

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 424**

51 Int. Cl.:

**C02F 11/10** (2006.01)

**C10B 53/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2022** **E 22175075 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2024** **EP 4095107**

54 Título: **Procedimiento termoquímico integrado para la recuperación de materias primas inorgánicas a partir de matrices residuales**

30 Prioridad:

**25.05.2021 IT 202100013496**

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

**20.11.2024**

73 Titular/es:

**CONSORZIO PER LA RICERCA E LA  
DIMOSTRAZIONE SULLE ENERGIE RINNOVABILI  
(100.0%)  
Viale J.F. Kennedy, 182  
50038 Scarperia e San Piero (FI), IT**

72 Inventor/es:

**SALIMBENI, ANDREA y  
RIZZO, ANDREA MARIA**

74 Agente/Representante:

**PONTI & PARTNERS, S.L.P.**

ES 2 988 424 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 termoquímico integrado para la recuperación de materias primas inorgánicas a partir de matrices residuales

Campo de la invención

**[0001]** El hallazgo se refiere al campo de los procedimientos termoquímicos para la recuperación de carbono y materiales de interés potencial a partir de matrices residuales predominantemente orgánicas, en particular de residuos civiles o industriales.

**[0002]** Más en particular, la invención se refiere al campo de los procedimientos termoquímicos integrados, diseñados para mejorar las fracciones tanto orgánicas como inorgánicas, que constituyen residuos, tales como a modo de ejemplo lodos de depuradora y residuos sólidos municipales.

Antecedentes técnicos

**[0003]** En la actualidad, los procedimientos de pirólisis de residuos, o biomasa, son ampliamente conocidos y utilizados en numerosos sectores industriales, que tienen como objetivo mejorar las matrices orgánicas, por ejemplo, para la producción de bioaceite o biocarbón. Sin embargo, debido al alto contenido de compuestos inorgánicos (cenizas) presentes en los residuos tratados y concentrados en el biocarbón, el biocarbón a menudo resulta ser un residuo a su vez y, por lo tanto, se elimina como un residuo del procedimiento.

**[0004]** En sectores como el químico-farmacéutico, la metalurgia, la producción de fertilizantes, también se conoce el uso del procedimiento de lixiviación aplicado a las rocas sedimentarias (carbón, rocas fosfáticas, minerales). El procedimiento de lixiviación se ha adoptado hoy, en el caso del carbón fósil, para reducir las cenizas del mismo mediante la eliminación de compuestos inorgánicos no deseados como el silicio, el aluminio y el azufre. En el caso de las rocas de fosfato, como en el caso de otros minerales, este procedimiento se utiliza con el fin de extraer de estas materias primas los elementos de interés contenidos en ellas (por ejemplo, fósforo, cromo y otros metales).

**[0005]** En la actualidad, también se conocen procedimientos que permiten recuperar fósforo de los residuos (principalmente lodos) basados principalmente en la incineración y posterior lixiviación de los elementos principales de la ceniza de descarga. Esta solución, sin embargo, requiere que todo el coste de la lixiviación sea soportado por el elemento recuperado, a lo que se añaden los costes de la eliminación del sólido residual restante al final del procedimiento. Por esta razón, todavía apenas se aplica a escala industrial.

**[0006]** El documento "Borja Oliver-Tomas, Martin Hitzl, Mikolaj Owsianiak, Michael Renz, Evaluation of hydrothermal carbonization in urban mining for the recovery of phosphorus from the organic fraction of municipal solid waste, Resources, Conservation and Recycling, Volume 147, 2019, Pages 111-118, ISSN 0921-3449" describe la aplicación del procedimiento de lixiviación dedicado a la extracción de fósforo a partir de hidrocarbón, o del carbón obtenido de la carbonización hidrotermal de residuos orgánicos urbanos. En este caso hay resultados positivos en términos de extracción de compuestos inorgánicos, sin embargo, el procedimiento de producción de hidrocarbón es diferente al de la pirólisis y el hidrocarbón, a diferencia del biocarbón, es un producto mucho más volátil y, por lo tanto, de calidad reducida, indicado como combustible, pero inadecuado para un uso masivo en la industria del acero.

**[0007]** El documento "100RES 2020 - Applied Energy Symposium (ICAE) 100 % RENEWABLE: Strategies, technologies and challenges for a fossil free future" describe una tecnología de conversión de lodos de depuradora, basada en la integración de un tratamiento termoquímico de pirólisis con una fase de lixiviación química para la producción de biocarbón de alta calidad y líquido de alta concentración de fósforo. Este documento describe un tratamiento integrado de lodos y residuos biológicos donde en una primera etapa se aplica un procedimiento termoquímico de pirólisis lenta para obtener un biocarbón (a partir de lodos secos) y, en una segunda etapa, el biocarbón sólido obtenido se procesa por tratamiento de lixiviación para extraer elementos inorgánicos, en particular: P, Mg, K, Ca.

**[0008]** Sin embargo, la tecnología actualmente disponible tiene limitaciones significativas en la eficiencia y rentabilidad del procedimiento termoquímico integrado debido a la falta de una interacción efectiva entre las dos etapas principales del procedimiento, pirólisis y lixiviación, que, en el caso de procedimientos con pirólisis a temperaturas reducidas (< 400 ° C), en particular determina la producción de un biocarbón sólido altamente volátil, con la consiguiente alta oxidación y baja efectividad como producto industrial y, en el caso de procedimientos con pirólisis a altas temperaturas (> 550 ° C), un biocarbón con solubilidad reducida de compuestos inorgánicos y, por lo tanto, baja efectividad de los reactivos utilizados en la lixiviación y baja eficiencia de extracción para elementos de interés significativo como el magnesio, el fósforo aguas abajo de la etapa de lixiviación de carbón.

