

cenizas que caen al fondo de una caldera de carbón. La incineración de residuos produce, aproximadamente, de 250 a 350 kg de cenizas o escorias como producto residual por cada tonelada de residuos. La expresión "cenizas de fondo" tal como se utiliza en este texto, incluye todos estos productos y materiales residuales.

5 Las cenizas volantes o cenizas de combustión, también conocidas como cenizas de combustible pulverizado, son un producto de la combustión del carbón que se compone de partículas (partículas finas de combustible quemado) que salen de las calderas de carbón junto con los gases de combustión. Dependiendo de la fuente y la composición del carbón que se quema, los componentes de las cenizas volantes varían considerablemente. Sin embargo, todas las cenizas volantes incluyen cantidades sustanciales de dióxido de silicio (SiO₂) (tanto amorfo como cristalino), óxido de aluminio (Al₂O₃) y óxido de calcio (CaO). Los componentes secundarios de las cenizas volantes dependen de la composición específica del lecho de carbón, pero pueden incluir uno o más de los siguientes elementos o compuestos que se encuentran en concentraciones traza (hasta cientos de ppm): arsénico (As), berilio (Be), boro (B), cadmio (Cd), cromo (Cr), cromo hexavalente, cobalto (Co), plomo (Pb), manganeso (Mn), mercurio (Hg), molibdeno (Mo), selenio (Se), estroncio (Sr), talio (Tl) y vanadio (V), junto con concentraciones muy pequeñas de dioxinas y compuestos PAH (*polycyclic aromatic compounds*, compuestos policíclicos aromáticos). También contienen carbón sin quemar. Además de las cenizas de caldera, las cenizas volantes pueden ser cenizas de control de la contaminación del aire (APC), que son cenizas a partir de los dispositivos de limpieza de gases de combustión, es decir, Precipitadores electrostáticos (ESP, *electrostatic precipitators*) o filtros de tela (FF, *fabric filters*). La expresión "cenizas volantes" tal como se utiliza en este texto, incluye todos estos productos residuales.

La expresión "cenizas de combustión" tal como se utiliza en este texto, incluye tanto las cenizas de fondo como las cenizas volantes.

25 Las cenizas de combustión utilizadas en la presente invención son especialmente cenizas de fondo o cenizas volantes y en general contienen silicio (Si), calcio (Ca), aluminio (Al), cloro (Cl), azufre (S), cadmio (Cd), zinc (Zn), sodio (Na), potasio (K), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), plomo (Pb), bismuto (Bi), zinc (Zn), antimonio (Sb) y vanadio (V). Cu, Bi, Zn y Sb son de especial interés en la presente invención con respecto a los metales valiosos. El cloruro de sodio (NaCl) y el cloruro de potasio (KCl) son productos útiles para su utilización, por ejemplo, como sales para carreteras.

Las etapas de calentamiento en general

35 En la presente invención, la materia prima se calienta para poder recuperar metales valiosos mediante su volatilización en condiciones reductoras y posterior recolección.

Si la materia prima contiene cloruros, estos deben eliminarse en primer lugar, lo que también se realiza mediante calentamiento, pero en condiciones oxidantes, para que los cloruros se volatilicen y, a continuación, se recojan.

En la presente invención, el calentamiento de las cenizas de combustión se realiza mediante un tratamiento térmico en un horno que puede ser, por ejemplo, un reactor de flujo continuo, tal como un horno rotatorio o un horno de inducción.

45 La ventaja de utilizar un horno de inducción es que la temperatura de las cenizas se puede elevar a una temperatura elevada muy rápidamente. Otra ventaja es que el gas que fluye sobre la muestra de ceniza no se calentará de manera significativa en un horno de inducción.

50 En un reactor de flujo continuo, tal como un horno rotatorio, el gas que fluye se calienta e interactúa más fácilmente con la muestra de ceniza, al menos en parte, dado que la ceniza está más dispersa y situada a lo largo de las paredes del horno.

55 El calentamiento se realiza mediante tratamiento térmico en una o más etapas para lograr la volatilización de los metales a recuperar, con lo que el horno, dependiendo de la etapa del procedimiento y del metal a volatilizar, se calienta a una temperatura de 800 - 1.600 °C, de manera que las cenizas de combustión se calientan a 600 - 1.400 °C.

60 El calentamiento se realiza en temperaturas y atmósferas gaseosas, en las que los compuestos volátiles se vaporizan en etapas sucesivas para la eliminación de cloruros (cuando sea necesario) y para la recuperación de Zn y metales pesados. Un porcentaje de recuperación típico para Zn, Cu, Sb y Bi es del 90 %. El tratamiento térmico se puede combinar con la disolución. Por ejemplo, el Zn se disuelve parcialmente en ácidos.

Calentamiento: etapa preliminar para la recuperación de Cd

- 5 Las cenizas de combustión no contienen necesariamente Cd, pero cuando este es el caso, el Cd se volatiliza y elimina preferentemente en una etapa de calentamiento preliminar en condiciones reductoras antes de realizar la etapa de volatilización de cloruros en condiciones oxidantes. La etapa preliminar se realiza porque el Cd es valioso y peligroso y, por lo tanto, es más práctico eliminarlo por separado. El Cd se volatiliza en condiciones reductoras a una temperatura relativamente baja. El CdCl₂ también se puede volatilizar en condiciones oxidantes junto con los otros cloruros.
- 10 Cuando el Cd se volatiliza por separado, esto se lleva a cabo haciendo pasar un gas reductor a través del horno calentado a una temperatura preliminar para volatilizar el Cd. La recuperación del Cd se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura de, aproximadamente, 500 °C, especialmente cuando se utiliza un horno rotatorio, y en una atmósfera reductora de H₂/N₂.
- 15 En algunas realizaciones, cuando se calienta en aire, el Cd se puede recuperar como CdCl₂, con lo que un porcentaje de recuperación típico es del 80 %. La recuperación se realiza mediante enfriamiento brusco (cuando sea necesario) y posterior recolección con filtros de mangas.

Calentamiento: primera etapa para la eliminación de cloruros

- 20 El gas oxidante para volatilizar cloruros, que se encuentran en forma de cloruros de uno o más de Na, K, Cu, Pb, es un flujo de gas de aire conducido dentro del horno. En particular, las cenizas volantes que contienen Cu y Pb que deben volatilizarse. La temperatura en la primera etapa para volatilizar los cloruros es suficiente para volatilizarlos, pero está por debajo de la temperatura necesaria para volatilizar Zn, Sb y Bi.
- 25 Cuando el horno es un reactor de horno rotatorio, la temperatura para volatilizar los cloruros es una temperatura de 800 °C – 1.000 °C sin volatilizar Zn, Bi o Sb. Además, cuando el horno es un horno de inducción, la temperatura para volatilizar los cloruros es una temperatura de 800 °C - 900 °C.
- 30 Los cloruros se eliminan recogidos, por ejemplo, mediante filtros de mangas (después de enfriarlos bruscamente cuando sea necesario) y se pueden utilizar como sal para carreteras en forma de cloruros. Típicamente, casi el 100 % de los cloruros se pueden recuperar en forma de cloruros de Na, K, Cu y/o Pb. Los porcentajes de recuperación típicos calculados como metal recuperado a partir de cenizas volantes son Na (60 %), K (80 %), Cu (50 %) y Pb (50 %).
- 35

Calentamiento: segunda etapa para la recuperación de Zn, Bi y Sn

- 40 La temperatura en la segunda etapa de calentamiento se eleva para que sea adecuada para volatilizar Zn, Bi y/o Sn. Cuando el horno es un reactor de horno rotatorio, la temperatura es de, aproximadamente, 1.000 °C. Cuando el horno es un horno de inducción, la temperatura también es de, aproximadamente, 1.000 °C. Esta etapa se realiza en condiciones reductoras de, por ejemplo, una mezcla de nitrógeno e hidrógeno gaseosos y/o monóxido de carbono, CO, gaseoso.
- 45 El Sb, Bi y/o Zn se volatilizan como tales y se recogen, por ejemplo, en filtros de mangas (después del enfriamiento brusco, cuando sea necesario).
- 50 Los porcentajes de recuperación típicos son el 80 % para Zn y el 50 % para Cu cuando se utilizan cenizas volantes. El porcentaje de recuperación de Cu puede ser de hasta el 90 % cuando se utilizan cenizas de fondo. Los porcentajes de recuperación típicos son el 90 % para Bi y el 80 % para Sb.

