

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 488**

51 Int. Cl.:

C01B 25/234 (2006.01)
B01J 49/00 (2006.01)
C01B 25/222 (2006.01)
C02F 1/42 (2006.01)
C02F 11/00 (2006.01)
C05F 1/00 (2006.01)
C05F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2008 E 08705283 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 2137101**

54 Título: **Recuperación de fósforo**

30 Prioridad:

19.03.2007 SE 0700698

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

26.02.2016

73 Titular/es:

**EASYMINING SWEDEN AB (100.0%)
BOX 322
751 05 UPPSALA, SE**

72 Inventor/es:

COHEN, YARIV

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 561 488 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

Recuperación de fósforo.

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere en general a la recuperación de iones y, en particular, a la recuperación de fósforo mediante el uso de técnicas de intercambio iónico y precipitación.

10 ANTECEDENTES

El fósforo es un elemento importante y, de hecho, es esencial para la vida. Sin embargo, la liberación de fosfato en las aguas superficiales, y su consecuente contribución a la eutroficación, ha conducido también a aumentar los problemas con respecto a la calidad del agua. Por lo tanto, se implementaron políticas por todo el mundo, para
15 reducir los niveles de fósforos que entran en las aguas superficiales, mediante la implementación de tecnologías para eliminar el fósforo de las aguas residuales domésticas e industriales.

Las fuentes de fósforo son limitadas y durarán aproximadamente 100 años, si se explotan mediante métodos considerados actualmente como económicos. Este conocimiento inició un interés por las tecnologías que facilitan el
20 reciclaje y la reutilización beneficiosa del fósforo presente, por ejemplo, en productos de desecho en la agricultura.

La fertilización con aguas residuales se está prohibiendo gradualmente en un número creciente de países debido al contenido de metales pesados y contaminantes orgánicos en las aguas residuales. Se considera la incineración como una solución para reducir el volumen de aguas residuales desechadas.
25

La ceniza de aguas residuales incineradas contiene aproximadamente el 8-14 % en peso de P, que es similar a la concentración de P en la roca de fosfato (por ejemplo, 13 % en peso de P). La ceniza contiene comúnmente más del 90 % del P presente en las aguas residuales. La ceniza de MBM incinerada (harinas cárnicas y óseas) contiene hasta el 18 % de P. La ceniza de residuos avícolas incinerados contiene aproximadamente el 10 % de P y el
30 contenido de fósforo en la ceniza de estiércol porcino gasificado se indicó que era del 13 % de P. El fósforo presente en la ceniza es insoluble en agua debido a la unión con calcio, hierro o aluminio. Por lo tanto, el valor del fertilizante de P de ceniza es bajo. Además, los metales pesados se enriquecen con ceniza y limitan la recirculación de ceniza a la tierra de cultivo. Hoy en día, las cenizas se depositan por regla general.

35 El fósforo puede extraerse de cenizas en una fase acuosa mediante disolución con ácidos o bases.

En resumen, se forman varios efluentes que contienen fósforo en diversos procesos industriales, y mediante la disolución de cenizas y minerales. Los efluentes normalmente se diluyen y se contaminan con metales.

40 Existe la necesidad de una recuperación de fósforo de dichos efluentes. El objetivo de la recuperación de fósforo es que debe usarse para agricultura.

Se desarrollaron varias tecnologías para extraer fósforo de efluentes domésticos e industriales, y de soluciones de lixiviado de ceniza. Las tecnologías se basan principalmente en la precipitación de fósforo como diferentes
45 compuestos. Sin embargo, la mayor parte de dichos compuestos de precipitación tienen una solubilidad muy baja y su valor fertilizante es bajo.

Sin embargo, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 2.850.358, la patente de Estados Unidos 1.879.204, la patente de Estados Unidos 1.835.441, la patente Británica 410.731 o la traducción del resumen de la patente
50 Soviética 1450266, se sabe que el fosfato de tri-amonio es más o menos insoluble en amoniaco acuoso concentrado. Después, puede usarse un exceso de amoniaco para precipitar fósforo como fosfato de tri-amonio, que puede procesarse fácilmente para dar un fertilizante de alta calidad.

Sin embargo, con el fin de precipitar el fósforo eficientemente con un exceso de amoniaco, la concentración de
55 fósforo inicial debe ser típicamente elevada. Además, es necesario un gran exceso de amoniaco. Por lo tanto, la solución restante después de la precipitación de fosfato de tri-amonio contiene grandes cantidades de amoniaco que deben tratarse, por ejemplo, mediante separación de amoniaco.

Por lo tanto, no es posible recuperar el fósforo de las soluciones que contienen fosfato diluido mediante precipitación

de fosfato de tri-amonio de manera rentable.

En otro enfoque, el fósforo puede separarse de los metales usando intercambio aniónico con exclusión de cationes metálicos. La solicitud de patente PCT publicada WO 00/50343 describe un proceso para recuperar fósforo de una solución de lixiviación de ceniza usando intercambio iónico.

El enfoque presentado en la divulgación WO 00/50343 tiene varios inconvenientes graves. La eficiencia total es limitada, el control del proceso es complejo, y la solución de regeneración usada (ácido clorhídrico) no proporciona valor añadido alguno al producto de fósforo final.

La principal limitación de usar tecnología de intercambio iónico, como se propone en el documento WO 00/50343, es que la solución recuperada durante la regeneración aún tiene una concentración relativamente baja muy por debajo del producto de solubilidad. Las soluciones de regeneración concentradas ocupan únicamente un pequeño volumen del lecho de intercambio iónico y, por lo tanto, se diluyen con la solución presente en el lecho de intercambio iónico. Desplazar la solución de regeneración fuera del lecho de intercambio iónico requiere otra solución que, por lo tanto, diluye el eluato de nuevo. Por lo tanto, a pesar de una concentración inicial elevada de la solución de regeneración, la concentración de eluato máxima conseguida a menudo es demasiado baja para tener valor comercial.

El documento GB 322 700 A divulga un proceso para la producción de fosfato de triamonio por reacción de amoniaco y una solución de ácido fosfórico. La patente de Estados Unidos 3.579.322 describe el uso de intercambio iónico continuo (CIX) para la recuperación de fosfato a partir de efluentes residuales formados durante el procesamiento industrial de roca de fosfato. El CIX puede conseguir una concentración de eluato mayor que la posible con intercambio iónico de lecho fijo. Sin embargo, el CIX es un proceso complejo, en el que el movimiento de la resina da como resultado la abrasión de la resina, lo que reduce la vida útil de la resina. Además, la concentración de fósforo máxima posible con esta tecnología es limitada.

El documento GB 2 060 429 A divulga un método de regeneración de resinas de intercambio iónico de base débil por tratamiento con amoniaco acuoso.

RESUMEN

Un objetivo general de la presente invención es proporcionar métodos y dispositivos eficientes en cuanto a recursos para la recuperación de fósforo. Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un método para recuperar fósforo sin contaminación con metales. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar iones de fósforo recuperados de una forma que puedan utilizarse fácilmente con fines de fertilización.

Los objetivos anteriores se consiguen mediante métodos y dispositivos de acuerdo con las reivindicaciones de patente adjuntas. En palabras generales, los iones de fósforo se extraen de soluciones adsorbiendo iones de fósforo en un material trampa que tiene afinidad para iones fosfato y liberando los iones de fósforo en un eluato durante la regeneración del material trampa. La regeneración se realiza mediante amoniaco. Los aniones fosfato se precipitan en forma de fosfato de tri-amonio tras la introducción de cantidades en exceso de amoniaco. El amoniaco restante en la solución después de la precipitación de fosfato de tri-amonio se reutiliza para regenerar el material trampa.

La invención proporciona la extracción de fósforo de corrientes de proceso en forma de productos de alta calidad tales como fertilizantes que contienen NP de manera respetuosa con el medio ambiente y rentable. De acuerdo con la invención, el fósforo puede recuperarse en forma de un producto concentrado, soluble en agua e inorgánico de alta calidad, es decir, alta disponibilidad de fósforo para plantas/animales, menor contaminación con metales pesados y composición de nutrientes equilibrada. La invención también es aplicable para la extracción de fósforo disuelto de minerales y vertidos industriales. Otra ventaja de la presente invención es que permite reutilizar el amoniaco resultante en solución después de la precipitación de fosfato de tri-amonio sin necesidad adicional de tratamiento, tal como separación de amoniaco.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La invención, junto con objetivos y ventajas adicionales de la misma, puede entenderse mejor haciendo referencia a la siguiente descripción tomada junto con los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 es una ilustración esquemática de las partes principales de una realización de una disposición de intercambio iónico;

la figura 2 es un diagrama de flujo de las etapas principales de una realización de un proceso de intercambio iónico;
la figura 3 es una ilustración esquemática de las partes principales de otra realización de una disposición de intercambio iónico;
la figura 4 es un diagrama de flujo de las etapas principales de otra realización de un proceso de intercambio iónico;
5 la figura 5 es un diagrama de bloques esquemático de una realización de una disposición de intercambio iónico general;
la figura 6 es un diagrama de flujo de las etapas principales de una realización de un método de acuerdo con la presente invención; y
la figura 7 es una ilustración esquemática de las partes principales de una realización de una disposición de
10 precipitación usada en una realización de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Con el fin de entender apropiadamente las ventajas de la presente invención, la presente divulgación empezará con
15 una breve introducción en algunos principios de intercambio iónico.

Cierta terminología usada con frecuencia en la presente divulgación se interpretará como se indica a continuación

Retrolavado - Los flujos ascendentes de agua o solución a través de un lecho de intercambio iónico para eliminar
20 material extraño, reclasificar el lecho y reducir la compactación del lecho.

Material trampa - Material que tiene afinidad para especies de soluto, por ejemplo, material que adsorbe iones, mediante mecanismos de asociación iónica o de solvatación. El término comprende diferentes tipos de resinas de intercambio iónico, así como extractantes contenidos en los disolventes.
25

Resina de intercambio iónico - Material de intercambio iónico usado en un proceso de intercambio iónico, tradicionalmente en una columna de intercambio iónico.

Disolvente - Una fase líquida, típicamente orgánica, que disuelve preferentemente especies de soluto extraíbles de
30 una solución acuosa.

Extractante - Un componente activo, típicamente orgánico, de un disolvente que permite la extracción.

Diluyente - Un líquido, típicamente orgánico, en el que un extractante y un modificador se disuelven para formar un
35 disolvente.