**[0009]** Tales límites han reducido hasta hoy el potencial de aplicación con fines industriales de procedimientos termoquímicos para la recuperación de materia prima inorgánica a partir de matrices residuales predominantemente

orgánicas.

**[0010]** En el documento anterior CN111943474 se describe un procedimiento de pirólisis donde el biocarbón del polen y el estiércol animal se procesa y posteriormente se somete a lixiviación con el uso solo de ácido sulfúrico. Sin embargo, el ácido sulfúrico, que permite la extracción de fósforo, no permite extraer el calcio con alta eficiencia, lo que deja al sólido con un alto contenido inorgánico y, por lo tanto, no es adecuado para su aplicación en la industria siderúrgica, al menos si se aplica a residuos como los lodos de depuradora objeto de esta invención.

**[0011]** Además, aunque en esta publicación se propone un amplio intervalo de temperaturas de pirólisis, estas temperaturas no están relacionadas con la etapa de lixiviación, dejando sin resolver el problema de la eficiencia general del procedimiento.

**[0012]** Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento termoquímico para el tratamiento de matrices residuales, en particular matrices orgánicas residuales de residuos, que permita una recuperación combinada eficaz de materias primas inorgánicas de valor económico significativo (tales como fósforo, calcio, silicio, magnesio, potasio, aluminio) y del carbono contenido en las matrices residuales tratadas, incluso cuando la composición de las mismas varía.

**[0013]** Los documentos CN111943474 A, GB1468875 A y "Chromium recovery from tanning wastes by pyrolysis and sulfuric acid leaching" de Porter y col. describen procedimientos de lixiviación de materiales que contienen carbono pirolizado

#### Objeto de la invención

**[0014]** La presente invención tiene como objetivo superar los inconvenientes conocidos y proponer un procedimiento integrado de degradación termoquímica y escisión química de materiales, o matrices residuales que permita recuperar aguas abajo del procedimiento, de manera combinada, carbono de origen biológico y reciclado de dicha calidad (en particular, alto contenido de carbono (> 60 %) y bajo valor de cenizas, indicativamente menos del 20 %) para ser utilizado como una alternativa al carbón fósil en sectores como la metalurgia, la energía, el carbono activo y los biomateriales, y un compuesto precipitado que contiene materias primas inorgánicas con altas concentraciones de elementos como fósforo, magnesio, calcio, potasio, aluminio y otros elementos (variables con el tipo de matriz residual procesada) transformables para convertirse en un producto terminado de valor técnico y/o económico.

#### Resumen de la invención

**[0015]** Estos objetos se han logrado llevando a cabo un procedimiento termoquímico integrado según una de las reivindicaciones adjuntas, que incluye la aplicación de una primera etapa de pirólisis, o degradación termoquímica en ausencia de oxígeno, como un sistema de pretratamiento de la matriz residual llevado a cabo a temperaturas entre aproximadamente 400 °C y 550-600 °C seleccionado según la composición de la matriz tratada, y capaz de concentrar tanto el carbono estable presente en la matriz residual como los elementos inorgánicos en un sólido intermedio con características adecuadas para la siguiente etapa de tratamiento

**[0016]** De hecho, el procedimiento incluye una etapa de lixiviación integrada posterior, en una o más fases, donde el sólido resultante de la etapa de pirólisis se trata mediante lixiviación en caliente a temperaturas preferentemente entre 50 y 90 °C, seleccionada según al menos la temperatura de pirólisis establecida aguas arriba, mezclando el carbón producido con agua desmineralizada y una mezcla de reactivos de lixiviación seleccionados según las sustancias inorgánicas presentes en la matriz residual tratada y los productos de recuperación inorgánicos que se pueden obtener al final del procedimiento.

**[0017]** Una primera ventaja es que los elementos inorgánicos de mayor interés (por ejemplo, fósforo, potasio, magnesio, calcio, aluminio) están disponibles después del procedimiento integrado, mientras que el carbono orgánico de la pirólisis está disponible con una calidad comparable o superior a la de un carbón fósil, con porcentajes de ceniza inferiores al 20 % e incluso entre el 8 % y el 15 %, por lo que es adecuado para su uso en la industria del acero.

**[0018]** Una segunda ventaja es que el procedimiento termoquímico de la invención está integrado dentro de un único sistema de procesamiento que permite de una manera industrialmente conveniente obtener altas eficiencias de extracción (a modo de ejemplo, > 85 %) para elementos fertilizantes tales como Ca, P, K, Mg, Al y producir un biocarbón con un alto contenido de carbono (por ejemplo, > 65 %) y un contenido volátil reducido (por ejemplo, < 25 %), por lo tanto compatible con los carbones fósiles utilizados en diferentes sectores industriales.

**[0019]** Una ventaja adicional es que con el procedimiento de la invención se ha observado una volatilidad reducida del sólido de pirólisis obtenido y, por lo tanto, una capacidad mejorada para recuperarlo y potenciarlo en múltiples sectores industriales.

**[0020]** Una ventaja adicional es que con el procedimiento de la invención se obtiene un carbono orgánico a

partir de la pirólisis que está sustancialmente libre de productos alcalinos, de calcio, de azufre y de fósforo, por lo tanto adecuado para su uso en metalurgia

- 5 **[0021]** Una ventaja adicional es que el procedimiento de la invención es autosuficiente desde el punto de vista energético, lo que permite la explotación en la etapa de lixiviación en caliente del calor producido en la etapa de pirólisis anterior.

