

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 433**

51 Int. Cl.:

B01D 11/02 (2006.01)

B01D 11/04 (2006.01)

C02F 11/00 (2006.01)

C05B 15/00 (2006.01)

C05F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2010 E 10720568 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015 EP 2429674**

54 Título: **Obtención de fosfato a partir de lodo de clarificación**

30 Prioridad:

11.05.2009 DE 102009020745

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

12.02.2016

73 Titular/es:

**CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM KG (100.0%)
Rheinstrasse 27
55257 Budenheim, DE**

72 Inventor/es:

**WISSEMBORSKI, RÜDIGER;
SCHNEE, RAINER;
WALLWITZ, RAINER y
KÜMMET, DAVID**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 559 433 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

Obtención de fosfato a partir de lodo de clarificación

La presente invención se refiere a la obtención de materias de valor, especialmente fosfato, a partir de productos de lodo de clarificación, concretamente lodo de clarificación, ceniza de lodo de clarificación o escoria de lodo de clarificación, mediante extracción.

Antecedentes de la invención

El lodo de clarificación procedente del tratamiento de aguas residuales constituye a la vez un sumidero de sustancias nocivas y un depósito de nutrientes tales como nitrógeno, fósforo y potasio. Por tanto, existen numerosos intentos y procedimientos para el aprovechamiento del lodo de clarificación como fuente valiosa de materias primas ("materias primas secundarias"). Por ejemplo, existe una serie de procedimientos para tratar lodo de clarificación con el objetivo de poder ponerle nuevamente en circulación en la agricultura como fertilizante de fosfato. Por otro lado, debido a su elevado contenido de metales pesados y sustancias tóxicas, el lodo de clarificación también se considera con desagrado como fertilizante e incluso se trata como residuo especial. Así, en algunos países el uso agrícola del lodo de clarificación ya ha sido limitado o bien suspendido por completo.

El documento DE 1 060 549 describe un procedimiento para obtener vitamina B12 a partir de lodo de clarificación, en el cual se somete el lodo de clarificación a un tratamiento con hidróxido de calcio en presencia de agua, se separan por filtración componentes insolubles y se emplea el filtrado como sustancia de partida para obtener vitamina B12.

En vista de estos antecedentes, la recuperación de materias de valor a partir del lodo de clarificación es cada vez más importante para el reaprovechamiento, frente al simple tratamiento y detoxificación del lodo de clarificación. Esto se aplica, en particular, a la materia de valor fósforo, para la cual existe una gran demanda a nivel mundial y al mismo tiempo una disponibilidad limitada. Se extrae fosfato principalmente en EE.UU., China, Marruecos y Rusia. Existen estimaciones de que las reservas de fósforo explotables a un coste razonable serán suficientes solamente para un plazo de 60 a 130 años. Hay que señalar, además, que cada vez es más difícil y costosa la extracción de menas de fósforo de alta calidad, que estén solo ligeramente contaminadas con metales pesados.

Con el trasfondo de las limitadas reservas mundiales de fósforo a las que se puede acceder con el actual estado de la minería y el aumento de precio de los fosfatos brutos, así como de las previsiones de un consumo creciente dado el crecimiento de la población y los futuros hábitos alimenticios, se examinan cada vez más nuevas medidas para la obtención y recuperación de fósforo de otras fuentes tales como, por ejemplo, el agua o el lodo de clarificación o bien la ceniza de lodo de clarificación.

En la monocombustión de lodo de clarificación el fósforo queda como residuo en la ceniza. Dependiendo del modo de trabajo de la planta depuradora, la concentración varía entre 4 a 8 % en peso de P, o respectivamente 10 a 22 % en peso de pentóxido de fósforo (P₂O₅). Otros componentes importantes de la ceniza de lodo de clarificación son SiO₂ (30-50 %), CaO (aproximadamente 10-20 %) y Al₂O₃ y Fe₂O₃.

