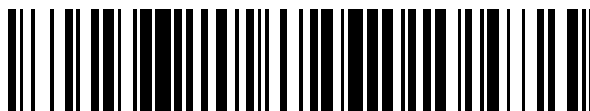


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 139**

51 Int. Cl.:

C02F 1/463 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 11/04 (2006.01)

C02F 101/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2011** **PCT/EP2011/069118**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2012** **WO12059464**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2011** **E 11779162 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017** **EP 2635533**

54 Título: **Procedimiento para la recuperación de sales de fosfato de un líquido**

30 Prioridad:

06.11.2010 DE 102010050691

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.09.2017

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**BILBAO, JENNIFER;
BRYNIOK, DIETER;
EGNER, SIEGFRIED y
FRANK, DANIEL**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 633 139 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la recuperación de sales de fosfato de un líquido

5 La invención se refiere a un procedimiento para la separación completa de fosfato de un líquido y la recuperación de sales de fosfato, en un reactor que está dotado de dos grupos de electrodos de distinta polaridad, estando constituidos los electrodos de sacrificio por un material que contiene magnesio.

10 Las sales de fosfato tal como fosfato de amonio y magnesio (abreviada a continuación como MAP) o fosfato de potasio y magnesio (abreviada a continuación como KMP) son coadyuvantes de plantas de gran valor para los que exista una alta demanda. Los elementos nitrógeno, potasio, magnesio y fosfato, a partir de los cuales están constituidos estos coadyuvantes de plantas, están contenidos normalmente en residuos orgánicos sólidos y líquidos. Mientras que potasio, magnesio y otros iones se encuentran en forma de cationes solubles en agua, están unidos el nitrógeno y fosfato en parte predominante a o en sustancia orgánica o masa celular. Con esto, una gran parte de nitrógeno y fosfato no está a disposición para la producción de coadyuvantes de plantas. Por tanto es necesario transformar nitrógeno y fosfato en su forma inorgánica, adecuada para la precipitación.

20 La precipitación espontánea de MAP o KMP está limitada por la concentración de magnesio habitualmente muy baja en el agua residual. Se sabe que la adición de hidróxido de magnesio, óxido de magnesio o sales de magnesio solubles para la precipitación de MAP. El inconveniente a este respecto es la mala solubilidad de los óxidos, así como de los hidróxidos similares a sal. Con la adición de hidróxido de magnesio u óxido de magnesio en forma sólida, sin embargo también como suspensión al agua residual, se disuelven estos compuestos sólo muy lentamente y en una baja proporción. Esto conduce a que deba agitarse o revolverse continuamente, lo que sin embargo origina un gasto múltiple en instalaciones técnicas y energía y con ello también en costes. Además, ambos compuestos debido a su mala solubilidad deben dosificarse de manera sobre-estequiométrica, dado que de lo contrario se produce una precipitación incompleta de los coadyuvantes de plantas deseados y permanecen cantidades considerables de fosfato en el agua residual. Si de antemano se transfieren sales de magnesio a una solución, se empeora mediante la dilución con agua el grado de acción del procedimiento.

30 El valor de pH óptimo para la precipitación de MAP se encuentra en 9. El agua residual tiene normalmente valores de pH entre 5 y 7. Por tanto se añade una solución alcalina para elevar el valor de pH. Con el uso de una solución alcalina soluble, como por ejemplo hidróxido de sodio, conduce esto a problemas mediante la dilución del agua residual. Con el uso de una solución alcalina poco soluble, como por ejemplo hidróxido de magnesio, ésta apenas se disuelve en agua y se producen los inconvenientes mencionados anteriormente.

35 Otra posibilidad para el ajuste de un valor de pH favorable para la precipitación se menciona en el documento DE 101 12 934 B4. La aireación mencionada en este documento de sapropel con posterior separación por destilación de CO₂ requiere sin embargo mucha energía y origina por tanto altos costes adicionales.

40 El documento WO 00200101019735 A1 describe un procedimiento para la separación de nitrógeno disuelto y fosfato de la proporción acuosa de abono líquido por medio de una precipitación electroquímica.

45 El procedimiento descrito en este documento requiere tensiones eléctricas relativamente altas y requiere con ello mucha energía y muchos costes. Es desventajoso también que el nitrógeno y el fosfato, que se encuentran unidos de manera orgánica en la proporción acuosa del abono líquido, no se separan mediante el procedimiento descrito. Como consecuencia de esto debe alimentarse esta agua residual a una purificación posterior en una depuradora.