- 55 A continuación, el Zn volatilizado se separa de las cenizas de combustión. Se pueden fabricar productos finales a partir de Zn (y Cu), tales como cosméticos, pinturas, productos electrónicos, sensores y nanomateriales. El gas reductor para volatilizar Zn es una mezcla de nitrógeno e hidrógeno gaseosos y/o monóxido de carbono, CO, gaseoso.

Calentamiento: tercera etapa para la recuperación de Cu y otros metales pesados

- 60 La temperatura en la segunda etapa es suficiente para volatilizar Cu y/u otros metales pesados (tales como, por ejemplo, plata (Ag)). Cuando el horno es un reactor de horno rotatorio, la temperatura es de 1.000 - 1.400 °C. Asimismo, cuando el horno es un horno de inducción, la temperatura es 1.000 - 1.400 °C.
- 65 El gas reductor para volatilizar Cu es, como para Zn, una mezcla de nitrógeno e hidrógeno gaseosos y/o monóxido de carbono, CO, gaseoso. Los porcentajes típicos de recuperación de Cu son del 50 % - 90 %.

El Cu se volatiliza como tal y se recoge, por ejemplo, en filtros de mangas (después del enfriamiento brusco, cuando sea necesario).

Las condiciones reductoras son provocadas por una mezcla de nitrógeno e hidrógeno gaseosos o por monóxido de carbono. El calentamiento se puede realizar en diferentes atmósferas, tal como por ejemplo, en mezclas de aire, nitrógeno e hidrógeno-nitrógeno, así como a diferentes velocidades y retrasos de calentamiento. La reducción de los metales se realiza por medio del hidrógeno o del monóxido de carbono. La reducción de metales se puede utilizar para la fabricación de materiales adecuados para catalizadores y de limpieza de agua.

Resumen de las etapas de calentamiento

a) Etapa de calentamiento preliminar: para vaporizar Cd, cuando el Cd está presente en la materia prima. Este es especialmente el caso cuando la materia prima consiste en cenizas volantes.

b) Primera etapa de calentamiento: para vaporizar los diferentes cloruros, cuando estos están presentes en la materia prima. Este es especialmente el caso cuando la materia prima consiste en cenizas volantes.

c) Segunda etapa de calentamiento: para vaporizar Zn, Bi y/o Sb.

d) Tercera etapa de calentamiento: para vaporizar Cu

De este modo, cuando la materia prima consiste, por ejemplo, en cenizas de fondo y no contiene cloruros, no se producen la etapa de calentamiento preliminar y la primera etapa de calentamiento y solo se realizan la segunda y la tercera etapa de calentamiento.

Recuperación de los metales volatilizados

Después de la volatilización de los metales, los compuestos a recuperar fluyen fuera del horno y se enfrían y recogen en un filtro y un limpiador, tal como un precipitador electrostático (ESP) o un filtro de mangas.

En primer lugar, los metales volatilizados se enfrían bruscamente en una unidad separada o en la unidad de enfriamiento cuando el reactor utilizado es un reactor de flujo continuo, tal como un reactor de horno rotatorio. No es necesario enfriar bruscamente cuando se utiliza un horno de inducción.

Cuando se utiliza un horno de inducción, las nanopartículas se forman de forma natural cuando el material calentado y el material volatilizado entran en contacto y se mezclan con el gas reductor no calentado.

La recuperación se realiza preferentemente a temperatura ambiente y en atmósfera de aire. Los metales volatilizados se pueden recuperar recogiendo los, por ejemplo, en filtros de mangas después de una posible etapa de enfriamiento brusco.

Tratamiento de materiales no volatilizados

Los metales no volatilizados y otros compuestos son las cenizas residuales que quedan después del tratamiento térmico y se recogen desde el fondo del reactor. Se separan, se calientan y se pulverizan, por ejemplo, mediante molienda y tratamiento térmico en gas hidrógeno (H_2) a una temperatura de, por ejemplo, 850 °C. Los metales y compuestos no volatilizados son uno o más de Si, Ca, Al, Fe, Co, Cu, Ni y V, especialmente cuando se utilizan cenizas volantes. A partir de estos, se pueden preparar productos finales para su utilización como catalizadores o productos químicos de tratamiento.

Se pueden procesar diferentes fracciones para obtener productos refinados de mayor calidad.

Estos compuestos residuales se calientan a 1.300 °C y se volatilizan, se enfrían bruscamente y se recogen en filtros de mangas. Se pueden preparar productos finales, tales como catalizadores o productos químicos para el tratamiento de agua.

Objetivos

Los objetivos de la presente invención de reducir las sustancias peligrosas en las cenizas, así como recuperar y refinar los metales en ellas, se consiguen con el proceso de la presente invención.

La presente invención resuelve los problemas mencionados en el apartado del estado de la técnica anterior y da a conocer un procedimiento para, por una parte, eliminar compuestos volátiles que contienen cloro (tales como cloruros) y para, por otra parte, recuperar metales valiosos, en el que después las cenizas ya no se clasifican como peligrosas y se pueden preparar para su eliminación final de forma segura.

Una ventaja adicional es que la cantidad de cenizas para eliminación final se puede reducir o ignorar totalmente al tratar las cenizas residuales, de modo que los metales que contienen (tales como Ni, Co y Fe)

se puedan convertir en materiales catalíticos activos y otros minerales, tales como silicio (Si), calcio (Ca) y óxidos de aluminio (Al_xO_y) funcionen como materiales portadores para los elementos catalizadores activos (tales como Ni, Co y Fe), con lo que se elimina o se reduce la necesidad de apilamiento.

5 Los nanomateriales se preparan ventajosamente a partir de compuestos volatilizados, tales como Zn, Cu, Bi y Sn, cuando se recogen mediante enfriamiento rápido, es decir, enfriamiento brusco. Se debe tener cuidado durante el enfriamiento y la dilución para que los compuestos se recojan en el filtro de manera segura y cuidadosa. Los cloruros recuperados se pueden utilizar como sal para carreteras, que puede tener pequeñas cantidades de cloruros de Pb y Cu. Estos se pueden separar de la sal para carreteras si es necesario.

10 A continuación, la presente invención se describe mediante algunas realizaciones ventajosas y ejemplos, que no constituyen limitación de la presente invención.

FIGURAS

15 La figura 1 es una vista esquemática de una primera realización del sistema utilizado en la presente invención para recuperar metales a partir de cenizas volantes en un horno rotatorio monofásico.

20 La figura 2 es una vista esquemática de una segunda realización del procedimiento de la presente invención y del sistema utilizado para recuperar metales a partir de cenizas volantes en un horno rotatorio de dos fases.

La figura 3 es una vista esquemática de una tercera realización del procedimiento de la presente invención y del sistema utilizado para recuperar metales a partir de cenizas de fondo en un horno rotatorio.

25 La figura 4 es una vista esquemática de una cuarta realización del procedimiento de la presente invención y del sistema utilizado para recuperar metales a partir de cenizas volantes en un horno de inducción.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

30 La **figura 1** es una vista esquemática de una primera realización del sistema utilizado y del procedimiento de la presente invención, en los que se utiliza un horno rotatorio monofásico para recuperar metales a partir de cenizas volantes. La realización de la figura 1 comprende las siguientes etapas y unidades.

35 La unidad 1 es un contenedor para cenizas de combustión, cenizas volantes en esta realización, desde el cual se alimentan a un horno rotatorio continuo, denominado con el número de referencia 4.

La unidad 2 es un contenedor para gas oxidante, tal como por ejemplo aire, que se alimenta al horno 4 y a través del mismo.

40 La unidad 3 es un contenedor para gas de reducción, tal como una mezcla de hidrógeno/nitrógeno gaseosos (H_2/N_2), que también se alimenta al horno 4 y a través del mismo.

45 Si las cenizas volantes contienen Cd, este se volatiliza en una etapa preliminar alimentando gas reductor, tal como una mezcla de H_2/N_2 , desde la unidad 3 al horno 4 y calentando el horno 4 a una temperatura preliminar de, aproximadamente, 500 °C. El Cd volatilizado se enfría bruscamente en una unidad de enfriamiento (no mostrada) con, por ejemplo, nitrógeno o, posiblemente, con aire y se recoge en una unidad de recolección (no mostrada), que puede consistir en uno o más filtros de mangas.