#### Lista de Dibujos

- 10 **[0022]** Estas y otras ventajas se entenderán mejor por cualquier experto en la materia a partir de la siguiente descripción y los dibujos adjuntos, proporcionados como ejemplo no limitante, donde:
- la Figura 1 muestra un diagrama de un accionamiento preferido del procedimiento de la invención.
  - la Figura 2 muestra el diagrama de una realización preferida de una planta según la invención.
- 15 - la Figura 3 muestra un posible diagrama de control de los parámetros de un procedimiento según la invención;

#### Descripción detallada

- 20 **[0023]** Con referencia a los dibujos, se describe una realización preferida de un procedimiento termoquímico integrado para la recuperación de materias primas a partir de matrices de residuos principalmente orgánicos, como residuos industriales o lodos.

- 25 **[0024]** El procedimiento comprende alimentar una matriz residual, o material, Mres que es principalmente orgánico y que contiene materiales inorgánicos a recuperar con un porcentaje de ceniza inicial Ain.

- [0025]** Con el fin de caracterizar la matriz residual, el procedimiento incluye una etapa preliminar de análisis de la composición.

- 30 **[0026]** La matriz residual se alimenta a un reactor de pirólisis para realizar un tratamiento de pirólisis lento y obtener un carbón sólido.

- [0027]** Preferentemente, la pirólisis se produce en un único reactor aguas abajo de una etapa de presecado de la matriz a una temperatura inferior a 200 °C, seguido de degradación termoquímica a temperaturas de procedimiento en un intervalo entre 400 °C y 550 °C, con una velocidad de calentamiento que no supera aproximadamente 40 °C/minuto, con un tiempo de residencia entre 30 min y 2 h, preferentemente entre 30 min y 1 h30 min.

- 40 **[0028]** El carbón obtenido se muele opcionalmente para obtener carbón molido de tamaño medio preferentemente menor de 1 mm y luego se enfría a la salida del tornillo sin fin mediante una descarga por gravedad en el tanque de mezcla con agua a una temperatura menor de 100 °C.

- 45 **[0029]** A continuación, se deja caer el carbón húmedo molido, se mezcla con agua para obtener una mezcla de agua-carbón, por ejemplo, descargando en un reactor, mezclando el carbón con agua preferentemente desmineralizada a una temperatura de procedimiento en un intervalo de entre 50 °C y 90 °C con una relación de agua-carbón de 4:1 a 20:1 en peso.

- [0030]** Una vez que se obtiene la mezcla de agua y carbón, el procedimiento incluye una etapa de lixiviación en caliente de la mezcla mediante mezcla adicional con reactivos de lixiviación.

- 50 **[0031]** En particular, el uso de HNO3 asegura la eliminación de calcio, que siempre está presente dentro de los residuos en cuestión.

- 55 **[0032]** El uso de HNO3 se puede combinar con H2SO4. Sin embargo, no se prevé el uso exclusivo de H2SO4, ya que conduce a la producción de sulfato de calcio (CaSO4), un compuesto insoluble y, por lo tanto, ya no se puede separar del sólido carbonoso. La etapa de lixiviación ácida se puede complementar con una posible segunda fase con un reactivo básico, por ejemplo, NaOH, para eliminar silicatos y aluminatos y obtener productos de lixiviación separados. El uso de HCl se adopta exclusivamente como una segunda etapa después de una primera lixiviación en ácido nítrico, ya que permite recuperar el aluminio y, posteriormente, procesar el líquido con una base para precipitar el cloruro de aluminio.

- 60 **[0033]** En una realización preferida de la invención, las condiciones del procedimiento se controlan de modo que:

- la temperatura de pirólisis TP se ajusta según la composición de la matriz residual estableciendo valores crecientes del intervalo de procedimiento para valores decrecientes del porcentaje en peso inicial de ceniza Ain;
- 65 - la temperatura de lixiviación TL se ajusta estableciendo valores crecientes del intervalo de procedimiento para valores

decrecientes de la temperatura de pirólisis TP;

- la cantidad dosificada RL de los reactivos de lixiviación en la mezcla y la composición de los reactivos introducidos se ajustan según la composición de la matriz residual y preferentemente según el porcentaje en peso inicial de metales pesados Min y/o el porcentaje en peso inicial de calcio y fósforo CaPin y/o el porcentaje en peso inicial de silicio Siin y aluminio Alin presentes en la matriz residual alimentada en la pirólisis, y según los productos de recuperación inorgánicos que se pueden obtener al final del procedimiento.

**[0034]** Según la invención, estos ajustes se realizan para obtener simultáneamente un carbono de recuperación orgánico de alta calidad o un bajo contenido de cenizas (indicativamente inferior al 20 %) y una baja volatilidad (indicativamente inferior al 25 %), y productos inorgánicos de interés económico o industrial.

**[0035]** Más detalladamente, a modo de ejemplo:  
si el porcentaje de ceniza inicial Ain es menor que un umbral predeterminado Ainx, preferiblemente menor que 25 %, por ejemplo, 20 % en residuos secos, la temperatura de pirólisis se ajusta para mantener un valor relativo más alto  $T_{PH}$  preferiblemente entre 450 °C y 550 °C y la temperatura de lixiviación TL se mantiene a un valor relativo más bajo  $T_{LL}$  preferiblemente entre 50 °C y 80 °C, mientras que la cantidad de reactivos de lixiviación RL se ajusta a un valor relativo más alto RLH preferiblemente entre 50 % y 70 % en peso del biocarbón producido en la pirólisis.