Modificador - Una sustancia añadida a un disolvente para aumentar la solubilidad del extractante, sales del extractante, o especies iónicas obtenidas a partir de la extracción o la separación. También añadida para suprimir la formación de emulsión.
40

Extracción de disolvente (extracción líquido-líquido) - La separación de uno o más solutos de una mezcla por transferencia de masa entre fases inmiscibles en las que al menos una fase es típicamente un líquido orgánico.

Eluato - La solución resultante de un proceso de elución durante la regeneración, como resultado de la retirada de
45 iones de un material trampa iónico.

Agotamiento - Cuando el material trampa está cargado completamente con los iones, eliminados del líquido que se procesa, se dice que el material trampa se ha agotado.

50 *Materiales trampa parcialmente ionizados* - Materiales trampa que tienen funcionalidad de ácido débil o base débil.

Regeneración - El desplazamiento, desde el material trampa, de los iones eliminados de la solución de proceso para preparar el material trampa para un ciclo de servicio.

55 *Elución* - El proceso de eliminación de iones de un material trampa iónico mediante una solución de regeneración que forma un eluato. Comprende "separación" en el caso de disolventes cargados.

Separación - Elución de un disolvente cargado.

Solución de regeneración - La solución usada para desplazar los iones, eliminados de la solución de proceso, del material trampa.

Depuración - La eliminación selectiva de impurezas de un disolvente cargado antes de la separación.

5

Aclarado - El paso de la solución (agua) a través de un lecho de resina de intercambio iónico para purgar la solución de regeneración.

Ciclo de servicio (realización) - La etapa en la que se eliminan los iones del líquido de alimentación por intercambio iónico.

10

Solución de alimentación - El líquido que se procesa por el lecho de intercambio iónico.

Refino - Una fase acuosa de la que se ha eliminado un soluto por extracción.

15

Separación de amoniaco - La eliminación de amoniaco de una solución acuosa.

Intercambio iónico como se define en la presente invención, incluye tanto intercambio iónico sólido, así como intercambio iónico líquido clasificado como extracción de disolvente o líquido-líquido. Los principios del intercambio iónico sólido y líquido se presentan brevemente a continuación.

20

El intercambio iónico sólido es una reacción reversible en la que un ión en una solución se intercambia con un ión cargado de forma similar unido a una partícula sólida inmóvil. Los materiales de intercambio iónico sólido son minerales inorgánicos de origen natural, por ejemplo, zeolitas, o resinas orgánicas producidas sintéticamente. Hoy en día, se usan predominantemente resinas orgánicas sintéticas debido a sus características superiores, tales como elevada capacidad y elevada estabilidad química. Las resinas de intercambio iónico orgánicas sintéticas están compuestas por polielectrolitos de alto peso molecular que tienen grupos funcionales positivos o negativos que pueden intercambiar iones del medio circundante. Habitualmente se usa una red polimérica de hidrocarburo, por ejemplo, estireno-divinilbenceno, divinilbenceno acrílico, etc.

25

30

Las resinas de intercambio iónico se clasifican como intercambiadores catiónicos, que intercambian iones cargados positivamente, e intercambiadores aniónicos, que intercambian iones cargados negativamente. Tanto las resinas aniónicas como catiónicas se producen a partir de los mismos polímeros orgánicos básicos. El grupo funcional unido a estos polímeros determina el comportamiento químico de la resina. Las resinas pueden clasificarse ampliamente como intercambiadores catiónicos de ácido fuerte o débil o intercambiadores aniónicos de base fuerte o débil.

35

Los intercambiadores catiónicos de ácido fuerte y aniónicos de base fuerte están altamente ionizados. El ión intercambiable está fácilmente disponible para el intercambio en un amplio intervalo de pH, es decir, la capacidad de intercambio de las resinas de ácido y base fuerte es casi independiente del pH de la solución. Un ejemplo de grupo funcional de ácido fuerte es ácido sulfónico y una amina cuaternaria de un grupo funcional de base fuerte.

40

Por el contrario, la disociación de las resinas de ácido y base débil se ve influenciada fuertemente por el pH de la solución. Una resina de ácido débil típica tiene una capacidad limitada por debajo de un pH de 6, y las resinas de base débil tienen una capacidad limitada por encima de un pH de 8. Un ejemplo de un grupo funcional de ácido débil es ácido carboxílico y los ejemplos de grupos funcionales de base débil son las aminas primarias, secundarias y terciarias.

45

Se ilustra una disposición de intercambio iónico sólida típica 10 en la figura 1. Una columna 12 comprende la resina de intercambio iónico 14. La mayor parte de las aplicaciones industriales de intercambio iónico usan un sistema de columna de lecho fijo como recipientes para la resina de intercambio iónico 14 debido a su simplicidad y bajo coste. Sin embargo, también son posibles otros recipientes para contener la resina de intercambio iónico 14. El diseño de la columna debe contener la resina de intercambio iónico 14 y tiene típicamente las disposiciones 11 para soportar el lecho de la resina. Además, existen unas disposiciones 15 para distribuir uniformemente el flujo principal y de regeneración a través del lecho de resina y proporcionan espacio para fluidizar la resina durante el retrolavado. La mayoría de las instalaciones de intercambio iónico se basan en recipientes de acero cilíndricos pero también se usan hormigón armado, vidrio y plástico.

50

55

En la realización ilustrada, la disposición de intercambio iónico 10 comprende una entrada de alimentación 16 para la solución de alimentación 20. La entrada de alimentación 16 se controla por una disposición de válvula 18. Antes de

una operación de intercambio iónico, la solución de alimentación 20 normalmente se trata previamente por filtración en una disposición de filtro 19 para eliminar los sólidos suspendidos, así como diferentes componentes disueltos con el fin de aumentar la vida útil de la resina. Se proporciona una salida de alimentación 22 para recoger la solución 26 que se está tratando en la columna 12 para transportar al almacenamiento y/o para la gestión de la solución tratada 5 26. El flujo se controla mediante una disposición de válvula 24.

10 Durante la regeneración, la columna 12, en muchos casos, se retrolava o se drena, suministrando un líquido de lavado 40 a través de una entrada de lavado 44 controlada por una válvula 42, y se extrae el líquido de lavado 49 a través de una salida 46 controlada por una válvula 48. Después de lavarse, tiene lugar la regeneración real. Se proporciona una solución de regeneración 30 a la columna 12 a través de una entrada de regeneración 28 controlada por una disposición de válvula 32. Los iones eliminados de la solución de alimentación se desplazan hasta la solución de regeneración para formar un eluato 36. El eluato 36 se recoge a través de una salida de regeneración 34 controlada por una disposición de válvula 38, para un procesamiento adicional y/o almacenamiento.

15 Se ilustra un procedimiento típico general de intercambio iónico mediante el uso de una resina de intercambio iónico sólida por el diagrama de flujo de la figura 2. El proceso empieza en la etapa 200. La etapa 210 es una etapa de procesamiento, donde los iones en una solución de alimentación se intercambian por iones disponibles en la resina de intercambio iónico. La etapa 210 consiste en el ejemplo descrito de dos subetapas. En la etapa 212, se proporciona una solución de alimentación. Esta etapa puede implicar cualquier tratamiento previo de la solución de alimentación, por ejemplo, disolución de los iones, filtración, etc. En la etapa 214, tiene lugar la exposición real de la resina de intercambio iónico para la solución de alimentación. La solución de efluente resultante se gestiona en la etapa 220. Un ejemplo de tal gestión puede ser el almacenamiento, procesamiento adicional, distribución, etc., del efluente.

25 Después de que la solución de alimentación se haya procesado a través de la resina en la medida en que la resina se ha agotado y no puede realizar ningún intercambio iónico adicional, la resina debe regenerarse. Esto tiene lugar en la etapa de regeneración 230. En el presente ejemplo, la etapa de regeneración 230 emplea, a su vez, varias etapas parciales. En la etapa 232, la columna se retrolava con una solución para eliminar los sólidos suspendidos recogidos por el lecho durante el ciclo de servicio y para eliminar los canales que puedan haberse formado durante este ciclo. En la etapa 234, el lecho de resina se pone en contacto con la solución de regeneración, normalmente en un ácido para el intercambio catiónico y en una base para el intercambio aniónico. En la etapa 236, el lecho de resina se aclara para eliminar la solución de regeneración. El eluato resultante de la etapa de regeneración 230 se gestiona en la etapa 240. Tal gestión puede comprender el almacenamiento, procesamiento adicional, distribución, etc.

35 Después, la columna se pone en servicio de nuevo, es decir, la solución de alimentación se procesa una vez más a través de la columna. Esto se ilustra por la flecha 250. El procedimiento finaliza en la etapa 299.

40 Es evidente que pueden usarse diversas técnicas de ingeniería y equipo adecuados para realizar la operación de intercambio iónico sólido con el fin de realizar el proceso de recuperación que se ha descrito anteriormente de acuerdo con los principios de la invención. Algunos ejemplos de esquemas tecnológicos posibles de intercambio iónico sólido incluyen, pero sin limitación, lecho compacto (fijo), lecho fluidizado, lecho gastado, regeneración equicorriente, regeneración contracorriente, operación continua, tal como lecho móvil, lecho móvil simulado por tecnología multicolumna, columnas consecutivas (cascada), etc.

45 El intercambio iónico líquido implica la transferencia selectiva de soluto entre dos fases inmiscibles, típicamente, una fase acuosa y una fase orgánica que contienen un material de intercambio iónico líquido. En primer lugar, las dos fases inmiscibles se mezclan exhaustivamente para facilitar la transferencia de soluto y después se separan. De forma análoga al intercambio iónico sólido, la funcionalidad de los materiales de intercambio iónico líquido, es decir, 50 por ejemplo el material trampa de iones líquido, puede dividirse en material de ácido o base fuerte o débil. Los extractantes líquidos de base débil son normalmente aminas primarias, secundarias o terciarias. Estos extractantes tienen una baja solubilidad en agua y buena miscibilidad con disolvente de bajo coste. La velocidad de intercambio en sistemas de intercambio iónico líquido es extremadamente alta. El proceso se adecua de forma ideal a operaciones de contracorriente continua adaptables a una diversidad de técnicas y equipos de ingeniería.