El calcio lo aporta principalmente la dureza del agua. El óxido de silicio procede de los sólidos incorporados, tales como arena, grava, etc. Los compuestos de aluminio son aportados en parte por medio de las zeolitas para ablandamiento del agua contenidas en los detergentes.

La ceniza de lodo de clarificación contiene además metales pesados, entre otros Cr (50 ppm), Cu (350 ppm), Ni (30 ppm), Pb (10,0 ppm), Cd (1,3 ppm), Hg (1,45 ppm). Por lo general, las sustancias orgánicas nocivas son destruidas sin residuo por la combustión del lodo de clarificación, y mediante la combustión se eliminan gérmenes y sustancias que producen olor.

En el estado de la técnica son conocidos diversos enfoques para el aprovechamiento u obtención de fósforo a partir de la ceniza de monocombustiones de lodo de clarificación.

1. Aplicación directa de la ceniza sobre terrenos agrícolas

Esto solo debería ser aceptable si los contenidos de metales pesados fuesen muy bajos y se pudiera demostrar que el fósforo está presente en una forma disponible para las plantas.

2. La elaboración directa de la ceniza en la industria de fertilizantes

También esta vía debería adoptarse solo en caso de baja contaminación por metales pesados, ya que tanto algunos metales pesados como los compuestos de hierro interfieren en los procedimientos empleados en el tratamiento de menas de fósforo.

3. Extracción de los fosfatos por lavado con agua caliente y posterior precipitación o cristalización

Tal recuperación de fosfato, en el estado actual del conocimiento, parece ser posible solamente en la incineración

directa del lodo en exceso procedente la eliminación biológica acrecentada de P (proceso Bio-P). Solo en esta circunstancia se puede conseguir recobrar en una forma soluble en agua, incluso después de la incineración del lodo, el fósforo fijado en forma de polifosfato en el lodo en exceso. Las pruebas de laboratorio han demostrado la aplicabilidad en principio del método. Sin embargo, por este vía solo es recuperable el componente de polifosfato, que en las proporciones actuales raramente constituye más del 40 % de la carga de fosfato bruto. A ello se añade que con la estabilización de lodos por digestión, habitual en Alemania, se produce una transformación del polifosfato a una forma fisicoquímica de fijación, en la que parece difícilmente posible una extracción con agua después de la incineración.

4. Elución de los fosfatos de la ceniza con ácido sulfúrico

Este procedimiento lo ofrece la empresa danesa PM Energi/BioCon A/S. En el procedimiento Bio-Con, con ácido sulfúrico se hacen accesibles los fosfatos de las cenizas, y se eluyen. Además de los fosfatos, también se extraen compuestos de hierro y de aluminio, así como potasio. Por el contrario, los "metales pesados no volátiles" permanecen en el residuo de cenizas. Con ayuda de una batería de distintos tipos de intercambiadores de iones se recupera fósforo como ácido fosfórico. Los metales pesados eluidos al mismo tiempo se generan como una fracción propia, en forma concentrada. El sulfato se recupera como hidrogenosulfato de potasio. La necesidad de productos químicos aumenta linealmente con el contenido de agente precipitante, por lo que la utilización de agentes precipitantes de Fe o Al debe reducirse al mínimo necesario.