**[0036]** En este primer caso

a1) si el porcentaje inicial de óxidos de calcio (CaO) y fósforo (P2O5) en la ceniza es mayor que un valor umbral CaPinx indicativamente entre 25 y 35 % en peso de las cenizas presentes en el material, los reactivos de lixiviación se dosifican para tener exclusivamente HNO3, mientras que para valores de óxidos de calcio y fósforo inferiores al umbral CaPinx los reactivos de lixiviación se dosifican para comprender un porcentaje relativo de HNO3 y H2SO4 y/o HCl preferiblemente entre 20 y 50 %.

b) si el porcentaje de ceniza inicial Ain es mayor que el umbral predeterminado Ainx, la temperatura de pirólisis se mantiene en un valor relativo inferior TPL preferentemente entre 400 °C y 500 °C y la temperatura de lixiviación TL se mantiene en un valor relativo superior  $T_{LH}$  preferentemente entre 60 °C y 90 °C.

**[0037]** En este segundo caso:

b1) si el porcentaje inicial de óxidos de calcio y fósforo en la ceniza es mayor que el valor umbral CaPinx, los reactivos de lixiviación se dosifican para que consistan exclusivamente en HNO3, mientras que para valores iniciales de calcio y fósforo inferiores al valor umbral CaPinx, los reactivos de lixiviación se dosifican para que tengan un porcentaje relativo de H2SO4, HCl entre 20 y 50 %; además

b1.1) si el porcentaje de óxidos de metales pesados Min es menor que un valor umbral Minx de aproximadamente entre el 5 y el 10 % de las cenizas presentes en el material, la cantidad de reactivos RL se ajusta a un valor relativo más bajo RLL, preferentemente entre el 40 % y el 50 % en peso del biocarbón procesado, mientras que si el porcentaje de metales pesados Min es mayor que el valor umbral Minx, la cantidad de reactivos de lixiviación RL se ajusta a un valor relativo más alto RLH, preferentemente entre el 50 % y el 70 % del biocarbón procesado.

b1.2) si el porcentaje de óxidos de silicio Siin es mayor que un valor umbral Siinx aproximadamente entre 25 y 35 % de las cenizas presentes en el material, la etapa de lixiviación se lleva a cabo en dos etapas distintas en secuencia:

la primera con la dosificación de una cantidad de reactivos ácidos o HNO3 ajustada a un valor relativo inferior RLL preferentemente entre el 40 % y el 70 % en peso de sólido procesado,

la segunda con la dosificación de una cantidad de reactivos básicos, por ejemplo, NaOH ajustado a un valor relativo RLH más alto, preferiblemente entre 50 % y 200 %.

**[0038]** Preferentemente, la lixiviación de la mezcla de agua-carbón se produce durante un tiempo de entre 1 y 2 horas, a una temperatura de aproximadamente entre 50 °C y 90 °C, con un porcentaje en peso de los reactivos de lixiviación de entre el 40 % y el 70 % en peso, preferentemente del 0,5 y una relación sólido-líquido de entre 1:5 y 1:20 en peso.

**[0039]** Aguas abajo del reactor de lixiviación, la mezcla de lixiviación se somete a continuación a la separación de la fase sólida que contiene el carbón lixiviado de la fase líquida que contiene el líquido de lixiviación inorgánico.

**[0040]** Al final del procedimiento termoquímico descrito anteriormente, el carbón sólido obtenido se lava en agua, por ejemplo, a 25 °C-60 °C, y se seca para obtener un carbono orgánico sólido mientras el líquido de lixiviación se trata en un reactor de precipitación de reactivos básicos, por ejemplo, CaO, Ca(OH)2, NaOH, KOH, obteniendo material de recuperación inorgánico.

**[0041]** En un modo preferido de accionamiento, el procedimiento comprende una etapa adicional de activación del carbono orgánico producido. Dicho procedimiento consiste en una activación física, sin necesidad de reactivos

químicos, llevada a cabo mediante insuflación de CO<sub>2</sub> en un reactor tubular a una temperatura de 900 °C, durante un tiempo de residencia de 2 horas.

**[0042]** En un ejemplo de aplicación del procedimiento, la matriz residual consiste en lodos de aguas residuales civiles o industriales, o residuos orgánicos urbanos con un porcentaje inicial de contenido de cenizas del 20 %, un contenido total de óxidos de calcio y fósforo del 30 %, un contenido de óxido de silicio (sílice) del 2 % y un contenido de metales pesados del 5 %.

**[0043]** En este ejemplo, una masa de matriz residual igual a una tonelada se sometió a pirólisis durante dos horas a temperaturas mantenidas en el intervalo de 400 °C–450 °C, y el carbón de pirólisis obtenido se muele y se mezcla con 3000-4000 litros de agua para someterse a lixiviación con 300-370 kg de HNO<sub>3</sub> a una temperatura de lixiviación de 60 °C.

**[0044]** Al final del procedimiento, se obtienen 320 kg de carbono orgánico que contiene 8,5 % de cenizas, 67 % de carbono y menos de 25 % de volátiles.

**[0045]** La fase líquida de la mezcla de lixiviación se trató con 60 kg de CaOH<sub>2</sub> en un tanque de precipitación y se sometió a separación sólido-líquido para obtener 190 kg de líquido de recuperación inorgánico que comprende:

|    |           |
|----|-----------|
| P  | 7-9 %     |
| N  | 2-4 %     |
| Ca | 12-15 %   |
| Mg | 0,7-1 %   |
| K  | 0,5-0,7 % |

**[0046]** La Figura 3 muestra una representación de un algoritmo de toma de decisiones relacionado con una solución preferida para el control de los parámetros principales del procedimiento, destacando las formas en que el sistema modulará las características del procedimiento, en particular la temperatura de pirólisis, el tipo y la cantidad de reactivo de lixiviación (gramos de reactivo por gramo de carbón) y la temperatura de lixiviación, según el tipo y la composición de las matrices de entrada.