55 El material trampa de fosfato puede ser de muchos tipos, tanto orgánico como no orgánico. Actualmente, se usan preferentemente materiales orgánicos para absorber el fosfato de las soluciones mediante mecanismos de asociación iónica o de solvatación. Ejemplos son alcoholes y fosfato de tri-butilo, que son material trampa de base no débil de posible uso. Ejemplos de material trampa de base débil son aminas, estireno-divinilbenceno con

funcionalidad amina, y divinilbenceno acrílico con funcionalidad amina.

Con respecto al uso de extractantes para el intercambio iónico, normalmente se seleccionan aminas orgánicas de base débil que tienen un átomo de nitrógeno unido a una molécula orgánica grande que contiene normalmente más de siete átomos de carbono alifáticos o aromáticos. Las aminas orgánicas son altamente solubles en disolventes orgánicos (diluyentes) y caso insolubles en agua. En contacto con una solución que contiene ácido, la base amina reacciona con el ácido para formar una carga positiva protonada que se asocia con el anión del ácido.

Además, las aminas orgánicas extraen más ácido que la relación estequiométrica de ácido por grupo funcional a través de la solvatación de especies de ácido neutras. La alta concentración de aminas en diluyentes inertes puede polimerizar para formar una tercera fase separada y no deseada. Sin embargo, la formación puede evitarse añadiendo al diluyente un modificador, normalmente otra base de Lewis fuerte (por ejemplo, octanol, iso-dodecanol, fosfato de tri butilo, etc.).

Por lo tanto, el uso de extractantes de amina para la extracción de ácido es más eficiente que la extracción de disolvente convencional, que se basa en la solvatación del ácido únicamente. Los coeficientes de distribución implicados en el intercambio iónico líquido son mayores que los encontrados en una extracción de disolvente convencional, lo que significa que el número de fases necesarias para conseguir el mismo grado de extracción normalmente es menor. Además, la carga de ácido de los extractantes de amina en diluyentes inertes (con el modificador adecuado) normalmente es mayor que la de otros extractantes de ácidos puros, tal como fosfato de tri butilo. Por lo tanto, los extractantes de amina son adecuados para la extracción de fosfato de corrientes de ácido fosfórico altamente concentradas, así como altamente diluidas. Además, los extractantes de amina son selectivos para los aniones y no se unen a metales cargados positivamente, lo que significa que los contaminantes metálicos se separan del ácido extraído permaneciendo en la solución acuosa.

Con el fin de recuperar iones fosfato, puede utilizarse un proceso de extracción líquido/líquido, donde una solución acuosa de alimentación que contiene iones fosfato se expone a una fase orgánica. Los iones fosfato se extraen así en la fase orgánica.

Se sabe, como se analiza también a continuación, que el intercambio iónico líquido de base débil es particularmente ventajoso, permitiendo la retirada de aniones fosfato de la solución acuosa diluida mediante asociación iónica. Posteriormente, los aniones fosfato se separan con una solución que contiene amoniaco por lo que el fosfato se transfiere de la fase orgánica a la fase acuosa a través de una reacción que incluye neutralización de carga.

Usando los principios que se han descrito anteriormente, puede obtenerse una solución acuosa con altas concentraciones de fosfato de amonio.

Se ilustra una disposición de intercambio iónico líquido típica en la figura 3. Las partes que son similares en funcionalidad en comparación con la figura 1 no se describen de nuevo necesariamente. Una unidad de extracción comprende un volumen de mezcla, donde se mezclan una solución de alimentación y un material trampa de ión líquido. Las fases inmiscibles entre sí se introducen en diferentes partes de la unidad de extracción. En la presente realización, el material trampa regenerado se introduce en la parte inferior y la solución de alimentación se introduce en la parte superior. Las fases se mezclan vigorosamente y los iones, iones fosfato en esta aplicación particular, se unen al material trampa. Se proporciona una salida de alimentación para recoger la solución que se trata en la unidad de extracción para transportar al almacenamiento y/o la gestión de la solución tratada. El material trampa completa o parcialmente agotado se extrae de la parte superior de la unidad de extracción para una regeneración adicional.

La regeneración, también representada como separación en el caso de los materiales trampa líquidos, tiene lugar en una unidad de separación. También aquí, dos fases inmiscibles, en este caso el material trampa al menos parcialmente agotado y una solución de regeneración, se mezclan en un volumen de mezcla. Los iones, eliminados originalmente de la solución de alimentación, se desplazan ahora hasta la solución de regeneración para formar un eluato. El eluato se recoge a través de una salida de regeneración controlada por una disposición de válvula, para un procesamiento adicional y/o almacenamiento. El material trampa regenerado se extrae de la parte superior de la unidad de separación para su uso adicional en el procedimiento de extracción.

Un procedimiento de intercambio iónico típico general mediante el uso de un material trampa líquido se ilustra por el diagrama de flujo de la figura 4. Las etapas de proceso que son comunes al proceso ilustrado en la figura 2 no se describen de nuevo. La etapa de procesamiento consiste en este ejemplo descrito de tres subetapas. La etapa

212 es similar a la encontrada en la figura 2. En la etapa 215, tiene lugar la exposición real del material trampa a la solución de alimentación, y en la etapa 217, el material trampa y el efluente se separan.

En la etapa de regeneración 230, en la etapa parcial 233, se proporciona el material trampa, parcial o completamente agotado, en la unidad de separación, y la etapa 234 tiene lugar. Después de la regeneración, el eluato y el material trampa regenerado se separan en la etapa 237.

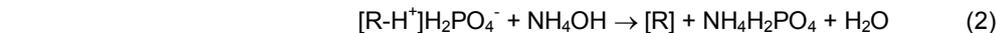
Con el fin de recuperar iones fosfato, puede utilizarse un proceso de intercambio iónico, sólido o líquido, donde una solución de alimentación que contiene iones fosfato se expone a un material trampa de intercambio iónico. Los iones fosfato se absorben así en el material trampa de intercambio iónico. Cuando el material trampa se agota, es decir, se carga completamente con los iones fosfato, el material trampa de intercambio iónico se trata mediante una solución de regeneración. Los iones fosfato se eluyen así en un eluato y el eluato se gestiona.

Se sabe que un proceso de intercambio iónico de base débil presenta ventajas particulares. Un principio subyacente a las ventajas anteriores es eliminar el fosfato y los aniones adjuntos de las soluciones de alimentación usando un material trampa de intercambio aniónico de base débil. El material trampa de intercambio iónico es un material trampa de intercambio iónico parcialmente ionizado, lo que significa que el proceso de intercambio iónico en el material trampa se basa en una reacción de neutralización de carga.



Contrarias a las reacciones de intercambio iónico ($[R^+]A^- + B^- \leftrightarrow [R^+]B^- + A^-$), estas reacciones no se controlan por un equilibrio y la sorción continúa básicamente hasta la finalización.

Posteriormente, el material trampa se regenera con una solución de regeneración que comprende amoníaco, formando de este modo un eluato que contiene fosfato. La solución de regeneración tiene un pH básico para conducir la reacción de neutralización de carga como se indica a continuación:



Además, esta reacción no se controla por equilibrio y continúa básicamente hasta la finalización.

Estas medidas proporcionan un eluato que tiene un alto potencial para su uso junto con procedimientos de concentración iónica. Además, el eluato puede usarse como fertilizante. El eluato ya tiene una composición nutriente para las plantas inherentemente atractiva con bajo contenido en metales pesados. Además, el amoníaco es un producto químico económico, y finalmente se convierte directamente en una parte de un producto fertilizante aumentando así el valor del producto fertilizante.

La presente invención prefiere el uso de material trampa de base débil donde los iones intercambiados en el eluato no se adsorben de nuevo en el material trampa. Las resinas de base fuerte de la técnica anterior reducen típicamente la capacidad de regeneración, ya que el procedimiento de regeneración se basa en el equilibrio del intercambio iónico, que puede no ajustarse fácilmente añadiendo aditivos a la solución de regeneración.

La regeneración de los materiales trampa de base débil se realiza por una reacción de neutralización de carga y no una reacción de intercambio iónico. La capacidad del material trampa depende del pH. El pH puede ajustarse químicamente de forma fácil de manera que el material trampa pueda perder su carga y, por lo tanto, liberar los iones adsorbidos. De esta manera, la readsorción electrostática de iones en el material trampa es muy limitada.

Además, esto también proporciona la posibilidad de reutilizar un eluato recuperado anteriormente en un ciclo de regeneración adicional de manera eficiente. Sin embargo, se requiere que el pH del eluato recuperado anteriormente se ajuste.

A continuación, se describe en detalle una realización de un proceso de intercambio iónico para recuperar fósforo de ceniza de aguas residuales incineradas. Sin embargo, la presente invención no se limita a la recuperación de fosfato de las aguas residuales incineradas, sino que es aplicable a muchos sistemas diferentes que proporcionan iones fosfato. Puede usarse un proceso similar con menos modificaciones, por ejemplo, para extraer fósforo de minerales, residuos de minas ricos en P, otras cenizas, tales como subproductos animales incinerados, corrientes ricas en P en trabajos de depuración de aguas residuales, efluentes industriales, etc.

Se prepara una solución disolviendo ceniza de aguas residuales incineradas en ácido en una disposición de disolvente. El ácido preferido es ácido sulfúrico debido a su bajo coste y a que se suministra de forma concentrada. Se descubrió que una concentración óptima de ácido sulfúrico durante la disolución de ceniza era de aproximadamente 52 g de H₂SO₄ litro⁻¹. Concentraciones mayores dan como resultado una eficiencia reducida de la disolución de fósforo debido principalmente a la disolución de óxidos metálicos adicionales y la formación de yeso en torno a los agregados de ceniza, y una menor concentración da como resultado una reducción de la eficiencia de la disolución de fósforo. La forma preferida de disolver ceniza en ácido es mezclar en primer lugar la ceniza con agua para obtener una relación sólido/líquido de aproximadamente 1:6 y después mantener un pH bajo (pH ≤2) añadiendo continuamente ácido sulfúrico concentrado de manera controlada. El tiempo de reacción en las presentes realizaciones para la disolución de fosfato fue entre 30-120 min, a temperatura ambiente. El nivel de pH requerido durante la disolución es una función de la composición de la ceniza y es específico para cada ceniza. Se obtuvieron una concentración aniónica de fosfato de aproximadamente 0,75 equiv. litro⁻¹ y una concentración aniónica de sulfato de aproximadamente 0,45 equiv. litro⁻¹. Entre los cationes, predominaron el aluminio y H⁺, con menores contribuciones de Na²⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺ y Fe³⁺. La parte insoluble de la ceniza, principalmente silicatos, óxidos metálicos no disueltos y yeso, se eliminó por sedimentación, filtración o centrifugación.