5. Proceso Krepro

En el proceso Krepro, un proceso en varios pasos desarrollado por Kemira Kemwater, Alpha Laval y la planta depuradora de Helsingborg, se separa el lodo de clarificación en diversos productos. El fósforo se genera en este caso en forma de fosfato de hierro. En el primer paso se calienta el lodo, tras añadir ácido sulfúrico, hasta aproximadamente 150°C, a un pH de 1,5 y una presión de aproximadamente 4 bares, y se hidroliza. De este modo se disuelve una gran fracción de la materia orgánica. A continuación, en una centrífuga se deshidrata hasta 45 % de sustancia seca la fracción no disuelta, y se descarga. Según la descripción del proceso, el centrifugado contiene las sustancias orgánicas disueltas, el fósforo disuelto, el agente precipitante y los metales pesados redissueltos, siempre que estos no estén fijados en el lodo. Tras añadir hierro e incrementar gradualmente el valor de pH hasta aproximadamente 8,5 a 9, precipita fosfato de hierro (FePO₄), que a su vez se separa de la fase líquida por centrifugación, se espesa hasta aproximadamente 35 % de sustancia seca y se descarga como producto. En un paso adicional, después de un nuevo incremento del valor de pH, se separan - por separado del fosfato de hierro - los metales pesados. Queda un centrifugado, del cual se recupera incluso el agente precipitante hidróxido de hierro, antes de que eventualmente se pueda utilizar como fuente de carbono o haya de tratarse en la planta depuradora. El proceso se ofrece en dos versiones, como procedimiento de ejecución en continuo o como procedimiento de ejecución por lotes. El contenido específico de metales pesados, es decir, el contenido de metales pesados del fosfato de hierro producido, en proporción al contenido en fósforo, debe ascender solo a una fracción del valor en el lodo sin tratar y situarse en un orden de magnitud similar al caso de fertilizantes minerales. El consumo de energía es alto. Sin embargo, se puede llevar a cabo el proceso sin energía externa si se quema el lodo y se utiliza para producir energía. La recuperación de fósforo se sitúa en aproximadamente 75 % de la cantidad aportada con el lodo.

6. Procedimiento Seaborne

El procedimiento Seaborne prevé un tratamiento combinado de lodo de clarificación en instalaciones de biogás para el tratamiento del estiércol. Ha sido desarrollado por el Seaborne Environmental Research Laboratory y debe producir, a partir de diversas biomasas, los productos fertilizantes y gas metano con una calidad pura y adecuadamente aprovechable. Como subproductos se generan sulfuros de metal pesado en forma concentrada y aguas residuales. En el procedimiento se desodoriza biomasa en un fermentador, ya sea directamente o después de la precipitación de metales pesados, dependiendo de la carga de metales pesados respectiva, con biogás que contiene H₂S. En un separador se deshidrata la biomasa desodorizada. Se quema el sólido, y se conduce primeramente la fase líquida a una precipitación de metales pesados (RoHM, siglas del inglés "Removal of Heavy Metals", o eliminación de metales pesados). A continuación, se precipitan de la misma los nutrientes nitrógeno, fósforo y potasio mediante diversas reacciones de precipitación química en los denominados reactores NRS (siglas del inglés "Nitrogen Recycling System", o sistema de reciclaje de nitrógeno). En los reactores RoHM se disminuye el H₂S contenido en el biogás y se aprovecha para la precipitación de metales pesados. El biogás prepurificado se libera de CO₂ en el lavador de gases denominado RGU (siglas del inglés "Regenerative Gas Upgrading", o mejorador regenerativo de gas), por lo que resulta como producto metano casi puro (CH₄ > 98 %). El CO₂ contenido en el biogás se utiliza en forma de carbonato para precipitar los nutrientes en los reactores NRS. Dado que también la ceniza de combustión se devuelve al fermentador, a través del RoHM, aparentemente no se produce ningún residuo sólido salvo las sales de metal pesado, que pueden utilizarse en galvanoplastia.

7. Proceso Phostrip

El proceso Phostrip es solo relativamente comparable con los procedimientos descritos en lo que antecede. Es cierto que también aquí se recupera fósforo del lodo, pero solo en la cantidad adicionalmente absorbida en el método de eliminación biológica acrecentada de P (asimilación extra o, en inglés, "luxury uptake"). El lodo en exceso retirado