50 A continuación, el horno 4 se calienta a una primera temperatura de, aproximadamente, 850 °C para volatilizar (otros) cloruros existentes contenidos en las cenizas volantes en un gas de oxidación, tal como aire. Los cloruros, que en su mayoría se encuentran en forma de NaCl y KCl, se volatilizan como tales. También puede haber $CdCl_2$, que se volatiliza. Si la ceniza contiene $CaCl_2$, el cloruro se libera a partir del $CaCl_2$ en forma de HCl, y el Ca permanece en las cenizas convertido en CaO. También puede haber cloruros de Pb y/o Cu, que también se recogen como tales.

55 A continuación, el flujo de gas de cloruros volatilizados de Na y/o K se alimenta a una unidad de enfriamiento 5, en la que se enfrían bruscamente con aire para poder recogerlos en la unidad 6, estando las unidades 5 y 6 separadas de las utilizadas para enfriar bruscamente y recoger $CdCl_2$.

60 El NaCl y/o KCl volatilizado se recogen en una unidad de recolección denominada con el número de referencia 6, que puede consistir en uno o más filtros de mangas. También se pueden encontrar pequeñas cantidades de cloruro de plomo (II) ($PbCl_2$) y cloruro de cobre (II) ($CuCl$) en los cloruros que se volatilizan. Incluso se puede encontrar cloruro de cadmio ($CdCl_2$), si no se ha eliminado el Cd en la etapa preliminar mencionada anteriormente. El $PbCl_2$ y el $CuCl$ pueden precipitarse (cristalizarse) a partir de productos de NaCl y/o KCl si sus concentraciones exceden los intervalos aceptables.

65

El flujo de gas ahora todavía contiene cloruro de hidrógeno (HCl), que se elimina mediante un depurador de gases. Un depurador de este tipo, en general, se puede utilizar para eliminar algunas partículas y/o gases de las corrientes de escape industriales. Tradicionalmente, el término "depurador" se ha referido a los dispositivos de control de la contaminación que utilizan líquido para lavar contaminantes no deseados a partir de una corriente de gas. Recientemente, el término también se ha utilizado para describir sistemas que inyectan un reactivo seco o una suspensión en una corriente de escape sucia para "lavar" los gases ácidos.

La parte de los cloruros que se volatilizan, que están en forma de HCl gaseoso, se deja en el reactor 4 para ser eliminada en la etapa 7 con un depurador.

Después de eliminar el NaCl y el KCl, se modifican las condiciones en el horno 4 alimentando un flujo de gas reductor, por ejemplo, una mezcla de H_2/N_2 , desde el contenedor de gas 3 hacia el horno 4 y a través del mismo y deteniendo el flujo de gas de oxidación desde el contenedor 2 hacia el horno 4.

El calentamiento de las cenizas volantes continúa en el horno 4 calentándolas a una temperatura de, aproximadamente 1.000 °C para volatilizar Zn, Bi y Sb en la atmósfera de dicho gas reductor.

Los compuestos no volatilizados de las cenizas son residuos que se recogen en la unidad 8, por ejemplo, para fabricar productos finales, tales como catalizadores o productos químicos para el tratamiento de agua.

A continuación, el flujo de gas con el Zn, Bi y/o Sb vaporizado se alimenta a una unidad de enfriamiento 9 para enfriarlo bruscamente con nitrógeno o, posiblemente, aire a una velocidad con la que los metales vaporizados forman partículas de aerosol de tamaño nanométrico. En esta etapa, con respecto a la formación de partículas de tamaño nanométrico, es importante que el flujo de gas no se enfríe antes de mezclarlo con el gas diluyente utilizado para el enfriamiento brusco. Por lo tanto, el lugar de entrada del gas de dilución, así como la velocidad, la cantidad y la temperatura del flujo del gas de dilución, se deben elegir posteriormente.

Sin embargo, no es crucial para la recuperación del metal en sí que las partículas sean de tamaño nanométrico, pero es ventajoso para preparar productos finales.

A continuación, las partículas de aerosol de tamaño nanométrico de Zn, Bi y Sb se recuperan en una unidad de recolección 10, que puede ser, por ejemplo, un filtro de mangas.

El calentamiento de las cenizas volantes continúa en el horno 4, que ahora se calienta a una temperatura de 1.000 – 1.400 °C, con lo que una parte adicional de los metales que se volatilizan, tales como el Cu, en las cenizas de combustión se volatilizan en forma gaseosa en el flujo de gas.

A continuación, el flujo de gas con el Cu volatilizado y otros metales que se volatilizan se alimenta a la misma unidad de enfriamiento 9 que para Zn, Bi y Sb para enfriarlos bruscamente con nitrógeno o aire y con una velocidad con la que estas partes adicionales de metales que se volatilizan forman partículas de aerosol de tamaño nanométrico. En general, la velocidad, la temperatura y el lugar del gas de enfriamiento brusco y dilución son cruciales para que se formen partículas de tamaño nanométrico, ya que el flujo de gas no se debe enfriar antes del enfriamiento brusco.

A continuación, el aerosol de Cu de tamaño nanométrico y otros metales posibles se recuperan en una unidad de recolección separada 11, que también puede ser un filtro de mangas.

La **figura 2** es una vista esquemática de una segunda realización del sistema utilizado y del procedimiento de la presente invención, en los que se utiliza un proceso de dos fases para recuperar metales a partir de cenizas volantes. La realización de la figura 2 comprende las siguientes etapas y unidades.

La unidad 1 es un contenedor para cenizas de combustión, cenizas volantes en esta realización, desde el cual se alimentan a un horno rotatorio continuo, denominado con el número de referencia 3.

La unidad 2 es un contenedor para gas oxidante, tal como aire, que se alimenta al horno 3 y a través del mismo.

Si las cenizas volantes contienen Cd, este se puede volatilizar en una etapa preliminar alimentando gas reductor, tal como una mezcla de H_2/N_2 , desde la unidad 9 al horno 3 y calentando el horno 3 a una temperatura preliminar de, aproximadamente, 500 °C. El Cd volatilizado se enfría bruscamente en una unidad de enfriamiento (no mostrada) con nitrógeno o, posiblemente, con aire y se recoge en una unidad de recolección (no mostrada) mediante filtros de mangas.

A continuación, el horno 3 se calienta a una temperatura de, aproximadamente, 850 °C para volatilizar los cloruros existentes contenidos en las cenizas volantes en un gas de oxidación, tal como aire. Los cloruros, que en su mayoría se encuentran en forma de NaCl y KCl, se volatilizan como tales. También podría haber

ES 2 994 515 T3

pequeñas cantidades de CdCl_2 . Si la ceniza contiene CaCl_2 , el cloruro se libera a partir del CaCl_2 en forma de HCl y el Ca permanece en la ceniza convertido en CaO .

5 A continuación, el flujo de gas de cloruros volatilizados se alimenta a una unidad de enfriamiento 5, en la que se enfría bruscamente con aire para poder recogerlos.

10 El NaCl y/o KCl volatilizado se recogen en una unidad de recolección denominada con el número de referencia 6, que puede consistir en uno o más filtros de mangas. También se podrían encontrar pequeñas cantidades de PbCl_2 y CuCl en los cloruros que se volatilizan. Incluso se puede encontrar CdCl_2 si el Cd no se elimina en la etapa preliminar mencionada anteriormente. El PbCl_2 y el CuCl se pueden precipitar (cristalizarse) a partir de la mezcla de cloruros si sus concentraciones exceden los intervalos aceptables.

15 La parte de los cloruros que se volatilizan en forma de HCl gaseoso se deja en el reactor 3 para ser eliminada en una etapa posterior con un depurador (véase el número de referencia 7).

Después de la eliminación de NaCl y KCl , los compuestos no volatilizados de las cenizas volantes se recogen en la unidad 4 para su posterior tratamiento y recuperación de metales.

20 Estas cenizas se alimentan a la unidad 8 y desde allí a un horno rotatorio 10.

La unidad 9 es un contenedor para gas reductor, tal como una mezcla de H_2/N_2 , que también se alimenta como un flujo de gas al horno rotatorio 10.