En realizaciones alternativas, el lixiviado se prepara disolviendo otros materiales que comprenden fósforo. Los ejemplos no exclusivos de dichos materiales son, además de la ceniza que se ha descrito anteriormente de aguas residuales incineradas, por ejemplo, ceniza de subproductos animales incinerados, residuos de minas, aguas residuales industriales y menas.

Posteriormente, el lixiviado que contiene fósforo se trató en una configuración de intercambio iónico de lecho fijo, del cual la parte de eliminación de anión se dispone de acuerdo con la presente invención.

La solución obtenida por el proceso que se ha descrito anteriormente se pasó a través de una disposición de intercambio iónico. La solución se pasa a través de una columna que comprende resina de intercambio catiónico de ácido fuerte, por ejemplo, Dowex Marathon C de Dow u otros equivalentes, intercambiando cationes metálicos por protones. El efluente de la unidad de intercambio catiónico de ácido fuerte consiste en una mezcla de ácido fosfórico y sulfúrico. Se obtuvo una relación azufre/fósforo de aproximadamente 1 para la ceniza del incinerador de aguas residuales usadas (de Mora, Suecia). En general, la reacción azufre/fósforo debe ser preferentemente inferior a cinco, es decir, al menos un 17 % de iones fosfato. Si se obtienen relaciones superiores, el contenido de sulfato debe reducirse precipitando sulfato con calcio a un nivel de pH bajo, para impedir la precipitación de fosfato.

La resina de intercambio catiónico fuerte se regeneró con ácido clorhídrico o sulfúrico. El nivel de regeneración es aproximadamente 40 g de H₂SO₄ o HCl por litro. El eluato obtenido consiste principalmente en cationes de aluminio o hierro asociados con aniones sulfato o cloruro. Los metales pesados se separan del eluato por precipitación como sulfuros metálicos. Si el eluato consiste principalmente en sulfato de aluminio o cloruro de aluminio, entonces se añade sulfuro sódico o sulfuro ácido a un almacenamiento de eluato. Los metales pesados precipitan en forma de sulfuros, mientras que el aluminio permanece en la solución. En caso de que el eluato consista principalmente en sulfato de hierro o cloruro de hierro, los metales pesados se separan de la parte principal del hierro durante la elución y el eluato se divide en dos fracciones. Después, los metales pesados precipitan como sulfuros de una fracción de eluato. Después de la eliminación, el metal pesado precipita por filtración/centrifugación en una unidad de filtración, el eluato procesado puede usarse como un reactivo de precipitación de fósforo en trabajos alcantarillado y los metales pesados se desechan.

Toda la disposición de intercambio catiónico de ácido fuerte puede considerarse como un tratamiento previo para proporcionar una solución de alimentación que contiene fosfato a un proceso de intercambio aniónico de base débil.

El efluente de la unidad de intercambio catiónico de ácido fuerte, que consiste en una mezcla de ácido fosfórico y sulfúrico, se introduce así, de acuerdo con la presente invención, en una disposición de intercambio aniónico de base débil como solución de alimentación. La resina de intercambio aniónico de base débil en la columna está, en la presente realización, en forma de una base libres, por ejemplo, Purolite A 835, de Purolite u otros equivalentes, absorbiendo fosfato y sulfato como aniones principalmente monovalentes.

El efluente de la resina de intercambio aniónico de base débil es agua desionizada y puede gestionarse reutilizándola en el proceso.

La resina de intercambio aniónico de base débil se regenera con amoníaco, preferentemente amoníaco acuoso, formando un eluato, que consiste en una mezcla de fosfato de amonio y sulfato de amonio. La composición de tal

eluito según se obtiene para la ceniza de Mora, Suecia, es como se indica a continuación: N:P:S 15:18:16 como % de peso seco.

5 El eluito se gestiona por una disposición de gestión. Como se describe más adelante en la presente divulgación, el fósforo se precipita como fosfato de tri-amonio sólido y se extrae de la solución. Al menos una parte de la solución de eluito restante se proporciona, a través de una conexión de reciclado, como solución de regeneración para una regeneración posterior.

10 El sulfato disuelto restante, después de la separación del fosfato, puede recuperarse presurizando amoníaco en la solución. Se sabe que la solubilidad del sulfato de amonio desciende de 700 g kg^{-1} en agua a 115 g kg^{-1} en amoníaco acuoso concentrado (29 % en peso). A 50 psi, la solubilidad del amoníaco disminuye adicionalmente a 39 g kg^{-1} . Después de la separación de los cristales de sulfato de amonio, el amoníaco restante puede reutilizarse en el proceso.

15 El control de proceso, en el método de acuerdo con la invención, es sencillo, ya que el proceso es un proceso de desionización y puede controlarse midiendo la conductividad. Los cálculos de balance de masa muestran que la cantidad requerida de productos químicos por tonelada de ceniza, en el método de acuerdo con la invención, es entonces inferior a la requerida, por ejemplo, de acuerdo con el documento WO 00/50343. El coste de los productos químicos por tonelada de ceniza también es inferior. Además, en el método de acuerdo con la invención, hay un
20 retorno de coste para el amoníaco usado para generar la resina, ya que es un ingrediente fertilizante y aumenta el valor del producto fertilizante. El método de acuerdo con la invención es un proceso de desionización que forma agua desionizada como efluente. El agua también se reutiliza en el proceso.

A continuación, se describe en detalle un proceso para recuperar fósforo de minerales de apatita.

25 El concentrado de apatita obtenido por el enriquecimiento de la roca de fosfato extraída se somete a digestión con ácido sulfúrico de acuerdo con métodos conocidos. Los esquemas de proceso preferidos incluyen el proceso de recristalización de hemi-hidrato y el proceso de hemi-dihidrato.

30 En el proceso de recristalización de hemi-hidrato, o el proceso de filtración monofase de hemi-dihidrato, el primer reactor funciona en condiciones en las que el yeso precipita como hemi-hidrato. Los reactores sucesivos funcionan en condiciones que favorecen la rehidratación del yeso hemi-hidrato en yeso di-hidrato. Después de la rehidratación, o la recristalización, el yeso y el ácido se separan y el yeso se lava vigorosamente. El ácido fosfórico filtrado y el agua de lavado del yeso pueden mezclarse proporcionando una alimentación de ácido fosfórico diluido para un
35 método de intercambio iónico que se ha descrito anteriormente.

Como alternativa, el proceso de hemi-dihidrato puede aplicarse, y puede producirse directamente un ácido fosfórico concentrado, que no requiere concentración por evaporación de agua. En este proceso, la reacción tiene lugar en condiciones en las que el yeso precipita como el hemi-hidrato. El yeso hemi-hidrato yeso y el ácido del producto se
40 separan por filtración antes de la recristalización en yeso di-hidrato. Posteriormente, el yeso hemi-hidrato se recristaliza en la forma di-hidrato, se filtra y se lava vigorosamente. La solución de la filtración y el lavado del yeso di-hidrato se proporciona como una alimentación para el método de intercambio iónico que se ha descrito anteriormente.

45 Los procesos de hemi-hidrato liberan la mayor parte del fluoruro que se origina de la apatita durante la digestión y el flúor se captura usando métodos existentes.

50 El tratamiento de digestión de ácido y de yeso que se ha descrito anteriormente puede considerarse como un tratamiento previo que proporciona una alimentación de ácido fosfórico diluido, por ejemplo, para un proceso de extracción líquido/líquido.

55 Si se aplica una extracción líquido/líquido usando extractantes orgánicos, pueden usarse intercambiadores iónicos de base débil, tales como aminas terciarias, por ejemplo, Alamine 336 fabricada por Henkel. Un posible diluyente es queroseno, y un posible modificador es isodecanol. Las concentraciones de extractante, diluyente y modificador se seleccionan de acuerdo con las características del ácido fosfórico de alimentación y el sistema de extracción. Para concentraciones de ácido fosfórico elevadas, hasta el 50 por ciento del volumen puede ser Alamine 336 y el 25 por ciento del volumen es isodecanol.

Con respecto al ácido fosfórico diluido, el ácido se suministra a un proceso de extracción líquido/líquido

caracterizado por la fase orgánica que se ha descrito anteriormente. Tras mezclar el ácido fosfórico acuoso con la fase orgánica, el ácido fosfórico se transfiere de la fase acuosa a la orgánica.

La retirada del ácido fosfórico de la fase acuosa a través del intercambio iónico de base débil aumenta el pH y da como resultado la precipitación de impurezas metálicas.

Posteriormente, las fases acuosa y orgánica se separan.

El refinado, que se agota en el fosfato, se trata adicionalmente para eliminar precipitados metálicos. Después, puede usarse para la disolución de apatita o el lavado de yeso.

La fase orgánica que se carga con el fósforo se depura opcionalmente para eliminar las impurezas extraídas conjuntamente y posteriormente, se separa con una solución que contiene amoníaco.

La solución de separación usada para eliminar el fosfato de la fase orgánica es preferentemente amoníaco acuoso que tiene una concentración de entre el 5 y el 25 por ciento en peso de amoníaco. La solución se hace preferentemente disolviendo amoníaco gaseoso en agua.

Cuando la fase orgánica cargada con P se mezcla con la solución de separación, el fosfato se elimina del extractante y se forma principalmente fosfato monoamónico. La neutralización entre el amoníaco y el ácido es una reacción exotérmica que da como resultado la producción de calor. Sin embargo, el uso de amoníaco acuoso diluido permite la transferencia de fosfato de la fase orgánica a la fase acuosa a temperaturas por debajo del punto de ebullición del disolvente. En general, el pH de la fase acuosa resultante que contiene principalmente fosfato de monoamonio debe controlarse para que esté por debajo de 7. La relación molar N/P, la relación en volumen orgánico/acuoso, la concentración de amoníaco, la temperatura, etc., pueden controlarse y optimizarse para obtener una solución acuosa concentrada de fósforo sin formación de precipitados, que permita una operación fácil y continua del procedimiento de separación.

Durante la separación, se forman dos fases: una fase orgánica agotada en fósforo y una fase acuosa que contiene fosfato. Las dos fases se separan.

La fase orgánica separada se recicle continuamente para extraer ácido fosfórico de una solución de alimentación.