contiene la misma concentración de P que en los procedimientos convencionales, de modo que la recuperación sigue estando limitada a aproximadamente 33 a 50 % del lodo aportado. El proceso Phostrip debe considerarse una variante técnica del procedimiento Bio-P, en la cual la redisolución del fosfato tiene lugar en la corriente secundaria. Una parte del lodo de retorno se alimenta primeramente al pre-separador y allí se mezcla con sustrato orgánico procedente de la alimentación o de la descarga del fondo del separador, con el fin de desnitrificar el nitrato contenido en el agua de lodo en condiciones anóxicas. En el tanque de redisolución, denominado separador, el lodo se espesa en condiciones anaeróbicas. De esta manera se extrae o separa parcialmente de la biomasa el fosfato almacenado en la célula y se traslada a la fase acuosa. El lodo empobrecido en fosfato se envía de nuevo a la activación y puede nuevamente absorber y almacenar fosfato, en condiciones aerobias. Se retira el sobrenadante que contiene ortofosfato. En un reactor de precipitación se precipita fosfato con lechada de cal u otro agente precipitante, a valores de pH por encima de 8,5, y a continuación se separa. El procedimiento ha sido instalado en las dos plantas depuradoras de Darmstadt (Alemania), pero debido a diversos problemas ha estado periódicamente fuera de funcionamiento. Se ha publicado que el fosfato de calcio precipitado está prácticamente libre de impurezas orgánicas y se alcanzan contenidos de P_2O_5 de 33 a 41 % en la materia seca. Sin embargo, por razones prácticas se ha utilizado principalmente como agente precipitante una disolución de aluminato de sodio, lo que limita en gran medida el aprovechamiento del fosfato. El contenido de metales pesados y las concentraciones de AOX (AOX = halógenos orgánicamente fijados absorbibles) en el lodo precipitado deben ser muy bajas (10 % del valor límite de la reglamentación de lodo de clarificación para Cu, Zn y AOX e incluso menor para Cd, Cr, Hg, Ni y Pb). Sin embargo, el procedimiento ha presentado problemas en cuanto al control del proceso. Con un tiempo de residencia insuficiente de los lodos en el separador, la redisolución de P era insatisfactoria, pero con un tiempo de residencia lo suficientemente largo para la formación de ácidos orgánicos y una redisolución suficiente de P, se llegaba por un lado a una formación demasiado intensa de sulfuro de hidrógeno y, por otro lado, a un deterioro del lodo. Además, se sospecha una correlación entre la proporción de microorganismos filamentosos en lodo activado y el funcionamiento del sistema Phostrip.

25 8. Procedimiento Ashdec

Para poder utilizar la ceniza de lodo de clarificación se ha desarrollado en los últimos años dentro del proyecto "SUSAN" de la UE, entre otros, un procedimiento mediante el cual se eliminan de la ceniza los metales pesados, por ejemplo Pb, Cu, Cd, Zn, etc. La empresa Ash Dec - cuyo nombre proviene del inglés "Ash Decontamination", o descontaminación de cenizas - cuenta ya con una planta piloto en funcionamiento en Leoben, Austria. El procedimiento aprovecha la volatilidad de los cloruros metálicos. Se mezcla la ceniza de lodo de clarificación con cloruros metálicos medioambientalmente aceptables, por regla general $CaCl_2$, se compacta para formar un granulado y se calienta en un horno tubular rotatorio por encima del punto de ebullición de los cloruros de metal pesado que se forman, entre 900 y 1.100 grados. Así se evaporan los cloruros metálicos, que son separados de la fase gaseosa mediante lavadores del gas de combustión. Con este procedimiento se obtienen dos productos, una ceniza de lodo de clarificación que es adecuada como fertilizante fosforado, cuyo contenido en metales pesados se ha reducido en más de un 90 % con respecto al contenido original, y como producto adicional un residuo con elevada concentración de metal, que en el futuro también podría ser valorizado económicamente. Se podrían obtener del residuo, sobre todo, aluminio, hierro, acero inoxidable o cobre.