**[0047]** Con referencia a la Figura 2, se ilustra esquemáticamente un ejemplo de realización de una planta para el accionamiento del procedimiento termoquímico integrado de la invención.

**[0048]** La planta comprende un reactor de pirólisis 1 provisto de calentadores 22 para el tratamiento termoquímico mediante pirólisis de la matriz residual alimentada por un sinfín de carga 28 y descargada del reactor 1 por medio de un sinfín de descarga 29. Preferiblemente, el reactor de pirólisis 1 también comprende un ciclón 24 para recuperar el polvo de carbón producido por el reactor 1 provisto de un conducto de aspiración 25 del polvo del reactor y una descarga 26.

**[0049]** Aguas abajo de la descarga 29 y la posible descarga 26, se dispone un molino 2 que recibe el carbón de pirólisis y el polvo de recuperación por medio de las tuberías 3 y realiza la molienda del carbón recibido.

**[0050]** Preferentemente, el molino 2 comprende un sistema de enfriamiento por pulverización 27 que enfría el residuo de carbón que sale del reactor 1 desde una temperatura de aproximadamente 100 °C o superior con agua hasta una temperatura cercana a la temperatura de procedimiento de 50-90 °C que, al mismo tiempo, contribuye a que el residuo de carbón que proviene del molino forme una mezcla sólida líquida formada por agua y residuo de carbón contenido en un tanque de mezcla 4.

**[0051]** Desde el tanque 4, la mezcla sólida líquida se envía a su vez, por medio de una bomba p1 y una tubería 6, a un reactor de lixiviación 5 calentado y mantenido a la temperatura de procedimiento mediante un calentador 23, provisto de un agitador y/o un sistema de recirculación de fluidos 38.

**[0052]** La lixiviación en caliente de la mezcla tiene lugar en el reactor 5 con reactivos de lixiviación, por ejemplo, reactivos ácidos, que se introducen en el reactor 5 en una cantidad dosificada por una bomba p2 que los retira de uno o más tanques de dosificación 7 según las fases de lixiviación accionadas, y posiblemente con agua que proviene de una bomba p9 de un tanque adicional 44, para obtener una mezcla de lixiviación.

**[0053]** La mezcla de lixiviación se envía a través de las tuberías 9 y una bomba p3 a un separador líquido-sólido 8 que la separa en una fase sólida que contiene carbono de recuperación orgánico y una fase líquida que contiene líquido de recuperación inorgánico, destinado a las salidas respectivas 10, 11.

**[0054]** Preferentemente, el separador 8 comprende un filtro prensa 40 asociado con un recipiente de agua de lavado 36 provisto de un agitador 39 y funciona en dos etapas distintas.

**[0055]** En la primera etapa, la bomba p3 alimenta el filtro prensa 40 y desde la salida de la fase líquida 11 el líquido de recuperación orgánico se envía a través de una válvula v1 y las tuberías 16 a un reactor de precipitación 13 conectado a un tanque 17 de un reactivo básico. Preferentemente, la mezcla de lixiviación antes de alcanzar el reactor de precipitación 13 se acumula en uno o más tanques de líquido 33 que introducen el líquido en el reactor 13 por medio de una bomba p5.

**[0056]** En el reactor 13, la mezcla de lixiviación se somete a precipitación para obtener material inorgánico sólido en la mezcla que se envía a través de los conductos 31 y una bomba p4 a un filtro sólido líquido 32 conectado a un tanque 34 del agua filtrada y a un recipiente de recolección 35 del precipitado inorgánico. Al mismo tiempo, en esta primera etapa, el carbono orgánico separado de los compuestos inorgánicos se envía desde la salida de la fase sólida 10 al tanque de lavado 36 donde se lava en agua. En la segunda etapa, la bomba p3 alimenta la prensa de filtro 40 con el carbono orgánico mezclado con agua contenida en el tanque de lavado 36 y se envía a un secador 12 en intercambio de calor con los gases de combustión 19 que salen del reactor de pirólisis 1 para luego recogerse en un recipiente 43 de carbono orgánico seco recuperado.

**[0057]** El agua de lavado separada del carbono orgánico se hace circular mediante la válvula v1 y una bomba p6 para llegar a un intercambiador de calor 18 en intercambio de calor con los gases de combustión 19 emitidos por el reactor de pirólisis y se devuelve al tanque 36 por medio de una bomba p7 y una válvula de tres vías v2.

**[0058]** Preferentemente, la válvula v2 también está conectada al tanque de mezcla 4 para suministrar parte del agua recirculada por la bomba p7 y calentada por el intercambiador 18.

**[0059]** Con el fin de ajustar la temperatura de la etapa de pirólisis, la temperatura de la etapa de lixiviación y la cantidad dosificada de reactivos utilizados en la lixiviación, el sistema comprende además un panel de control eléctrico 41 conectado al calentador 22 del reactor 1 al calentador 23 del reactor de lixiviación y a los tanques de dosificación 7, así como preferentemente a las bombas y válvulas utilizadas para la ejecución del procedimiento.

**[0060]** La invención logra importantes ventajas relacionadas con la recuperación completa al final del procedimiento de materiales orgánicos e inorgánicos contenidos en la matriz residual y de valor técnico y/o económico.