50 Además, con este procedimiento mediante el uso de electrodos que contienen aluminio llega el veneno para plantas aluminio al producto de precipitación. Si este producto se añade al suelo, puede liberarse el aluminio y puede influir negativamente en el crecimiento de plantas.

55 Una precipitación electroquímica de MAP se conoce por el documento WO 2007/009749 A1. El procedimiento requiere sin embargo la adición de hidróxido de amonio para alcanzar un valor de pH favorable para la precipitación y no es adecuado para la precipitación de otras sales de fosfato. Además, este procedimiento trabaja exclusivamente con alimentación de corriente.

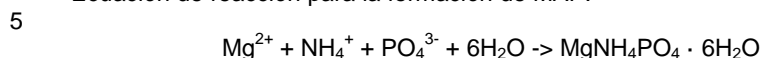
60 La invención se basa en el objetivo de facilitar un procedimiento, con cuya ayuda puedan procesarse aguas residuales que contienen fosfato y puedan alimentarse a otro uso. Además, la invención se basa en el objetivo de facilitar un procedimiento para la obtención de sales de fosfato como coadyuvantes de plantas, que supere los inconvenientes mencionados anteriormente del estado de la técnica.

El objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 1. Ciertas configuraciones ventajosas se han descrito en las reivindicaciones 2 a 6.

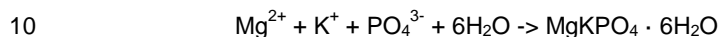
65 La invención facilita un procedimiento para la obtención de sales de fosfato como coadyuvantes de plantas a partir de aguas residuales orgánicas. A este respecto se separan completamente los fosfatos contenidos en el agua

residual y sus partes constituyentes sólidas, de modo que las aguas residuales tratadas con el procedimiento de acuerdo con la invención no requieren otro tratamiento en una depuradora.

Ecuación de reacción para la formación de MAP:



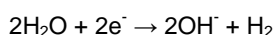
Ecuación de reacción para la formación de KMP:



Ecuación de reacción para la separación por disolución de magnesio:



Ecuación de reacción para la formación de iones hidróxido:



20 Mediante la actividad química de magnesio en agua, requiere el procedimiento de acuerdo con la invención para el funcionamiento normal sólo intensidades de corriente muy bajas inferiores a 1 A y tensiones bajas inferiores a 1 V. La alimentación de corriente impide deposiciones en el electrodo, que no son estables en el campo eléctrico. Debido al bajo uso de energía son muy bajos los costes para el funcionamiento de la instalación.

25 Este procedimiento es muy sencillo de realizar, discurre de manera muy estable y además pasa sin el uso de productos químicos peligrosos o agresivos.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención prevé que el reactor se haga funcionar de manera galvánica. Mediante el proceso de la separación por disolución del magnesio se liberan electrones de manera correspondiente a la ecuación de reacción expuesta anteriormente. Esto significa que el procedimiento no requiere corriente eléctrica, sino que incluso proporciona corriente.

35 Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que se alcanza un valor de pH necesario para hacer precipitar las sales de fosfato mediante un proceso electroquímico. El alto valor de pH necesario para hacer precipitar sales de fosfato no se alcanza mediante adición de productos químicos peligrosos o agresivos, sino que se ajusta automáticamente mediante la formación de iones hidróxido (OH^-), de manera correspondiente a la ecuación de reacción expuesta anteriormente.

40 Con ello se evita por un lado una dilución del agua residual mediante adición de soluciones. Por otro lado puede conseguirse un alto rendimiento, dado que la reacción no se limita por la mala solubilidad de la solución alcalina añadida en forma de sales. Ambos puntos conducen a un aumento ventajoso del grado de acción y de la velocidad de reacción del procedimiento de acuerdo con la invención.

45 Es especialmente útil cuando el reactor se atraviesa con flujo verticalmente de arriba abajo. Debido a ello se acelera la velocidad de sedimentación de las sales de fosfato precipitadas. Esto significa que puede construirse el reactor más pequeño con igual rendimiento.

50 A este respecto se separan del líquido los cristales en un filtro. Debido a ello, en el caso del reactor atravesado con flujo de arriba abajo, pueden extraerse del reactor las sales de fosfato precipitadas junto con el líquido. Con esto se ahorran accesorios o dispositivos adicionales para la descarga de sólido separada. Además, con la salida conjunta de sales de fosfato y agua residual purificada se genera en el conducto un flujo turbulento que impide que se vea afectado el conducto por los cristales.

55 A la inversa, es también útil cuando el reactor se atraviesa con flujo verticalmente de abajo arriba. Esta disposición de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que tiene lugar una separación automática de líquido, que fluye hacia arriba, y sales precipitadas, que bajan al fondo.