25 El calentamiento de las cenizas volantes continúa en el horno 10 calentándolas a una temperatura de, aproximadamente, $1.000\text{ }^\circ\text{C}$ para volatilizar Zn , Bi y/o Sb en la atmósfera de dicho gas reductor.

30 A continuación, el flujo de gas con el Zn , Bi y/o Sb vaporizados se alimenta a una unidad de enfriamiento 12 para enfriarlo bruscamente con nitrógeno o, posiblemente, aire con una velocidad y en condiciones con las que el Zn , Bi y/o Sb vaporizados forman partículas de aerosol de tamaño nanométrico.

A continuación, las partículas de aerosol de tamaño nanométrico de Zn , Bi y Sb se recuperan en una unidad de recolección 13, que puede ser, por ejemplo, un filtro de mangas.

35 El calentamiento de las cenizas volantes continúa en el horno 10 calentándolas a una temperatura de, aproximadamente, $1.000\text{ }^\circ\text{C}$ – $1.400\text{ }^\circ\text{C}$ para volatilizar una parte restante de los metales que se volatilizan, tales como Cu , en la atmósfera de dicho gas reductor. El Cu se vaporiza en forma gaseosa en el flujo de gas.

40 A continuación, el flujo de gas con el Cu vaporizado y otros metales restantes que se volatilizan se alimenta a la misma unidad de enfriamiento 12 que la de Zn , Bi y Sb , para enfriarlo bruscamente con nitrógeno o, posiblemente, aire con una velocidad y en condiciones con las que esta parte de los metales volatilizados forma partículas de aerosol de tamaño nanométrico.

45 El aerosol de Cu de tamaño nanométrico y otros metales posibles se recuperan a continuación en una unidad de recolección separada 14, que también puede ser un filtro de mangas.

Los compuestos no volatilizados de las cenizas son residuos que se recogen en la unidad 11, por ejemplo, para la fabricación de productos finales, tales como catalizadores o productos químicos para el tratamiento de agua.

50 El flujo de gas ahora todavía contiene HCl , que se elimina mediante un depurador de gases 15. Un depurador de este tipo se puede utilizar, en general, para eliminar algunas partículas y/o gases a partir de las corrientes de escape industriales.

55 La **figura 3** es una vista esquemática de una tercera realización del sistema utilizado y el procedimiento de la presente invención para recuperar metales a partir de cenizas de fondo en un horno rotatorio. La realización de la figura 3 comprende las siguientes etapas y unidades.

60 La unidad 1 es un contenedor para cenizas de combustión, cenizas de fondo en esta realización, desde el cual se alimentan a un horno rotatorio continuo, denominado con el número de referencia 4.

La unidad 3 es un contenedor para gas de reducción, tal como una mezcla de H_2/N_2 , que se alimenta al horno 4 y a través del mismo.

65 El calentamiento de las cenizas de fondo continúa en el horno 4 calentándolas a una temperatura de, aproximadamente, $1.000\text{ }^\circ\text{C}$ para volatilizar Zn , Bi y/o Sb en la atmósfera de dicho gas de reducción.

A continuación, el flujo de gas con el Zn, Bi y/o Sb volatilizado se alimenta a una unidad de enfriamiento 8 para su enfriamiento brusco con nitrógeno o, posiblemente, aire con una velocidad y en condiciones con las que los metales volatilizados forman partículas de aerosol de tamaño nanométrico.

5 A continuación, las partículas de aerosol de tamaño nanométrico de Zn, Bi y Sb se recuperan en una unidad de recolección 9, que puede ser, por ejemplo, un filtro de mangas.

10 El calentamiento de las cenizas de fondo continúa en el horno 4 calentándolas a una temperatura de aproximadamente 1.000 °C – 1.400 °C para volatilizar también una parte adicional de los metales que se volatilizan, tales como el Cu, en la atmósfera de dicho gas reductor y el Cu se vaporiza en forma gaseosa en el flujo de gas.

15 Los compuestos no volatilizados de las cenizas son residuos que se recogen en la unidad 7, por ejemplo, para fabricar productos finales, tales como catalizadores o productos químicos para el tratamiento de agua.

20 A continuación, el flujo de gas que contiene Cu volatilizado y otros metales que se volatilizan se alimenta a la misma unidad de enfriamiento 8 que la de Zn, Bi y Sb, para enfriarlo bruscamente con nitrógeno o, posiblemente, aire en condiciones y con una velocidad con la que esta parte adicional de metales volatilizados forma partículas de aerosol de tamaño nanométrico.

25 A continuación, el aerosol de tamaño nanométrico de Cu y otros metales se recuperan en una unidad de recolección separada 10, que también puede ser un filtro de mangas.

El número de referencia 11 significa la preparación de productos finales. Los productos finales de Cu y Zn podrían ser necesarios en cosméticos, pinturas, productos electrónicos y diferentes nanomateriales.

30 La **figura 4** es una vista esquemática de una cuarta realización del sistema utilizado y el procedimiento de la presente invención para recuperar metales a partir de cenizas volantes en un horno de inducción. La realización de la figura 4 comprende las siguientes etapas y unidades.

La unidad 1 es un contenedor para cenizas de combustión, cenizas volantes en esta realización, desde el cual se alimentan a un horno de inducción denominado con el número de referencia 4.

35 La unidad 2 es un contenedor para gas oxidante, tal como por ejemplo aire, que se alimenta al horno 4 y a través del mismo.

La unidad 3 es un contenedor para gas reductor, tal como una mezcla de H₂/N₂, que también se alimenta al horno 4 y a través del mismo.

40 Si las cenizas volantes contienen Cd, este se volatiliza en una etapa preliminar alimentando gas reductor, tal como una mezcla de H₂/N₂, desde la unidad 3 al horno 4 y calentando el horno 4 a una temperatura preliminar de, aproximadamente, 500 °C. El Cd volatilizado se enfría bruscamente en una unidad de enfriamiento (no mostrada) con, por ejemplo, nitrógeno o, posiblemente, con aire y se recoge en una unidad de recolección (no mostrada), que puede consistir en uno o más filtros de mangas.

45 A continuación, el horno 4 se calienta a una primera temperatura de, aproximadamente, 850 °C para volatilizar (otros) cloruros existentes contenidos en las cenizas volantes en el gas de oxidación, tal como aire. Los otros cloruros, que en su mayoría se encuentran en forma de NaCl y KCl, se volatilizan como tales. Podría haber pequeñas cantidades de CdCl₂. Si la ceniza contiene CaCl₂, el cloruro se libera a partir del CaCl₂ en forma de HCl, y el Ca permanece en la ceniza convertido en CaO. También puede haber cloruros de Pb y/o Cu, que también se recogen como tales.

50 A continuación, el flujo de gas de cloruros volatilizados de Na y/o K se alimenta a una unidad de enfriamiento 5, en la que se enfrían bruscamente con aire para poder recogerse en la unidad 6, siendo las unidades 5 y 6 separadas de las utilizadas para enfriar bruscamente y recoger CdCl₂.

60 El NaCl y/o KCl volatilizado se recogen en una unidad de recolección denominada con el número de referencia 6, que puede consistir en uno o más filtros de mangas. También se podrían encontrar pequeñas cantidades de PbCl₂ y CuCl en los cloruros que se volatilizan. Incluso se puede encontrar CdCl₂, si no se ha eliminado en la etapa preliminar mencionada anteriormente. El PbCl₂ y el CuCl se pueden precipitar (cristalizarse) a partir de productos de NaCl y/o KCl si sus concentraciones exceden los intervalos aceptables.

65 La parte de los cloruros que se volatilizan, que están en forma de HCl gaseoso, se deja en el reactor 4 para ser eliminada en la etapa 7 con un depurador. Un depurador de este tipo se puede utilizar, en general, para eliminar algunas partículas y/o gases de las corrientes de escape industriales.

Después de eliminar el NaCl y el KCl, las condiciones en el horno 4 se modifican alimentando un flujo de gas reductor, por ejemplo, una mezcla de H₂/N₂, desde el contenedor de gas 3 al horno 4 y a través del mismo.

5 El calentamiento de las cenizas volantes continúa en el horno 4 calentándolas a una temperatura de, aproximadamente, 1.000 °C para volatilizar Zn, Bi y Sb en la atmósfera de dicho gas reductor.