La fase acuosa que contiene fosfato de amonio se procesa adicionalmente. Durante el siguiente procesamiento, a la solución acuosa se le añade amoníaco, preferentemente en forma gaseosa o acuosa, por lo que se forma principalmente fosfato de tri-amonio. Dado que la solubilidad del fosfato de tri-amonio disminuye rápidamente en un exceso de amoníaco, se precipitan cristales de fosfato de tri-amonio. La precipitación de fosfato de tri-amonio es selectiva y se forman sales fosfato puras. El precipitado se separa de la solución por medio de filtración, sedimentación, centrifugación, etc.

La solución acuosa restante después de la eliminación de fosfato de tri-amonio tiene un alto contenido de amoníaco. Si es necesario, la solución se trata para la eliminación de impurezas. Después, la solución tratada se recicla para separar más fosfato de la fase orgánica cargada.

El precipitado de fosfato de tri-amonio puede convertirse fácilmente en un producto de alta calidad con un mínimo de procesamiento. El compuesto puede estabilizarse mediante secado, estabilizarse mediante la adición de un ácido, o descomponerse en una solución caliente, y el amoníaco liberado puede reutilizarse. Así, se producen fosfato de di-amonio puro estable y/o fosfato de monoamonio.

A partir de los dos ejemplos anteriores, es evidente que puede usarse tanto intercambio iónico sólido como líquido de acuerdo con los principios de la invención para varias aplicaciones. La presente invención no se limita a los ejemplos descritos en esta divulgación, sino que puede aplicarse a muchos sistemas diferentes que contienen iones fosfato. Pueden usarse procesos similares con menos modificaciones, por ejemplo, para extraer fósforo de minerales, residuos de minas que contienen P, menas de hierro, cenizas de subproductos animales incinerados, corrientes que contienen P en trabajos de depuración de aguas residuales, efluentes industriales, etc.

Se muestra una ilustración general en la figura 5. Se proporciona una materia prima 52 en una unidad de digestión 60. Se proporciona un líquido de disolución, por ejemplo, un ácido 58, para proporcionar una solución de alimentación 20 a la disposición de intercambio iónico 10. Esta disposición puede aprovechar el intercambio iónico

sólido o líquido. La disposición de intercambio iónico 10 devuelve efluentes 26, que típicamente se gestionan en un gestor de efluentes 56, y las partes 54 del efluente, por ejemplo, el contenido de agua, pueden reutilizarse de nuevo en el proceso de digestión. La disposición de intercambio iónico 10 devuelve un eluato 36 que se gestiona en una disposición de gestión 69. Como se describe a continuación adicionalmente, se proporcionan cristales de fosfato de tri-amonio a través de un medio de salida 91, mientras que al menos una parte del eluato restante 89 se recicla y se usa como solución de regeneración 30, junto con la solución de regeneración fresca adicional 31.

Una limitación importante del uso de la tecnología de intercambio iónico de fósforo de la técnica anterior basada en el intercambio iónico es que la solución recuperada durante la regeneración aún tiene una concentración relativamente baja muy por debajo del producto de solubilidad. Están disponibles en la técnica anterior muchos enfoques para aumentar la concentración de los eluatos de intercambio iónico generales. Los eluatos de los materiales trampa de intercambio aniónico de base débil pueden concentrarse preferentemente. Tal concentración iónica puede realizarse mediante cualquier tecnología de la técnica anterior compatible con resinas de intercambio aniónico de base débil.

Usando los principios que se han descrito anteriormente, puede proporcionarse una solución de alta concentración de ión de fósforo. En la presente invención, el eluato del proceso de intercambio iónico se procesa adicionalmente. En este procesamiento, se usa amoníaco como un reactivo regulador de pH. Se añade amoníaco en exceso para eluir fracciones que consisten en una solución que contiene fosfato de amonio.

Se sabe que la solubilidad del fosfato de amonio disminuye con el aumento de la concentración del amoníaco. La solubilidad disminuye de $4,35 \text{ mol l}^{-1}$ como fosfato ácido diamonio a $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ como fosfato de tri-amonio en un aumento de la concentración de amoníaco a $4,5 \text{ mol l}^{-1}$ ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$). La solubilidad del fosfato de tri-amonio disminuye adicionalmente a $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ a una concentración de amoníaco acuoso de $10,5 \text{ mol N l}^{-1}$ ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$). El descenso de la solubilidad del fosfato de tri-amonio permite precipitar fósforo a una eficiencia de hasta el 99 %.

Por lo tanto, la solubilidad del fosfato de tri-amonio disminuye rápidamente en un exceso de amoníaco y se forman cristales de fosfato de tri-amonio. El precipitado puede separarse fácilmente de la fase líquida. El fosfato de tri-amonio puede convertirse fácilmente en un fertilizante de alta calidad con un mínimo de procesamiento. El fosfato de tri-amonio puede estabilizarse mediante la adición de un ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico, convirtiendo fosfato de tri-amonio en fosfato ácido de di-amonio y sulfato de amonio. Como alternativa, el fosfato de tri-amonio puede estabilizarse mediante secado y el amoníaco liberado puede reutilizarse.

La precipitación de fósforo como fosfato de tri-amonio es particularmente útil en combinación con el intercambio iónico que se ha descrito anteriormente para extraer fósforo de corrientes de proceso. El fósforo se elimina de la solución de proceso usando un material trampa de intercambio iónico de base débil seguido de la recuperación de fósforo como una solución concentrada de fosfato de amonio durante la regeneración con amoníaco. Después, el fosfato de tri-amonio se precipita del eluato mediante la adición adicional de amoníaco.

De acuerdo con la presente invención, el amoníaco restante en la solución después de la precipitación se reutiliza para regenerar el material trampa. La aplicación de precipitación de fosfato de tri-amonio en un exceso de amoníaco con respecto a un eluato del proceso de intercambio iónico que se ha descrito anteriormente da una ventaja sinérgica muy distinta. La propiedad inherente del proceso de precipitación de producir aguas madre que contienen amonio se convierte en una ventaja reciclando el amoníaco de nuevo en el proceso de regeneración del material trampa.

Como conclusión, un aumento de la concentración de amoníaco causa una drástica reducción de la solubilidad del fosfato de tri-amonio, por lo que el fosfato de tri-amonio puede precipitarse y la solución restante puede reutilizarse como solución de regeneración. En la figura 6, se ilustran etapas principales de una realización de un método de acuerdo con este aspecto de la presente invención. El método para la recuperación de intercambio iónico de fósforo comienza en la etapa 201. La etapa 210 es, adicionalmente como se ha descrito anteriormente, una etapa de procesamiento, donde los iones en una solución de alimentación se intercambian por iones disponibles en el material trampa. En la etapa 230, el material trampa se regenera mediante una solución de regeneración que tiene un pH básico. Por lo tanto, los iones fosfato se eluyen en un eluato mediante una reacción de neutralización de carga. En la etapa 260, se añade amoníaco al eluato, que comprende los iones de fósforo, para exceder una concentración de solubilidad de fosfato de tri-amonio. En la etapa 262, los cristales de fosfato de tri-amonio precipitan, y en la etapa 264, el fosfato de tri-amonio precipitado se extrae de la solución. Finalmente, en la etapa 266, al menos una parte de solución de eluato restante se recicla después de la precipitación como la solución de regeneración para una etapa

de regeneración posterior. El procedimiento finaliza en la etapa 298.

A partir de la divulgación anterior, se entiende que una realización preferida se basa en la cooperación extraordinaria de los diferentes aspectos parciales de la presente invención. La extracción de fósforo por medio de una resina de intercambio iónico de base débil, regenerada por soluciones que comprenden amoniaco, puede mejorarse adicionalmente de forma fácil aplicando procedimientos de concentración. Además, dado que el amoniaco ya se usa en el procedimiento de intercambio iónico, la precipitación del fosfato como fosfato de tri-amoniaco se vuelve muy apropiada en realidad, ya que el producto final es un fertilizante valioso y la solución restante puede introducirse de nuevo en el procedimiento de intercambio iónico o el proceso de precipitación de nuevo. Por lo tanto, el concepto total producirá un producto final valioso con muy baja necesidad de gestionar los productos restantes. Tal concepto total logra entonces importantes efectos sinérgicos.

En la figura 7, se ilustra una disposición 92 para la precipitación de iones fosfato en forma de sustancias que contienen fosfato de un eluato 36. La disposición 92 también se dispone para extraer las sustancias precipitadas. Esta disposición 92 aprovecha la totalidad o parte del medio de gestión 69 de la figura 5, como se indica por el cuadro discontinuo 69. La disposición 92 comprende medios de entrada 93 para precipitar el eluato 36 que contienen iones fosfato. El medio de entrada 93 se conecta a un depósito 94, donde se recoge el eluato. Un suministro de amoniaco 95 se conecta al depósito 94 mediante una disposición de válvula 96. El suministro de amoniaco 95 y la disposición de válvula 96 constituyen así un medio para añadir iones amoniaco a la solución en el depósito 94. La cantidad de amoniaco añadido excede una concentración de solubilidad de fosfato de tri-amoniaco, por lo que se forman cristales de fosfato de tri-amoniaco en la solución. La solución fluye a través de un filtro 97 eliminando los cristales de fosfato de tri-amoniaco de la solución y proporciona fosfato de tri-amoniaco sólido a través de un medio de salida 91. Además, son posibles otros diseños de agregadores dispuestos para añadir iones amoniaco y material trampaes dispuestos para eliminar los cristales de fosfato de tri-amoniaco de la solución. Una disposición de material trampa alternativa es usar una cámara de sedimento donde el fosfato de tri-amoniaco se deja sedimentar, únicamente por gravedad o se mejora por fuerzas centrífugas. La solución de amoniaco restante se almacena en un almacenamiento de amoniaco 98 para su uso adicional de acuerdo con las ideas que se han presentado anteriormente. Para este fin, al menos una parte de la solución de eluato restante 88 se proporciona en forma de solución de regeneración a través de una disposición de reciclaje 89 que comprende una conexión de reciclaje de solución.

Las realizaciones que se han descrito anteriormente se entenderán como algunos ejemplos ilustrativos de la presente invención. Se entenderá por los expertos en la técnica que pueden hacerse diversas modificaciones, combinaciones y cambios a las realizaciones sin apartarse del alcance de la presente invención. En particular, diferentes soluciones parciales en las diferentes realizaciones pueden combinarse en otras configuraciones, cuando sea técnicamente posible. Sin embargo, el alcance de la presente invención se define por las reivindicaciones adjuntas.