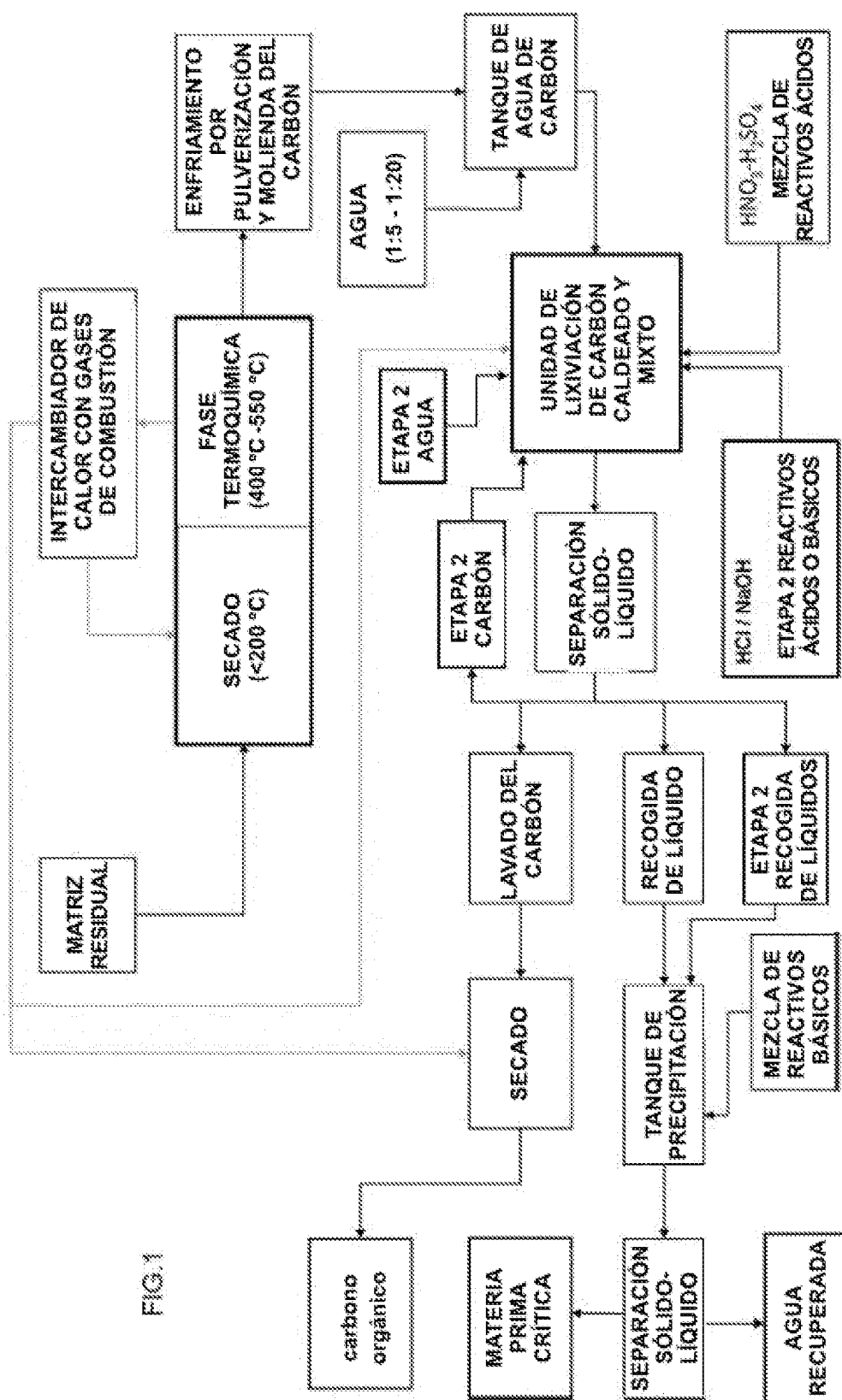
**[0061]** Además, el procedimiento ha demostrado ser flexible y adaptable a diferentes propósitos, ya que permite variar las condiciones de pirólisis y lixiviación (en particular, la temperatura) de manera combinada para optimizar el objeto final que se obtendrá en relación con los materiales orgánicos contenidos en la matriz y los reactivos utilizados para la etapa de lixiviación, que se pueden seleccionar según el contenido inorgánico de la matriz residual específica tratada y los productos de recuperación inorgánicos obtenibles.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento termoquímico integrado para la recuperación combinada de carbono orgánico y materias primas inorgánicas a partir de matrices residuales que comprenden material orgánico y una cantidad inicial y composición de cenizas de materiales inorgánicos con un porcentaje en peso de cenizas iniciales ( $A_{in}$ ), que comprende las siguientes etapas
  - alimentar una cantidad de matriz residual,
  - tratamiento mediante pirólisis de la matriz residual alimentada accionada en un reactor de pirólisis mediante degradación termoquímica a temperaturas de pirólisis (TP) mantenidas dentro de un intervalo de valores de procedimiento entre un valor inferior ( $T_{PL}$ ) de 400 °C y un valor superior ( $T_{PH}$ ) de 550 °C con velocidades de calentamiento no superiores a 40 °C/minuto y con un tiempo de residencia entre 30 min y 2 h, preferentemente entre 30 min y 1 h 30 min, hasta obtener un carbón sólido que contiene dichas materias primas inorgánicas, enfriamiento y molienda del carbón sólido de la pirólisis,
  - mezclar el carbón molido con agua y obtener una mezcla de agua-carbón, lixiviar en caliente en una o más etapas dicha mezcla de agua y carbón a temperaturas de lixiviación (TL) mezclando adicionalmente con una cantidad dosificada (RL) de reactivos de lixiviación y obteniendo una mezcla de lixiviación,
  - separar dicha mezcla de lixiviación en una fase sólida que contiene carbón lixiviado y una fase líquida que contiene líquido de lixiviación inorgánico, **caracterizado porque**
  - el procedimiento incluye una etapa preliminar de análisis de la composición de dichas matrices residuales, en dicha una o más etapas de lixiviación en caliente se procesa una relación de agua-carbón entre mín. 4:1 y 20:1 en peso,
  - la temperatura de lixiviación (TL) de dicha mezcla de agua y carbón se mantiene dentro de un intervalo de valores de procedimiento entre 50 °C y 90 °C
  - dicha cantidad dosificada (RL) de reactivos de lixiviación (RL) comprende HNO<sub>3</sub> solo o en combinación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,
  - la cantidad dosificada de reactivos de lixiviación (RL) está comprendida entre un valor relativo más alto (RLH) del 70 % y un valor relativo más bajo (RLL) del 40 % en peso con respecto al biocarbón procesado,