Los compuestos no volatilizados de las cenizas son residuos que se recogen en la unidad 8, por ejemplo, para fabricar productos finales, tales como catalizadores o productos químicos para el tratamiento de agua.

10 Los metales vaporizados forman partículas de aerosol de tamaño nanométrico en la interacción con el flujo de gas. A continuación, las partículas de aerosol de tamaño nanométrico de Zn, Bi y Sb se recuperan en una unidad de recolección 9, que puede ser, por ejemplo, un filtro de mangas.

15 El calentamiento de las cenizas volantes continúa en el horno 4, que ahora se calienta a una temperatura de 1.000 – 1.400 °C, con lo que una parte adicional de los metales que se volatilizan, tales como el Cu, en las cenizas de combustión se volatiliza en forma gaseosa en el flujo de gas.

20 A continuación, el aerosol de Cu de tamaño nanométrico y otros metales posibles se recuperan en una unidad de recolección separada 10, que también puede ser un filtro de mangas.

Si se utiliza un horno de inducción para el tratamiento de cenizas de fondo, no es necesario eliminar cloruro, por lo que no son necesarias las unidades 2, 5, 6 y 7.

EJEMPLOS

25 Los siguientes ejemplos se realizaron para mostrar de forma general las volatilidades de los cloruros y metales a cubrir de las cenizas volantes en las condiciones de la presente invención.

Ejemplo 1 (Horno de flujo continuo).

30 Muestras de cenizas volantes (0,05-1,0 g) de una planta de incineración de residuos sólidos urbanos (MSWI, *municipal solid waste incineration*) con parrilla de combustión ("*grate-fired*"), con la composición química presentada en la siguiente tabla y con un tamaño máximo de partícula de 250 µm, se calentaron en un reactor tubular de flujo laminar calentado eléctricamente a diferentes temperaturas que abarcaban el intervalo de 200 - 1.050 °C.

40 En primer lugar, las muestras se calentaron en una atmósfera de gas oxidante (aire) (=caso a)) y, a continuación, en una atmósfera de gas reductor (=caso b)) compuesta por el 10 % v/v de H₂ y el 90 % v/v de N₂.

Se utilizó un tubo de dilución poroso, conectado a la salida del tubo del reactor y posicionado dentro del reactor, para enfriar bruscamente y diluir los gases de producto calientes (Lyyränen et al., 2004; Backman et al. 2002) vaporizados como consecuencia del calentamiento.

45 Se recogieron muestras de condensados metálicos, que se formaron durante el enfriamiento brusco del gas producto, en elementos filtrantes de cuarzo.

50 Las emisiones gaseosas se midieron con un analizador de gases infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) para obtener la composición del gas que sale del reactor.

Las volatilidades de los constituyentes elementales de las cenizas volantes se cuantificaron mediante el balance de masa basado en el análisis químico de las cenizas tratadas térmicamente.

Tabla: Composición elemental de las cenizas volantes de las plantas de combustión de residuos urbanos

Elemento	concentración (base seca)	
C	1,3	% p/p
S	4,2	% p/p
H	<0,3	% p/p
N	<0,1	% p/p
Cl	6,5	% p/p
Na	3,7	% p/p
K	3,1	% p/p
P	0,9	% p/p

Elemento	concentración (base seca)	
Ca	16,5	% p/p
Mg	1,4	% p/p
Si	8,1	% p/p
Al	4,0	% p/p
Fe	1,3	% p/p
Ti	1,5	% p/p
Zn	1,6	% p/p
Sb	749	mg/kg
As	71	mg/kg
Cd	129	mg/kg
Cr	520	mg/kg
Cu	707	mg/kg
Pb	1.346	mg/kg
Mn	829	mg/kg
Ni	100	mg/kg
Sn	653	mg/kg
Bi	26	mg/kg
Co	39	mg/kg
Mo	19	mg/kg
V	30	mg/kg
Ag	9	mg/kg
Au	<1	mg/kg
Tl	<1	mg/kg

Caso a) Liberación de constituyentes elementales a la fase gaseosa en aire

5 La liberación de cloruros, calculada como cloro, comenzó entre 600 y 700 °C y fue prácticamente completa (>99 % liberado) a los 900 °C. La liberación de S comenzó entre 800 y 850 °C y aumentó hasta el 41 % con el aumento de la temperatura hasta 1.050 °C. El carbono se liberó predominantemente entre 500 y 600 °C. La liberación de C comenzó por debajo de los 400 °C y fue más o menos completa (>99 % liberado) a los 1.000 °C. La liberación de Na y K (como sus cloruros) comenzó entre 600 y 700 °C. A 900 °C, aproximadamente, el 55 % de Na y el 80 % de K se liberaron a la fase gaseosa. Un calentamiento posterior de las cenizas volantes por encima de los 900 °C no provocó una liberación adicional de Na y K.

10 El análisis por difracción de rayos X de polvo de las cenizas tratadas térmicamente y los cálculos de equilibrio termodinámico indicaron que el Na residual estaba retenido en las cenizas en forma de aluminosilicatos no volátiles. La liberación de Cd comenzó entre 700 y 750 °C y alcanzó el 95 % a 1.050 °C. La liberación de Pb comenzó entre 650 y 720 °C y alcanzó el 94 % a 1.050 °C. La liberación de Zn comenzó, aproximadamente, a 850 °C. Solo una pequeña fracción de Zn (<15 %) se liberó a 1.050 °C. El cobre se liberó dentro del intervalo de temperaturas de 700 - 900 °C. Aproximadamente, el 50 % de Cu se liberó después del calentamiento a temperaturas superiores a 900 °C. El bismuto no fue volátil por debajo de 1.000 °C. Solo una pequeña fracción de Bi (15 %) se liberó a 1.050 °C. Los siguientes elementos mostraron una volatilidad insignificante en el aire por debajo de 1.050 °C: P, Ca, Mg, Ti, Al, Sb, Sn y As.

De este modo, los metales a recuperar en la presente invención no se vaporizan de manera significativa en condiciones oxidantes.

25 Caso b) Liberación de constituyentes elementales a la fase gaseosa en una mezcla gaseosa que consiste en el 10 % de hidrógeno y el 90 % de nitrógeno.

30 Los perfiles de liberación de Cl y K en el 10 % de H₂ fueron similares a sus perfiles de liberación en aire. La liberación de Na en el 10 % de H₂ fue casi idéntica a la de la atmósfera de aire para temperaturas inferiores a 900 °C. Por encima de esta temperatura, el Na se liberó en mayor medida en el 10 % de H₂ que en aire. La liberación de Na a 1.050 °C en el 10 % de H₂ fue del 78 % (correspondientemente el 53 % en aire a 1.050 °C). El azufre se liberó en mayor medida en el 10 % de H₂ que en aire. La liberación de S en el 10 % de H₂ comenzó entre 600 y 700 °C (como mínimo, 100 °C menos que la temperatura de inicio de liberación de S en aire). La atmósfera de hidrógeno gaseoso inhibió la liberación completa de carbono. Después del tratamiento térmico a 1.050 °C, aproximadamente, el 8 % de C permaneció en las cenizas

(correspondientemente, <1 % de retención de C en aire a 1.050 °C). La liberación de Cd comenzó entre 290 y 400 °C, y alcanzó, aproximadamente, el 80 % a 460 °C y el 90 % a 700 °C. La liberación de Zn fue significativa a temperaturas superiores a 600 °C y alcanzó, aproximadamente, el 80 % a 900 °C y, aproximadamente, el 87 % a 1.050 °C. La liberación de Pb fue mayor en el 10 % de H₂ que en aire en el intervalo de temperatura de 600 - 725 °C. El grado de liberación de Pb fue similar en el 10 % de H₂ al del aire para temperaturas dentro del intervalo de 785 - 1.050 °C. El cobre fue de manera significativa menos volátil en el 10 % de H₂ que en aire. La liberación de Cu fue menor por debajo de 880 °C (<10 % de liberación). A 1.050 °C, aproximadamente, el 25 % de Cu se liberó a la fase gaseosa. La liberación de Sb y Sn comenzó entre 600 y 700 °C y alcanzó, aproximadamente, el 70 - 75 % a 1.000 °C. El arsénico se liberó únicamente en una pequeña proporción (aproximadamente, el 30 % a 1.050 °C). La liberación de As comenzó, aproximadamente, a los 700 - 800 °C. La liberación de Bi comenzó, aproximadamente, a los 500 - 600 °C y alcanzó, aproximadamente, el 85 - 90 % a los 880 °C. Los siguientes elementos mostraron una volatilidad insignificante en el 10 % de H₂ por debajo de los 1.050 °C: P, Ti, Ca, Mg y Al.