Objeto de la invención

40 El objeto de la presente invención consistía en poner a disposición un procedimiento económico para separar o recuperar selectivamente materias de valor, especialmente fósforo, pero eventualmente también metales y no metales, a partir de lodo de clarificación o ceniza de lodo de clarificación.

Descripción de la invención

45 El objeto de la invención se consigue mediante un procedimiento para obtener fosfato a partir de productos de lodo de clarificación, concretamente lodo de clarificación, ceniza de lodo de clarificación o escoria de lodo de clarificación, mediante extracción, en el cual

se prepara una suspensión del producto de lodo de clarificación en agua, alcohol, mezcla de agua/alcohol o disolución acuosa,

50 se introduce dióxido de carbono gaseoso (CO_2) o dióxido de carbono supercrítico ($scCO_2$) como agente de extracción en la suspensión del producto de lodo de clarificación,

se separan sólidos no disueltos del medio suspensionante líquido,

se elimina dióxido de carbono del medio suspensionante y

se precipitan fosfatos disueltos en el medio suspensionante y se separan del medio suspensionante.

55 Por medio del procedimiento se obtienen de los sistemas las materias de valor, tales como calcio y fosfato, y se pueden aportar a un proceso de valorización. Las materias residuales son convenientemente concentradas y asimismo se aportan a otro proceso de valorización o bien se desechan.

- 5 A través de una dosificación y ejecución adecuadas se pueden disolver con un exceso de disolvente cantidades elevadas de fosfato. Por ejemplo, utilizando aproximadamente 5 gramos de ceniza de lodo de clarificación en un litro de agente de extracción se pueden disolver cantidades por encima de 30 % en peso de fosfato. Dado que la capacidad de la disolución para admitir fosfatos es limitada, aun con concentraciones superiores en la ceniza de lodo de clarificación apenas pueden extraerse al agente de extracción proporciones mayores de fosfato.
- 10 En una realización preferida de la invención, el medio suspensionante para preparar la suspensión del producto de lodo de clarificación contiene uno o varios alcoholes en una cantidad de 0,1 a 50 % en peso, preferiblemente de 1 a 10 % en peso, de manera especialmente preferible de 1 a 5 % en peso, referida a la cantidad de medio suspensionante líquido, seleccionándose preferiblemente el uno o los varios alcoholes entre metanol, etanol e isopropanol. En general, se pueden utilizar todos los alcoholes. Es especialmente preferible que el medio suspensionante sea agua o una disolución acuosa.
- 15 En otra realización preferida de la invención, el medio suspensionante para preparar la suspensión del producto de lodo de clarificación contiene además uno o varios ácidos en una cantidad de 0,001 a 80 % en peso, preferiblemente de 0,01 a 30 % en peso, de manera especialmente preferible de 0,1 a 10 % en peso, referida a la cantidad de medio suspensionante líquido, seleccionándose preferiblemente el uno o los varios ácidos entre ácidos orgánicos mono y dicarboxílicos y ácidos minerales, preferiblemente HCl y H₂SO₄. Mediante la adición de ácido se mejora la solubilidad de las materias de valor a obtener, en particular de calcio y fosfato.
- 20 En otra realización preferida de la invención, al preparar la suspensión la suspensión contiene el producto de lodo de clarificación en una cantidad de 0,1 a 60 % en peso, referida a la cantidad de medio suspensionante líquido.
- 25 En otra realización preferida de la invención, se introduce dióxido de carbono gaseoso (CO₂) como agente de extracción en la suspensión del producto de lodo de clarificación.
- En otra realización preferida de la invención, se introduce el dióxido de carbono como agente de extracción a una presión de 0,1 a 200 bares, preferiblemente de 1 a 100 bares, de manera especialmente preferible de 5 a 10 bares, en la suspensión acuosa del producto de lodo de clarificación. Con una presión demasiado baja, no se disuelven cantidades de fosfato dignas de mención. Solo a partir de una presión de 0,1 bares se produce la disolución de cantidades significativas del fosfato contenido en la ceniza de lodo de clarificación o en el lodo de clarificación. A presiones por encima de 200 bares no se extraen cantidades significativamente mayores de fosfatos en comparación con presiones más bajas.
- 30 En otra realización preferida de la invención, al introducir el dióxido de carbono como agente de extracción la suspensión tiene una temperatura en el intervalo de -20 a +200 °C, preferiblemente de 0 a +100 °C, de manera especialmente preferible de +20 a +50 °C.
- En otra realización preferida de la invención, la separación de sólidos no disueltos del medio suspensionante líquido se lleva a cabo por filtración, sedimentación o centrifugación.
- 35 En otra realización preferida de la invención, la eliminación de dióxido de carbono del medio suspensionante se realiza mediante reducción de la presión y/o aumento de la temperatura y o precipitación, por ejemplo con Ca(OH)₂, y/o tratamiento con ultrasonido y/o tratamiento con microondas y/o medios auxiliares mecánicos para extracción de gas.
- 40 En otra realización preferida de la invención, la eliminación de dióxido de carbono del medio suspensionante y la precipitación y separación de materias de valor se realiza fraccionadamente en pasos sucesivos.
- 45 Se ha encontrado que los inconvenientes del estado de la técnica se pueden superar mediante un procedimiento de extracción con CO₂. Los componentes básicos para la extracción son en este caso simplemente un medio suspensionante, que contiene agua y/o alcohol, y ácido carbónico, introducido en forma de dióxido de carbono gaseoso o supercrítico. Con esto se evita un proceso térmico costoso en energía. El mero secado de los residuos requiere un aporte energético superior.
- 50 En el procedimiento de extracción según la invención se puede trabajar en un amplio intervalo de temperaturas, prefiriéndose especialmente temperaturas de +20 a 50 °C. De esta manera se disuelven mediante ácido carbónico componentes individuales de los productos de lodo de clarificación y se separan del resto. Después se libera específicamente de ácido carbónico el filtrado, con los componentes disueltos. Esto se realiza preferiblemente de manera fraccionada en pasos sucesivos, de manera que se pueden separar las fracciones individuales y enviarlas a un uso pertinente. Por ejemplo, las fracciones ricas en fosfato se pueden utilizar como ingredientes de fertilizantes. Las fracciones que contienen hierro y otros metales pesados se pueden valorizar como materia prima.