60 El procedimiento de acuerdo con la invención prevé que una salida del reactor se alimente de nuevo a una entrada del reactor. Con ello se alimentan de nuevo al reactor los cristales contenidos en la salida y el agua residual que va a purificarse aún se enriquece con cristales de inoculación. Debido a ello se acelera el crecimiento del cristal, lo que repercute positivamente en la rentabilidad del procedimiento.

65 Además se propone que al procedimiento de acuerdo con la invención esté conectado previamente un proceso de fermentación anaeróbica. En este proceso de fermentación se descomponen el nitrógeno y fósforo, que están unidos de manera orgánica, para dar iones inorgánicos, solubles en agua. A partir de estos iones, amonio (NH_4^+) y fosfato (PO_4^{3-}) pueden formarse las sales de fosfato, en particular MAP y KMP. Con esto se transforman de manera

ventajosa nitrógeno y fosfato, que están unidos en parte predominante a o en sustancia orgánica o masa celular, en una forma soluble en agua y están a disposición con ello para la producción de coadyuvantes de plantas. Además, en este proceso se produce biogás que tiene valor comercial considerable como proveedor de energía.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención trabaja aún mejor cuando un flujo parcial de la salida del reactor se alimenta al proceso de fermentación anaeróbico. Mediante una reconducción del agua residual purificada en el biorreactor se mantiene baja allí de manera ventajosa la concentración de amonio. Una concentración de amonio demasiado alta en el biorreactor impediría el proceso de fermentación.

10 Otras ventajas y configuraciones ventajosas de la invención pueden deducirse de las siguientes figuras, su descripción y las reivindicaciones. A este respecto pueden ser esenciales de la invención todas las características divulgadas en las figuras, su descripción y las reivindicaciones tanto de manera individual como también en cualquier combinación entre sí.

15 Muestran:

La figura 1 un diagrama de flujo de un procedimiento para la obtención de sales de fosfato a partir de un líquido que contiene fosfato.

20 La figura 2 una representación esquemática de una primera configuración del procedimiento de acuerdo con la invención para la obtención de sales de fosfato

La figura 3 una representación esquemática de una segunda configuración del procedimiento de acuerdo con la invención para la obtención de sales de fosfato

La figura 4 una representación esquemática de una tercera configuración del procedimiento de acuerdo con la invención para la obtención de sales de fosfato y

25 La figura 5 una representación esquemática del procedimiento de acuerdo con la invención para la obtención de sales de fosfato con proceso de fermentación conectado previamente

La figura 1 muestra una representación esquemática de un reactor 10. El reactor 10 presenta una carcasa 12. La carcasa 12 sirve para alojar un líquido 14 que contiene fosfato. En el líquido 14 se sumergen dos electrodos 16 y 18, que están conectados con una fuente de corriente continua 20.

30 El electrodo 16 es un denominado electrodo de sacrificio que está unido con el polo positivo de la fuente de corriente continua 20, mientras que el electrodo 18 es un cátodo que está unido con el polo negativo de la fuente de corriente continua 20.

35 El ánodo de sacrificio está constituido por un material que contiene magnesio, de modo que llegan iones magnesio al líquido 14, tan pronto como se genere una tensión eléctrica en los electrodos 16 y 18.

40 El procedimiento de acuerdo con la invención prevé un funcionamiento galvánico del reactor 10. A este respecto no están en contacto los dos electrodos 16, 18 con la fuente de corriente continua 20 externa. Los iones magnesio se transfieren a solución mediante el funcionamiento galvánico.

45 Las sales de fosfato formadas son poco solubles en solución acuosa y precipitan como cristales que se depositan en el fondo 22 preferentemente en forma de cono del reactor 10. Desde allí pueden extraerse en cualquier momento también durante un funcionamiento continuo del reactor 10.

50 En la figura 2 está representado el reactor 10. Lateralmente en el fondo en forma de cono 22 se encuentra una entrada 24. Una salida 26 se encuentra arriba lateralmente en la carcasa 12 del reactor 10. Un retorno 28 conecta la salida 26 con la entrada 24. Por debajo del fondo en forma de cono 22 se encuentra la salida 30.

El líquido 14 que contiene fosfato fluye por la entrada 24 desde abajo arriba a través del reactor 10 y abandona éste por la salida 26. Las sales de fosfato precipitadas se hunden en el fondo en forma de cono 22 hacia abajo y se extraen a través de la salida 30. A través del retorno 28 se alimenta líquido ya purificado como agua de circulación de nuevo al reactor 10.