Ejemplo 2 (Horno de inducción).

La misma muestra de ceniza volante utilizada en el ejemplo 1 se calentó en un horno de inducción en una atmósfera de gas que consistía en H₂ (10 % v/v) y N₂ (90 % v/v). Se cargaron muestras de cenizas volantes (10 - 14 g) en el horno de inducción. A continuación, se selló el horno de inducción y se calentó a 1.100 °C. El material que se volatilizó de las cenizas volantes a 1.100 °C se enfrió bruscamente y, a continuación, se recogió en un filtro.

El condensado recogido estuvo compuesto de Zn (36,8 %), K (19,0 %), Na (11,5 %), Pb (2,6 %), Sn (0,9 %) de la masa ponderada gravimétrica. El 1,2 % restante estaba compuesto por elementos secundarios (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Mo, Ag, Cd, Sb, Ti, Bi) y el 28 % no analizado, probablemente, de cloro y azufre.

El material recogido se analizó para determinar las concentraciones de metales y metaloides mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) después de la digestión ácida presurizada. Los residuos de ceniza tratados se pesaron y, a continuación, se analizaron en busca de metales y metaloides mediante fluorescencia de rayos X (XRF) después de la digestión de la muestra en una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico. Las fracciones de elementos inorgánicos liberados a la fase gaseosa fueron: Cl 40,6 %, S 69,5 %, K 40,4 %, Cu 0 %, Ca 41,2 %, P 81,1 %, Pb 76,1 % y para Zn 97,2 %.

Fraccionamiento térmico de los elementos constituyentes de las cenizas volantes

Las cenizas volantes de MSWI contaminadas con metales y metaloides se pueden tratar térmicamente en dos etapas para lograr un fraccionamiento favorable de metales y metaloides. En la primera etapa, las cenizas volantes se calientan a 900 °C en aire para eliminar cloruros (>99 % de eliminación calculada como Cl), C (>98 % de eliminación) y se eliminan cantidades significativas de K, Na, Cd, Pb y Cu a partir de las cenizas en forma de cloruros.

El material volatilizado se puede enfriar bruscamente mediante dilución con gas caliente (Lyyränen et al., 2004, Backman et al., 2002) y, a continuación, recoger en un precipitador electrostático (ESP) o un filtro de mangas. El material recogido podría potencialmente ser utilizado como sal para carreteras.

En la segunda etapa del tratamiento, el reactor caliente (900 °C) se purga de oxígeno mediante un lavado con gas nitrógeno y, a continuación, se alimenta hidrógeno al reactor para crear una atmósfera de gas que consiste en hidrógeno y nitrógeno. La segunda etapa del tratamiento hace que se volatilice el Zn y que se volatilicen pequeñas cantidades de elementos básicos valiosos, particularmente Sn, Sb y Bi. Tanto el antimonio como el bismuto están clasificados como materias primas críticas por la UE.

(<http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical/>).

A continuación, el material volatilizado se enfría bruscamente mediante dilución con gas caliente (Lyyränen et al., 2004) para formar un condensado rico en zinc. El condensado se puede recoger en un ESP o en un filtro de mangas. El zinc gaseoso se transforma en nanopartículas de zinc durante la dilución con gas caliente. Las nanopartículas de zinc se podrían utilizar potencialmente para producir diversos productos de valor elevado (por ejemplo, protectores solares, pinturas, productos electrónicos, células solares, sensores, etc.).

Un procedimiento similar al del Zn se puede realizar posteriormente para el Cu, especialmente para las cenizas de fondo, porque no hay cloruros en cantidades relativamente grandes de Cu, pero a una temperatura de reactor más elevada, dado que el Cu comienza a vaporizarse, aproximadamente, a los 1.100 °C y se completa, aproximadamente, a los 1.350 °C según el equilibrio químico.

Referencias:

5 Lyyränen, J., Jokiniemi, J., Kauppinen, E.I., Backman, U., Vesala, H. Comparison of Different Dilution Methods for Measuring Diesel Particle Emissions (2004) *Aerosol Science and Technology*, 38 (1), págs. 12-23

Backman, U., Jokiniemi J. K., Auvinen, A., Lehtinen, K. E. J. (2002) The Effect of Boundary Conditions on Gas Phase Synthesised Silver Nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research* 4:325-335.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de cenizas de combustión para la recuperación de metales, comprendiendo el procedimiento las etapas de
- 5 a) calentar un horno de flujo continuo a una primera temperatura,
 b) alimentar cenizas de combustión al horno,
 c) alimentar gas oxidante a través del horno,
 d) calentar las cenizas de combustión alimentadas al horno a la primera temperatura para volatilizar los
 10 cloruros contenidos en las cenizas y eliminar los cloruros,
 e) cambiar las condiciones en el horno alimentando un flujo de gas reductor a través del horno,
 f) cambiar la temperatura a una segunda temperatura para calentar las cenizas de combustión en el horno para volatilizar uno o más metales contenidos en las cenizas en el flujo de gas, y
 g) recuperar las partículas vaporizadas en una o más unidades de recolección.
- 15 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la ceniza de combustión se selecciona entre ceniza de fondo o ceniza volante, ceniza volante que contiene uno o más de Si, Ca, Al, Zn, Na, Sb, Bi, K, Fe, Co, Cu, Ni y/o V y ceniza de fondo que contiene Si, Al, Zn, Sb, Bi, Fe, Co, Cu, Ni y/o V.
- 20 3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que la ceniza de combustión es ceniza de fondo y la primera temperatura es suficiente para volatilizar Zn, Bi y/o Sb, preferentemente, 1.000 °C, aproximadamente.
- 25 4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, en el que en la etapa f), los metales restantes que se volatilizan en la ceniza de combustión, tales como Cu, se volatilizan en forma gaseosa en el flujo de gas, y posteriormente se realiza la etapa g) también para Cu.
- 30 5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, en el que el gas de reducción en la etapa e) es una mezcla de nitrógeno e hidrógeno gaseosos y/o monóxido de carbono, CO, gaseoso.
- 35 6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, en el que el flujo de gas con los gases volatilizados se enfría bruscamente antes de la etapa de recuperación g).
7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que el enfriamiento brusco se realiza con un gas de enfriamiento brusco antes de que el flujo de gas con los metales volatilizados se enfríe en tales condiciones y con velocidad tal que se formen partículas de aerosol de tamaño nanométrico.
- 40 8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 2 y 5 - 7, en el que la ceniza de combustión es ceniza volante que comprende adicionalmente cloruros de uno o más de Na, K, Ca y/o Cd.
- 45 9. Procedimiento, según la reivindicación 8, en el que la primera temperatura para volatilizar cloruros es de 800 - 900 °C y la segunda temperatura para volatilizar metales en la etapa f) es suficiente para volatilizar Zn, Bi y Sb, preferentemente, 1.000 °C, aproximadamente.
- 50 10. Procedimiento, según la reivindicación 8 o 9, en el que el gas oxidante para volatilizar cloruros de uno o más de Na, K, Cu, Pb, es un flujo de gas de aire alimentado al horno.
- 55 11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 - 10, en el que los cloruros se eliminan, después de la volatilización y el enfriamiento brusco, mediante recolección mediante filtros de mangas.
12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 - 11, en el que el calentamiento de las cenizas de combustión continúa después de la etapa f) en el horno elevando la temperatura a una tercera temperatura, con lo que los metales restantes que se volatilizan en las cenizas de combustión, tales como Cu, se volatilizan en forma gaseosa en el flujo de gas, y posteriormente se realiza la etapa g) para Cu y dichos otros gases vaporizados.
- 60 13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 2 y 5 - 12, en el que el Cd se volatiliza y se elimina antes de la etapa a) alimentando un gas reductor a través del horno calentado a una temperatura preliminar para volatilizar el Cd y, preferentemente, a una temperatura de 500 °C, aproximadamente.
- 65 14. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 - 13, en el que la eliminación de cloruro se realiza en un horno rotatorio y la ceniza de combustión, después de la eliminación de cloruro, se alimenta a otro horno rotatorio para realizar la etapa f).
15. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 - 13, en el que la etapa f) se realiza en el mismo reactor de horno rotatorio que la eliminación de cloruro.

16. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 15, en el que los metales se recuperan mediante su recolección sobre un filtro.

5 17. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 16, en el que los compuestos no volatilizados en la etapa f) son residuales y se separan, se calientan y se pulverizan.

10 18. Procedimiento, según la reivindicación 17, en el que los compuestos no vaporizados son Si, Ca, Al, Fe, Co, Mg, Ni, P, Ti, As y V y formas no volátiles de Na y K.

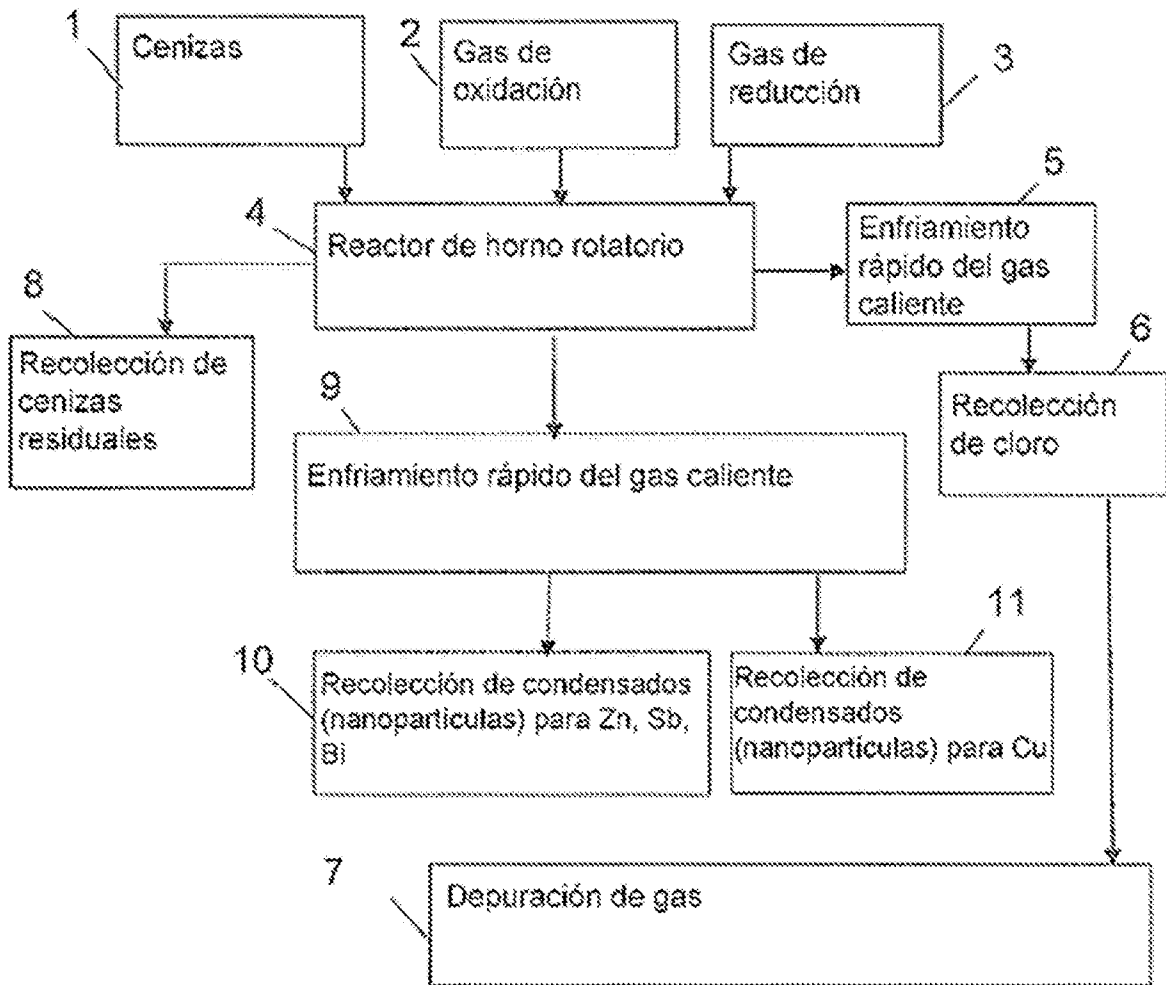


FIG. 1

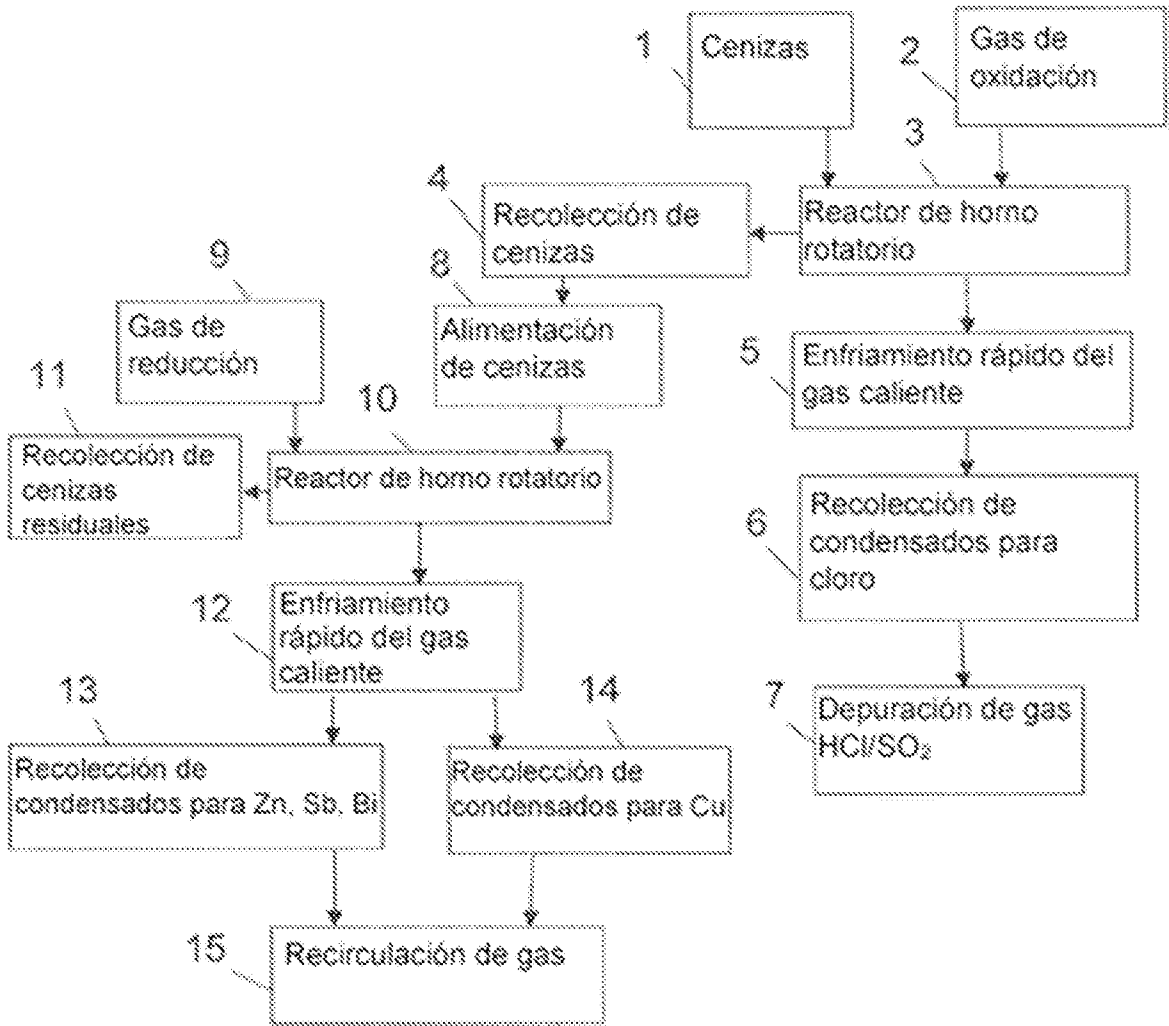


FIG. 2

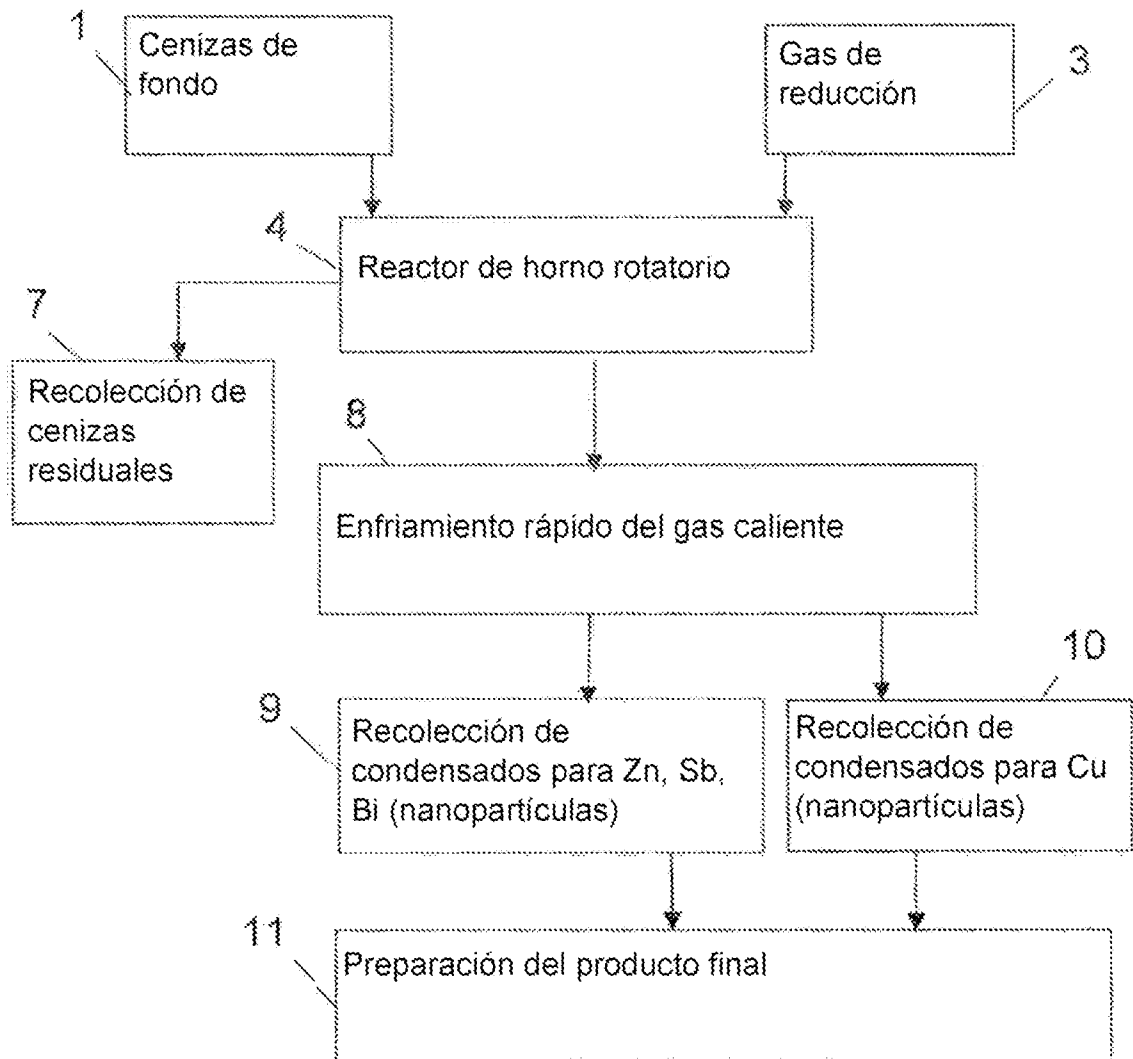


FIG. 3

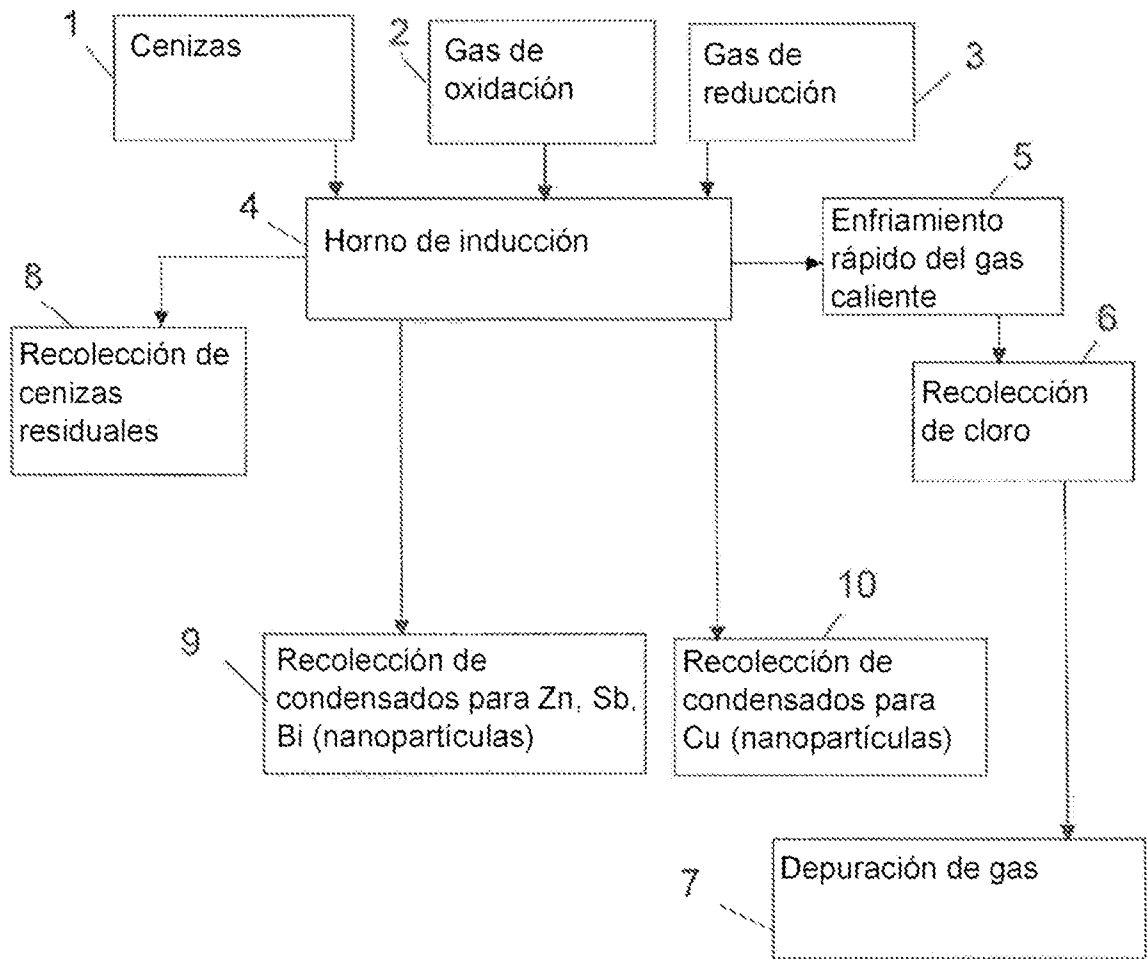


FIG. 4

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

Documentos de patentes citados en la descripción

- 10
- US 8349282 B
 - EP 2786070 A
 - US 4643110 A

Literatura no patente citada en la descripción

- 15
- **ISMAIL AGCASULU; ATA AKCIL.** *Metal Recovery from Bottom Ash of an Incineration Plant: Laboratory Reactor Tests*, 13 April 2017
 - **LYYRÄNEN, J., JOKINIEMI, J., KAUPPINEN, E.I., BACKMAN, U., VESALA, H.** Comparison of Different Dilution Methods for Measuring Diesel Particle Emissions. *Aerosol Science and Technology*, 2004, vol. 38 (1), 12-23
 - **BACKMAN, U.; JOKINIEMI J. K.; AUVINEN, A; LEHTINEN, K. E. J.** The Effect of Boundary Conditions on Gas Phase Synthesised Silver Nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 2002, vol. 4, 325-335