Ejemplos

La ceniza de lodo de clarificación utilizada en los ejemplos procede de una instalación industrial de combustión de lodo de clarificación, que también utiliza lodo de clarificación municipal.

Ejemplo 1

- 5 Se mezclan 900 ml de agua con 5 g de ceniza de lodo de clarificación, se introduce ácido carbónico gaseoso en un burbujeador y después se agita durante 20 minutos a una presión de 6 bares y una temperatura de 22 °C. A continuación se separan del filtrado los componentes sólidos. Después se calienta el filtrado a 40 °C y se eliminan por destilación a vacío 100 g de agua. Tan pronto como aparece un precipitado, se separa este por filtración. Esta primera fracción de filtrado contiene aún más de 2 % de hierro y 0,5 % de ZnO, siendo el resto principalmente
- 10 CaSO₄. Se continúa el calentamiento hasta que se llega a una nueva precipitación. Este precipitado contiene más de 10 % de fósforo expresado como P₂O₅, y por encima de 45% de calcio, expresado como CaO.

Ejemplo 2

- 15 En un recipiente a presión se disponen previamente 100 l de agua. En el mismo se introducen 0,5 kg de lodo de clarificación. Se introduce ácido carbónico en el sistema, hasta que se alcanza una presión de 15 bares. Se reduce con cuidado a una presión de 4 bares. Se separa el lodo dejándolo sedimentar, y se elimina el líquido bajo presión. Después se alivia la presión y se elimina del filtrado, bajo vacío, el CO₂ restante. Se separa y se seca el precipitado así resultante. En una primera extracción se puede obtener 16 % del fósforo contenido en el lodo, expresado como P₂O₅. Con una extracción reiterada se obtiene por encima de 30% del fósforo contenido en el lodo.