REFERENCIAS

- 40 Documento US 2.850.358
- Documento US 1.879.204
- Documento US 1.835.441
- Documento GB 410.731
- 45 Traducción del resumen de la patente Soviética 1450266
- Documento WO 00/50343
- Documento US 3.579.322
- Documento GB 2.060.430
- Documento EP 0 399 803
- 50 Documento GB 1.101.863
- Documento DE 1 442 500

REIVINDICACIONES

1. Método para la recuperación de fósforo, que comprende las etapas de:
- 5 proporcionar (212) una solución de alimentación (20) que contiene iones fosfato;
- exponer (214; 215) un material trampa que tiene afinidad por iones fosfato con dicha solución de alimentación (21), por lo que dichos iones fosfato se absorben en dicho material trampa; y
- 10 regenerar (230) dicho material trampa exponiendo dicho material trampa a una solución de regeneración (30), teniendo dicha solución de regeneración (30) un pH básico, por lo que dichos iones fosfato se eluyen en un eluato (36) formado a partir de dicha solución de regeneración,
- caracterizado por** las etapas adicionales de:
- 15 añadir (260) iones amonio a dicho eluato (36) para sobrepasar una concentración de solubilidad de fosfato de tri-amonio;
- precipitar (262) los cristales de fosfato de tri-amonio de dicho eluato (36);
- 20 extraer (264) dichos cristales de fosfato de tri-amonio de dicho eluato (36); y
- reciclar (266) al menos una parte de solución de eluato restante (89) después de la precipitación como dicha solución de regeneración (30) para una etapa de regeneración posterior.
- 25
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho material trampa es un material trampa de intercambio iónico.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** dicho material trampa de intercambio iónico es un material trampa de intercambio aniónico de base débil parcialmente ionizado, por lo que dicha etapa de regeneración comprende una reacción de neutralización de carga.
- 30
4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** dicho material trampa de intercambio aniónico de base débil comprende al menos una de aminas primarias, secundarias y terciarias en forma
- 35 de una sustancia de funcionalidad de base débil.
5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado por que** dicho material trampa de intercambio iónico es una resina de intercambio iónico sólida (14).
- 40
6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado por que** dicho material trampa de intercambio iónico es un extractante de intercambio iónico líquido (29).
7. Disposición para la recuperación de fósforo, que comprende:
- 45 medios de entrada (16) para recibir una solución de alimentación que contiene iones fosfato;
- recipiente (12; 17) que contiene un material trampa (14; 29) que tiene afinidad por iones fosfato, conectado a dichos medios de entrada (16); y
- 50 disposición de regeneración (21; 28, 32, 38) dispuesta para regenerar dicho material trampa exponiendo dicho material trampa a una solución de regeneración (30), teniendo dicha solución de regeneración (30) un pH básico, y teniendo una salida (34) para un eluato de ión fosfato formado a partir de dicha solución de regeneración,
- caracterizada por**
- 55 una disposición (92) para precipitar sustancias que contienen fosfato de dicho eluato y extraer dichas sustancias precipitadas;
- dicha disposición (92) comprende medios para la adición (95, 96) de iones amonio para sobrepasar la concentración

de solubilidad de fosfato de tri-amonio, por lo que se forman cristales de fosfato de tri-amonio; y

una disposición de reciclaje que comprende una conexión de reciclaje de solución a dicha disposición de regeneración (21; 28, 32, 38) y dispuesta para reciclar la solución restante (89) después de la precipitación como solución de regeneración (30).

8. Disposición de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada por que** dicho material trampa es un material trampa de intercambio iónico.

10 9. Disposición de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada por que** dicho material trampa de intercambio iónico es un material trampa de intercambio aniónico de base débil parcialmente ionizado, por lo que dicha disposición de regeneración (21; 28, 32, 38) comprende medios para realizar una reacción de neutralización de carga.

15 10. Disposición de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizada por que** dicho material trampa de intercambio aniónico de base débil comprende al menos una de aminas primarias, secundarias y terciarias en forma de una sustancia de funcionalidad de base débil.

11. Disposición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizada por que** dicho material trampa de intercambio iónico es una resina de intercambio iónico sólida (14).

12. Disposición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizada por que** dicho material trampa de intercambio iónico es un extractante de intercambio iónico líquido (29).

25 13. Disposición de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizada por que** dicho extractante de intercambio iónico líquido comprende al menos una de aminas primarias, secundarias y terciarias.