55 La figura 3 muestra una segunda configuración del procedimiento de acuerdo con la invención, a este respecto se hace fluir a través del reactor 10 aguas abajo. La entrada 24 se encuentra arriba lateralmente en la carcasa 12. La salida 26 se encuentra lateralmente en el fondo en forma de cono 22. El retorno 28 conecta la salida 26 con la entrada 24. Por debajo del fondo en forma de cono 22 está dispuesta la salida 30.

60 El líquido 14 que contiene fosfato fluye por la entrada de arriba abajo a través del reactor 10 y abandona éste por la salida 26. Las sales de fosfato precipitadas se extraen a través de la salida 30. A través del retorno 28 se alimenta líquido ya purificado como agua de circulación de nuevo al reactor.

65 La figura 4 muestra otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención. A este respecto se hace fluir a través del reactor 10 aguas abajo. La entrada 24 se encuentra arriba lateralmente en la carcasa 12. La salida 26 se

encuentra por debajo del fondo en forma de cono 22 y conduce desde allí a un filtro 31 dispuesto posteriormente. El retorno 28 conecta la salida 26 con la entrada 24.

5 En esta tercera realización del procedimiento de acuerdo con la invención se descargan del reactor 10 las sales de fosfato precipitadas junto con el líquido purificado. En el filtro posterior se separan del líquido las sales de fosfato. A este respecto se alimentan, a través del retorno 28, al reactor 10 cristales de inoculación.

10 En la figura 5 está representada esquemáticamente una aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención con la obtención de biogás a partir de agua residual que contiene fosfato.

15 Un flujo de agua residual 32, de origen orgánico, se alimenta a un biorreactor 34. Allí, mediante procesos de fermentación anaeróbica se transforman los compuestos de carbono orgánicos contenidos en los sólidos en biogás y sustancias residuales minerales. A este respecto se produce agua de procedimiento 36 que contiene amonio y fosfato. Antes de que el agua de procedimiento 36 se alimente al reactor 10 a través de la entrada 24, se separan en un filtro 38 sólidos 40 eventualmente contenidos. Los sólidos 40 retenidos en el filtro 38 se alimentan de nuevo al biorreactor 34. En el reactor 10 se separan las sales de fosfato de la manera descrita anteriormente. La salida 26 libre de amonio y fosfato 26 se reconduce parcialmente al biorreactor 34. Con ello se impide una inhibición del proceso de fermentación, originado por una alta concentración de amonio.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la cristalización completa de MAP y KMP de un líquido (14) y recuperación de MAP y KMP en un reactor (10) que está dotado de dos grupos de electrodos (16, 18) de distinta polaridad, estando constituidos los electrodos de sacrificio (16) por un material que contiene magnesio, en el que se realizan las siguientes etapas de procedimiento
5
 - hacer fluir de manera continua a través del reactor (10) el líquido (14);
 - hacer precipitar KMP y MAP desde el líquido (14);
 - 10 - depositar cristales en el fondo en forma de cono (22) del reactor (10) y
 - descargar los cristales a través de una salida (30) así como
 - separar los cristales del líquido (14) en un filtro (31),
- 15 **caracterizado por que** el reactor (10) se hace funcionar de manera galvánica y en donde una salida (26) del reactor (10) se alimenta de nuevo a una entrada (24) del reactor y así el agua residual que va a purificarse se enriquece con cristales de inoculación.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** un valor de pH necesario para hacer precipitar MAP y KMP se alcanza mediante una disociación electroquímica.
20
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el reactor (10) es atravesado por un flujo verticalmente de arriba abajo.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el reactor (10) es atravesado por un flujo verticalmente de abajo arriba.
25
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** está conectado previamente un proceso de fermentación anaeróbica (34).
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado por que** un flujo parcial de la salida del reactor (10) se alimenta al proceso de fermentación anaeróbica (34).