Ejemplo 3

- 20 Se prepara una suspensión acuosa al 10% de lodo de clarificación. A 12 °C, se añade a la suspensión CO₂ durante 10 minutos. De ese modo se crea una presión de 30 bares. A continuación se alivia cuidadosamente la presión y se separa el sobrenadante transparente. De este filtrado se elimina después bajo vacío el CO₂, de modo que se produce la precipitación de las sustancias disueltas. Se seca la torta del filtro obtenida y se puede utilizar como fertilizante que contiene P.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para obtener fosfato a partir de productos de lodo de clarificación, mediante extracción, en el cual se prepara una suspensión del producto de lodo de clarificación en agua, alcohol, mezcla de agua/alcohol o disolución acuosa,
- 5 se introduce dióxido de carbono gaseoso (CO₂) o dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) como agente de extracción en la suspensión del producto de lodo de clarificación,
se separan sólidos no disueltos del medio suspensionante líquido,
se elimina dióxido de carbono del medio suspensionante y
se precipitan fosfatos disueltos en el medio suspensionante y se separan del medio suspensionante.
- 10 2. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el medio suspensionante para preparar la suspensión del producto de lodo de clarificación contiene uno o varios alcoholes en una cantidad de 0,1 a 50 % en peso, preferiblemente de 1 a 10 % en peso, de manera especialmente preferible de 1 a 5 % en peso, referida a la cantidad de medio suspensionante líquido, seleccionándose preferiblemente el uno o los varios alcoholes entre metanol, etanol e isopropanol.
- 15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el medio suspensionante para preparar la suspensión del producto de lodo de clarificación contiene además uno o varios ácidos en una cantidad de 0,001 a 80 % en peso, preferiblemente de 0,01 a 30 % en peso, de manera especialmente preferible de 0,1 a 10 % en peso, referida a la cantidad de medio suspensionante líquido, seleccionándose preferiblemente el uno o los varios ácidos entre ácidos orgánicos mono y dicarboxílicos y ácidos minerales, preferiblemente HCl y H₂SO₄.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al preparar la suspensión, la suspensión contiene el producto de lodo de clarificación en una cantidad de 0,1 a 60 % en peso, referida a la cantidad de medio suspensionante líquido.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se introduce dióxido de carbono gaseoso (CO₂) como agente de extracción en la suspensión del producto de lodo de clarificación.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se introduce el dióxido de carbono como agente de extracción a una presión de 0,1 a 200 bares, preferiblemente de 1 a 100 bares, de manera especialmente preferible de 5 a 10 bares, en la suspensión acuosa del producto de lodo de clarificación.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al introducir el dióxido de carbono como agente de extracción la suspensión tiene una temperatura en el intervalo de -20 a +200 °C, preferiblemente de 0 a +100 °C, de manera especialmente preferible de 20 a +50 °C.
- 30 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la separación de sólidos no disueltos del medio suspensionante líquido se lleva a cabo por filtración, sedimentación o centrifugación.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la eliminación de dióxido de carbono del medio suspensionante se realiza mediante reducción de la presión y/o aumento de la temperatura y o precipitación, por ejemplo con Ca(OH)₂, y/o tratamiento con ultrasonido y/o tratamiento con microondas y/o medios auxiliares mecánicos para extracción de gas.
- 35 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la eliminación de dióxido de carbono del medio suspensionante y la precipitación y separación de materias de valor se realiza fraccionadamente en pasos sucesivos.
- 40 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que para precipitar fosfatos del medio suspensionante se añaden adicionalmente agentes precipitantes, preferiblemente compuestos alcalinos o alcalinotérreos, preferiblemente hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, de manera especialmente preferible hidróxido de calcio.
- 45 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que adicionalmente se obtiene calcio.