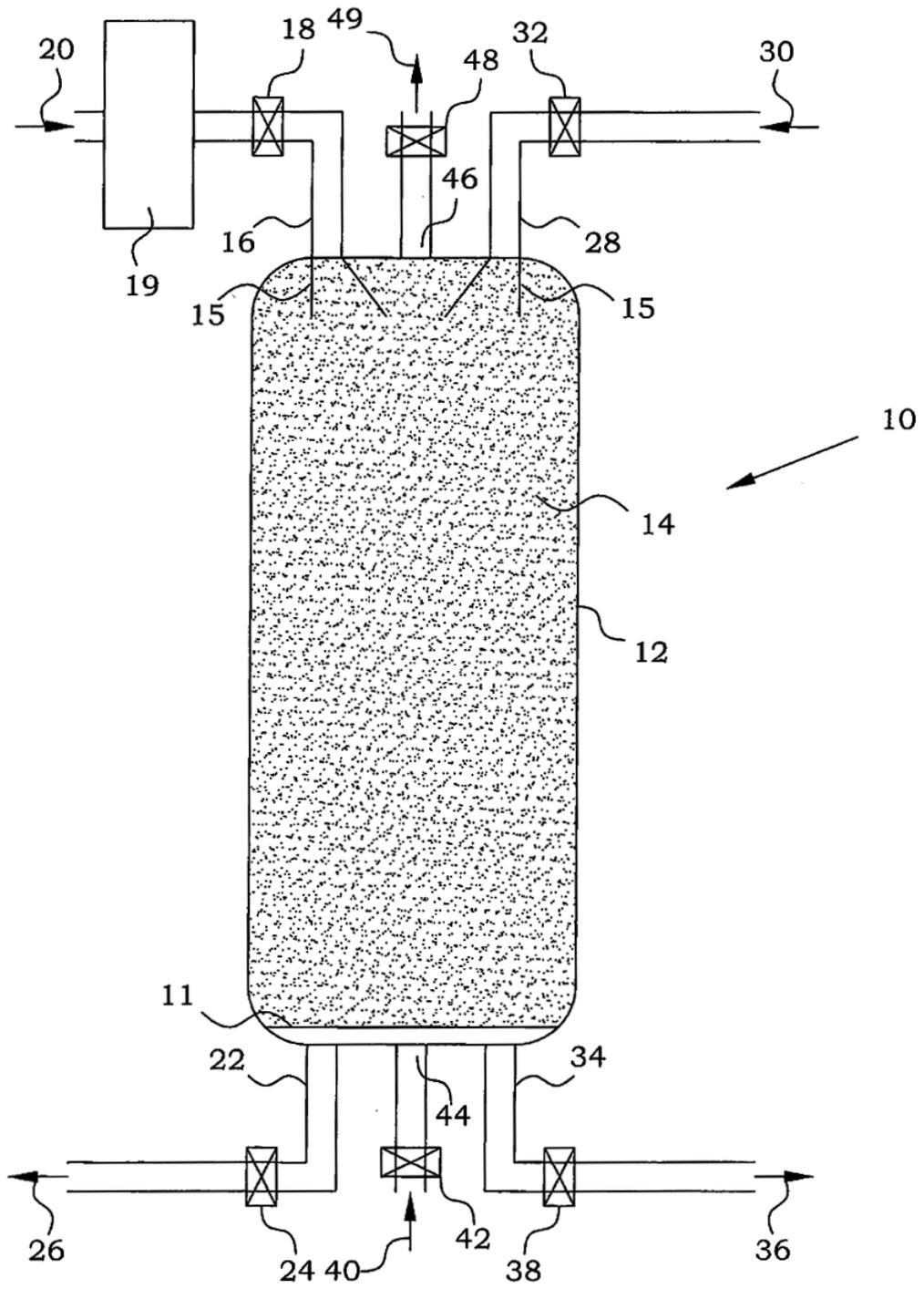


Fig.1

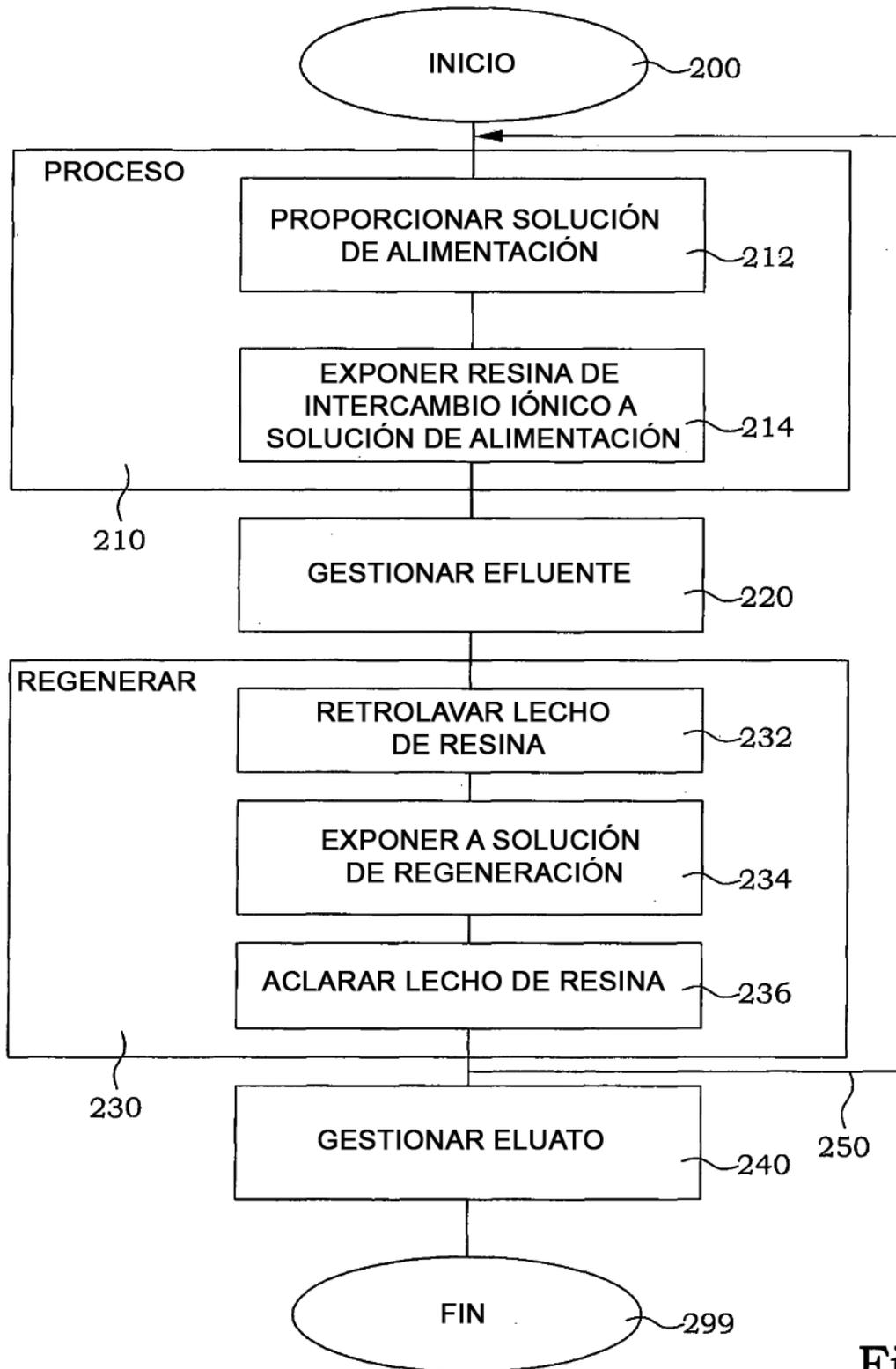


Fig.2

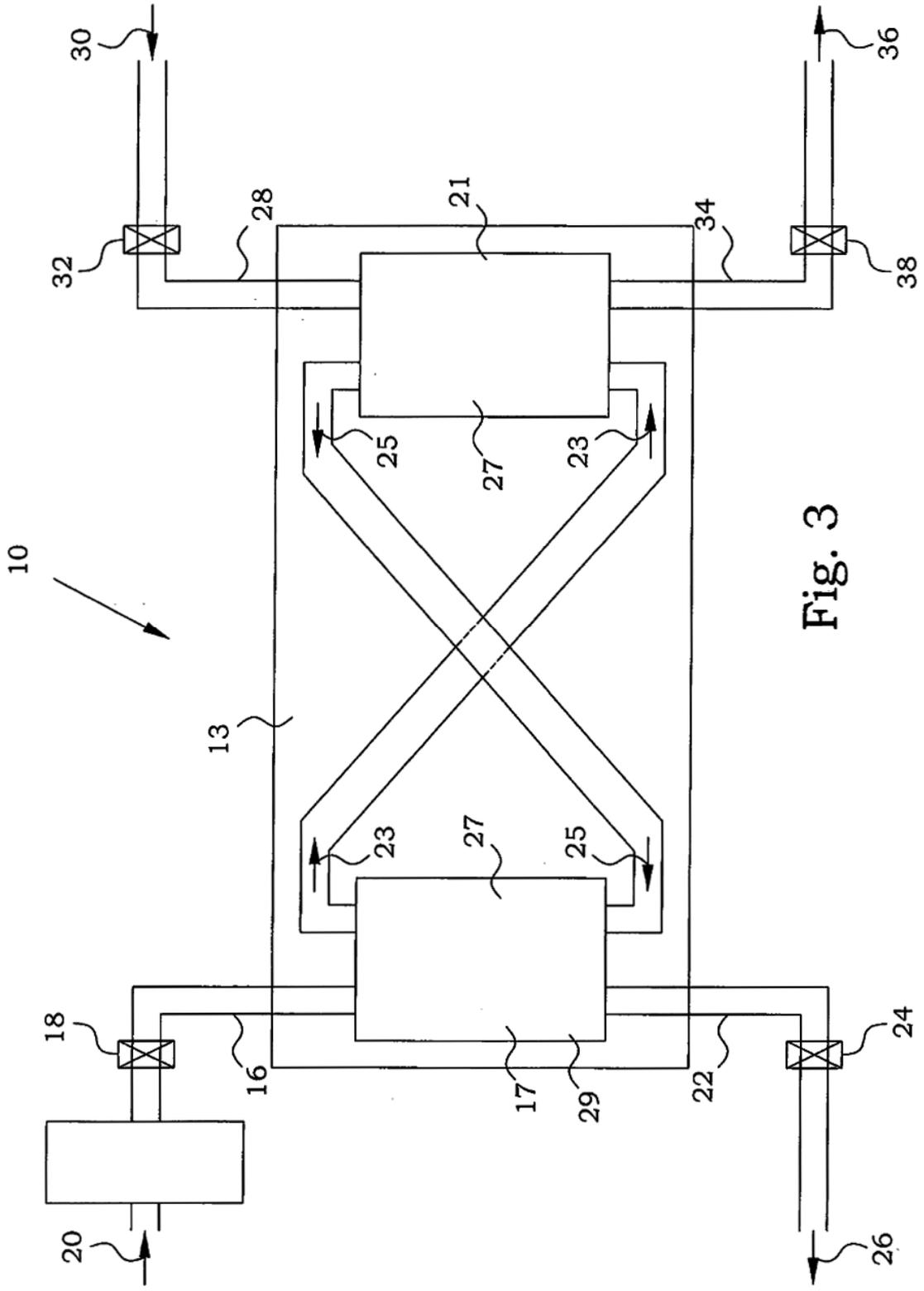


Fig. 3

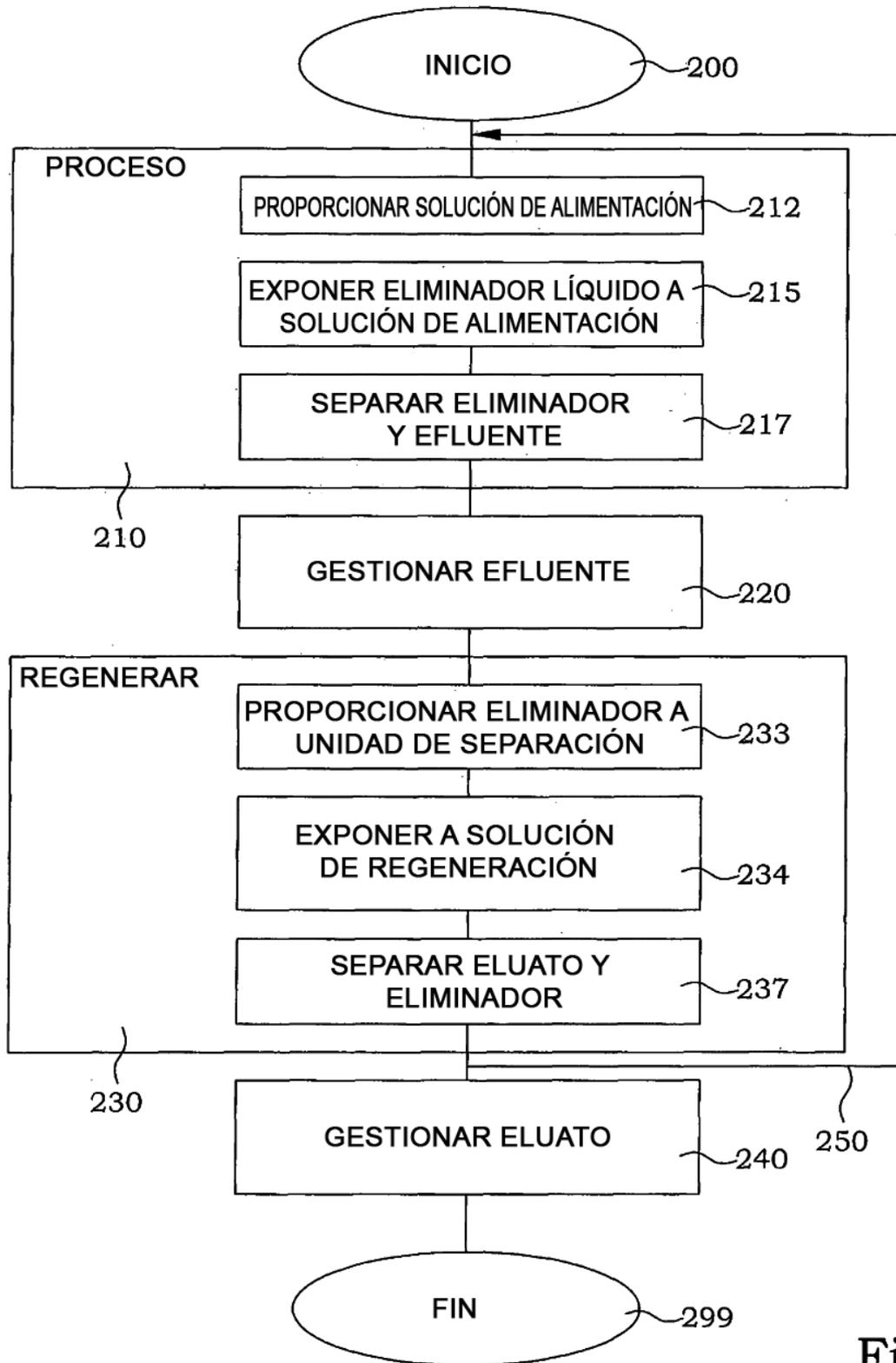