  - donde la temperatura de dicha etapa de pirólisis (TP), la temperatura de dicha etapa de lixiviación (TL) y la cantidad y composición de dichos reactivos de lixiviación mixtos (RL) se ajustan según un valor umbral ( $A_{inx}$ ) del porcentaje en peso de ceniza inicial ( $A_{in}$ ) de la cantidad inicial y composición de ceniza presente en la matriz residual tratada y en combinación entre sí
  - dicho valor umbral ( $A_{inx}$ ) del porcentaje en peso de ceniza inicial ( $A_{in}$ ) es un porcentaje en peso inferior al 25 % en base seca de dichas matrices residuales.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la temperatura (TP) de dicha etapa de pirólisis, la temperatura de dicha etapa de lixiviación (TL) y la cantidad (RL) y/o la composición de los reactivos de lixiviación se ajustan en combinación según la cantidad inicial de ceniza ( $A_{in}$ ), y/o la cantidad inicial de calcio y fósforo ( $CaPin$ ) y/o la cantidad inicial de metales pesados (Min) y/o la cantidad inicial de silicio ( $Siin$ ) y de aluminio ( $Alin$ ) presentes en la matriz residual tratada con respecto a los valores umbral relativos ( $A_{inx}$ ;  $CaPinx$ ;  $Minx$ ;  $Siinx$ ).
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, donde la temperatura (TP) de dicha etapa de pirólisis y/o la temperatura de dicha etapa de lixiviación (TL) se ajustan para asumir un valor seleccionado de un valor inferior y superior respectivo ( $T_{PL}$ ,  $T_{PH}$ ;  $T_{LL}$ ,  $T_{LH}$ ) de dichos intervalos de valores del procedimiento, de modo que:
  - la temperatura de pirólisis se ajusta para asumir valores relativos más altos para los valores del porcentaje en peso de ceniza inicial  $A_{in}$  por debajo de un valor umbral ( $A_{inx}$ );
  - la temperatura de lixiviación se ajusta para asumir valores relativos más bajos para valores relativos más altos de la temperatura de pirólisis., y
  - la temperatura de pirólisis se ajusta para asumir valores relativos más bajos para los valores del porcentaje en peso de ceniza inicial  $A_{in}$  por encima de un valor umbral ( $A_{inx}$ );
  - la temperatura de lixiviación se ajusta para asumir valores relativos más altos para valores relativos más bajos de la temperatura de pirólisis.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además las siguientes etapas:
  - lavar el carbón lixiviado en agua,
  - secar el carbón lixiviado y lavado y obtener un carbono orgánico sólido seco,
  - mezclar el líquido de lixiviación con reactivo básico y obtener por precipitación completa o selectiva los elementos inorgánicos recuperados de dicha matriz residual.
5. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, donde dicha etapa de enfriamiento y molienda se produce por medio de enfriamiento por pulverización por medio de un pulverizador (27) y por medio de molienda combinada del carbón de pirólisis a una temperatura inferior a 100 °C hasta dimensiones del carbón molido