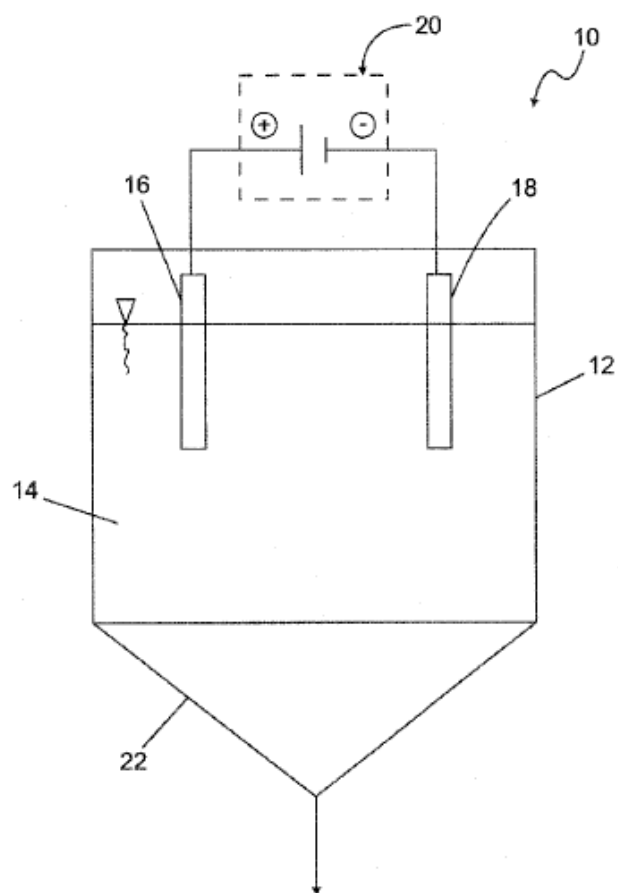


Fig.1

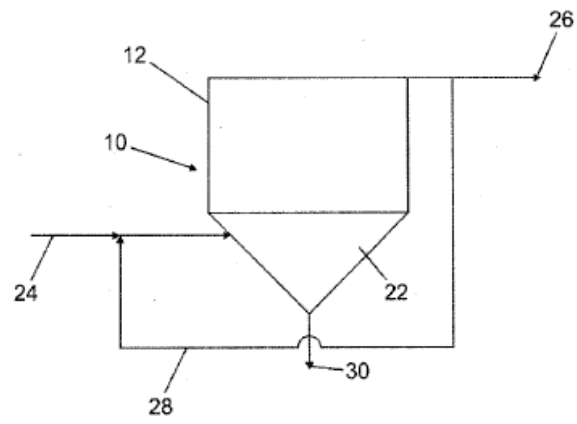


Fig.2

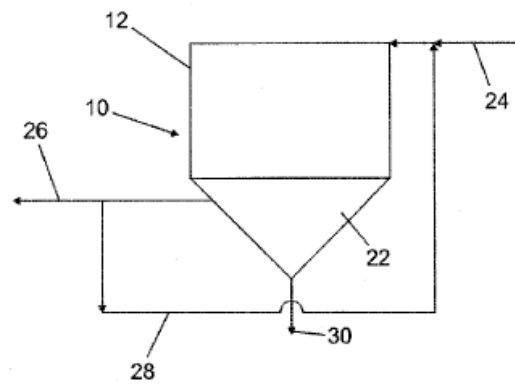


Fig.3

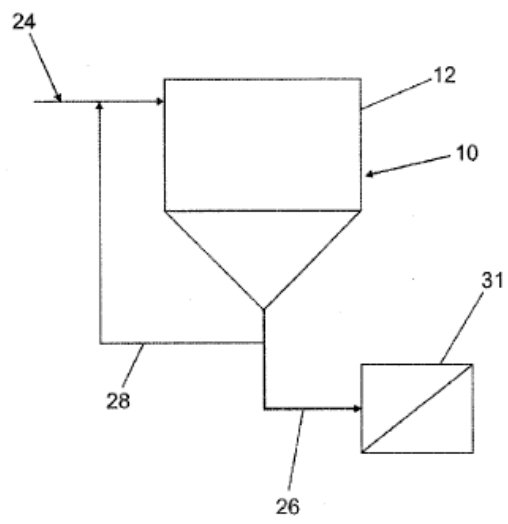


Fig.4

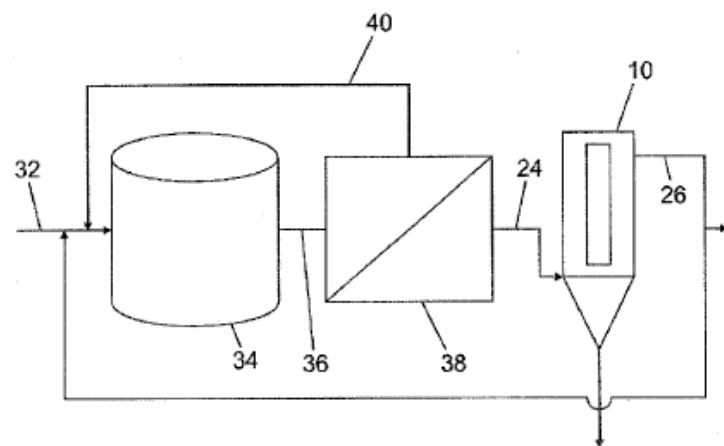


Fig.5