Fig.4

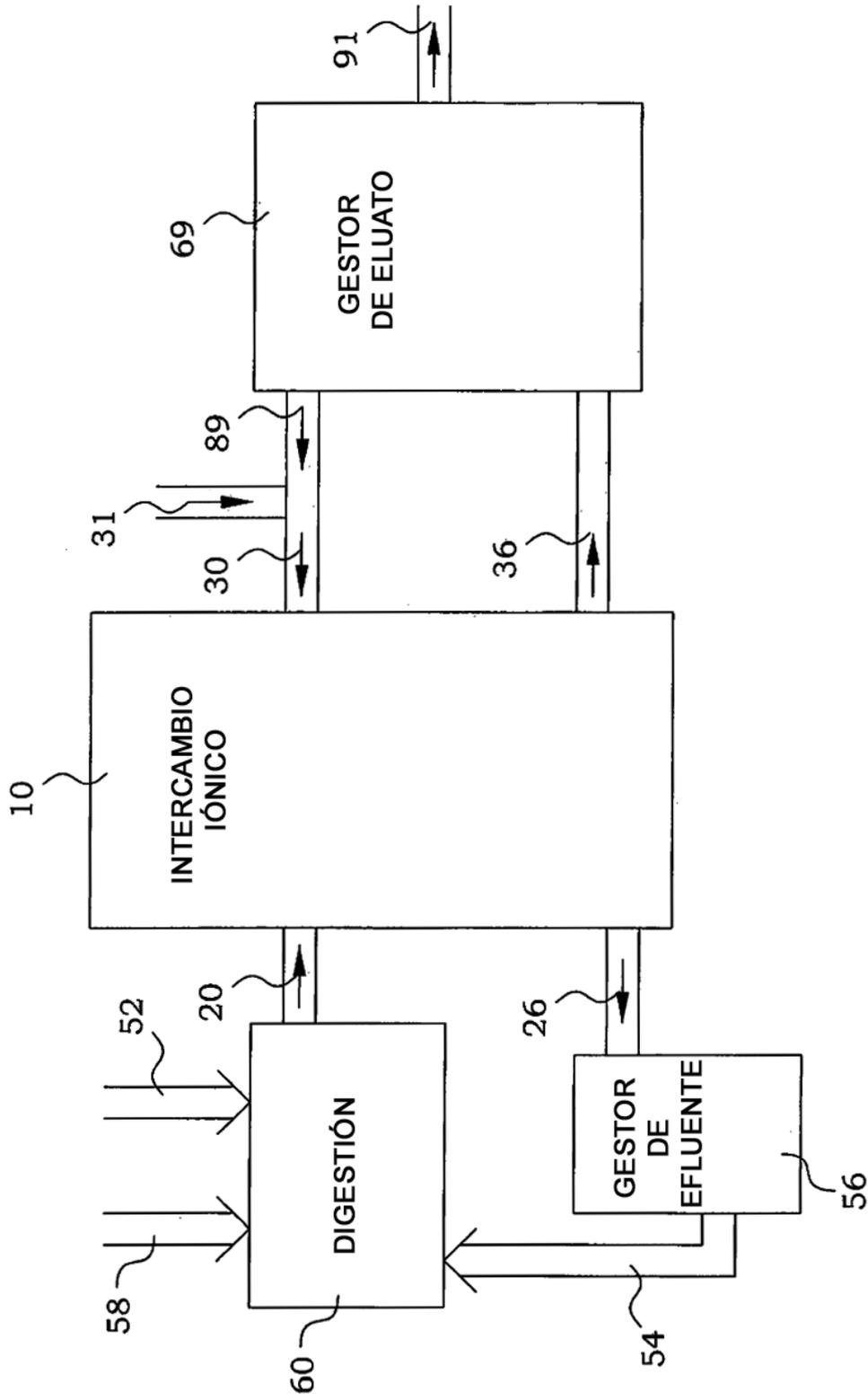


Fig. 5

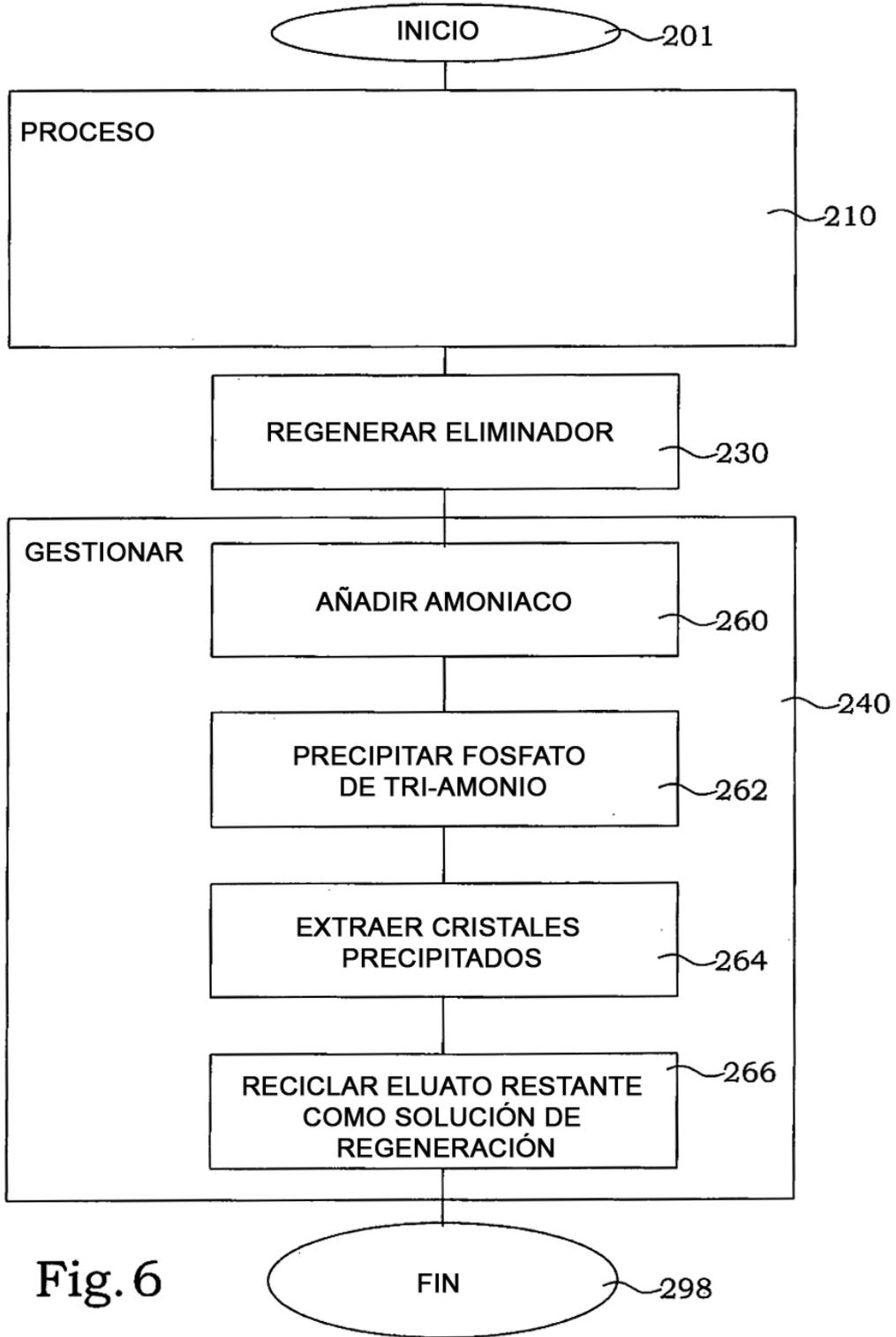


Fig. 6

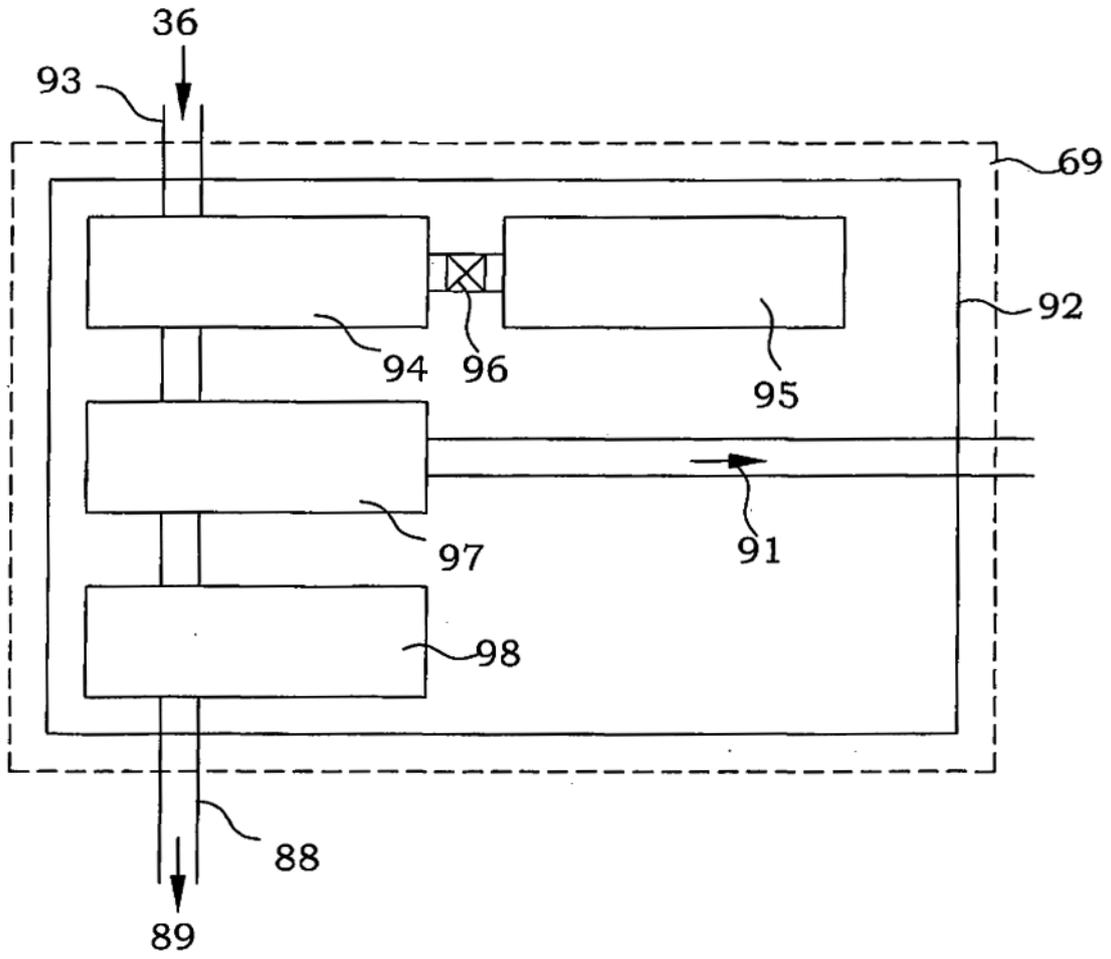


Fig. 7