inferiores a 200 micras.

6. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, donde dicha etapa de mezcla del carbón vegetal molido con agua se produce mediante descarga en un reactor mezclado con agua desmineralizada a una temperatura entre 50 °C y 90 °C con una relación agua-carbón entre mín. 4:1 y 20:1.
7. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, donde dicha etapa de lixiviación ácida se produce con una duración entre 1 y 2 horas, a una temperatura entre 50 °C y 90 °C, con un porcentaje en peso de los reactivos de lixiviación entre el 40 % y el 70 % con respecto al sólido procesado, preferentemente igual al 50 % y cualquier reactivo básico con porcentajes entre el 50 % y el 200 % con respecto al sólido procesado.
8. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa de recuperación del calor producido en la etapa de pirólisis para calentar el agua introducida en el reactor de lixiviación y para secar el carbón lixiviado.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende solo una etapa de lixiviación en caliente donde dicho reactivo de lixiviación es HNO<sub>3</sub>.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la etapa de lixiviación ácida se complementa con una segunda fase con un reactivo básico para eliminar silicatos y aluminatos y obtener productos de lixiviación separados.
11. Planta para accionar un procedimiento termoquímico integrado según una o más de las reivindicaciones anteriores, para la recuperación de materias primas a partir de matrices predominantemente orgánicas, que comprende  
un primer reactor de pirólisis (1) provisto de primeros calentadores (22) para el tratamiento termoquímico de una matriz residual predominantemente orgánica y la obtención de un carbón sólido,  
un molino (2) conectado al reactor de pirólisis mediante primeras tuberías (3) para recibir una cantidad de carbón sólido y para moler el carbón sólido recibido,  
un tanque de mezcla (4) asociado con el molino (2) para recibir y contener una cantidad de agua y carbón molido,  
un reactor de lixiviación (5) provisto de segundos calentadores (23) y conectado al tanque de mezcla (4) por tuberías (6) para recibir una cantidad de mezcla de agua y carbón molido y para realizar la lixiviación en caliente de la mezcla con reactivos de lixiviación en una cantidad dosificada desde al menos un tanque de dosificación (7), y para obtener una mezcla de lixiviación;  
un separador líquido-sólido (8) conectado a las tuberías de salida (9) del reactor de lixiviación (5) para recibir una cantidad de la mezcla de lixiviación y separarla en una fase sólida que contiene carbón de recuperación y una fase líquida que contiene líquido de recuperación inorgánico destinado a las respectivas salidas (10, 11) de la fase sólida y la fase líquida,  
un secador (12) conectado a la salida (10) de la fase sólida del separador de lixiviación para recibir una cantidad de carbón de recuperación y secarlo,  
un reactor de precipitación (13) conectado a la salida (11) de la fase líquida del separador de lixiviación por tuberías (16) para recibir una cantidad de líquido de recuperación y a un tanque (17) de un reactivo básico para obtener por precipitación material inorgánico sólido recuperado de dicha matriz residual,  
al menos un intercambiador de calor (18) configurado para recibir calor de los conductos de emisión de gases de combustión (19) producidos por dicho primer reactor de pirólisis y transferir calor al líquido de mezcla en dicho segundo reactor de lixiviación (5), y a dicho secador (12) para recuperar dentro del procedimiento el calor producido en la pirólisis.  
un panel de control eléctrico (41) conectado a dicho primer y segundo calentador (22, 23) y a dicho tanque de dosificación (7) configurado para ajustar la temperatura de dicha etapa de pirólisis, la temperatura de dicha etapa de lixiviación y la dosificación de dichos reactivos de lixiviación, según la reivindicación 1.
12. Planta según la reivindicación 11, donde dicho molino (2) comprende un enfriador (27) del carbón que sale del reactor de pirólisis.
13. Planta según la reivindicación 11, donde dicho reactor de pirólisis (1) comprende un ciclón (24) para recuperar el polvo de carbón producido por el reactor (1), provisto de un conducto de aspiración (25) del polvo del reactor y una descarga (26) para enviar el polvo recuperado a dicho molino (2).
14. Planta según una de las reivindicaciones 11 a 13, donde dicho separador (8) comprende un filtro prensa (40) asociado con un tanque de lavado de carbono orgánico separado (36).



30

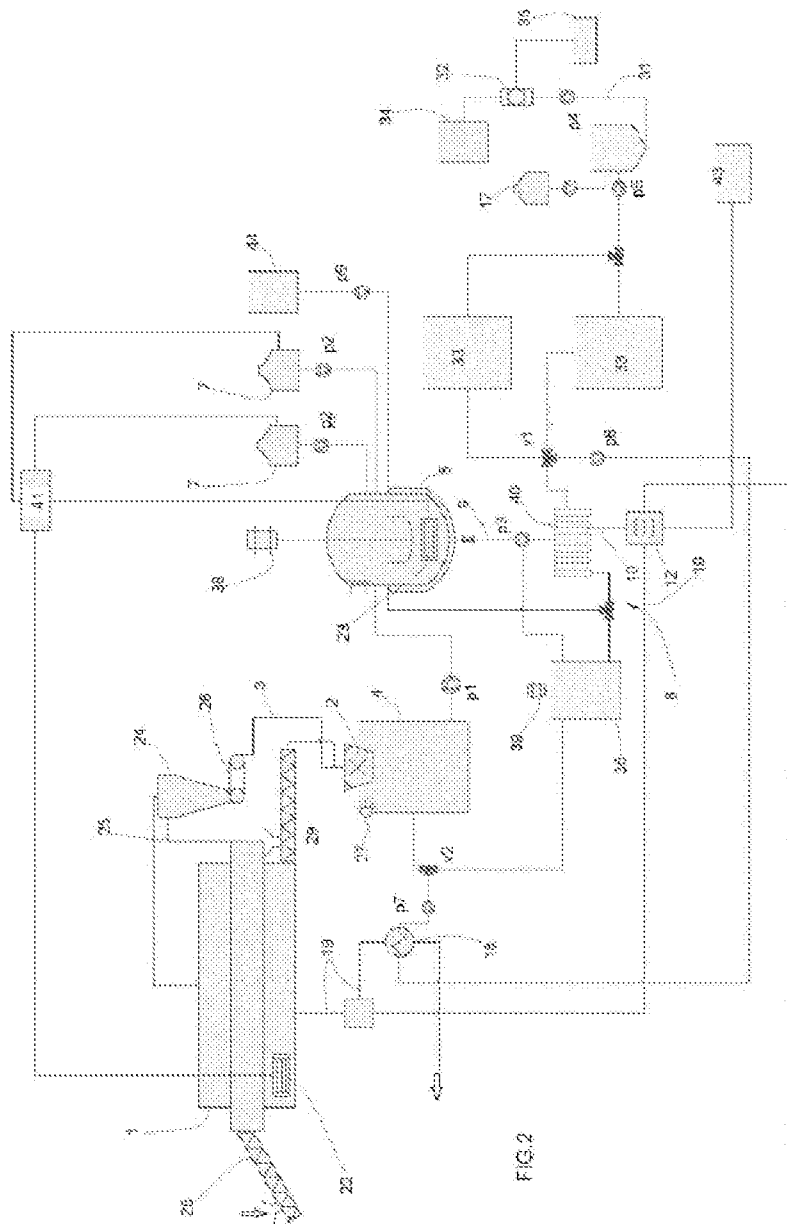


FIG. 2

