

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 400**

51 Int. Cl.:

C01B 25/02 (2006.01)

C01B 25/08 (2006.01)

C01B 25/01 (2006.01)

C02F 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2011 PCT/EP2011/068157**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2012 WO12065798**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2011 E 11781759 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017 EP 2640531**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de residuos orgánicos**

30 Prioridad:

15.11.2010 AT 18752010

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

26.10.2017

73 Titular/es:

**ICL EUROPE COÖPERATIEF U.A. (100.0%)
Koningin Wilhelminaplein 30
1062 KR Amsterdam, NL**

72 Inventor/es:

EDLINGER, ALFRED

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 639 400 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento de residuos orgánicos

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de residuos orgánicos que contienen óxidos de fósforo y óxidos metálicos, en particular para el tratamiento de lodo de depuradora.

10 El tratamiento de residuos orgánicos y en particular de lodo de depuradora, lodos secos, cenizas de lodo de depuradora y harina animal es un aspecto importante de la tecnología ambiental y resulta difícil debido a la compleja composición de los residuos en cuestión, en particular cuando los residuos contienen también, además de las sustancias naturales ampliamente inofensivas, toxinas ambientales, por ejemplo, metales pesados, halógenos, pesticidas, herbicidas, antibióticos, contaminantes cancerígenos y mutagénicos, hidrocarburos clorados, bifenilos policlorados, hormonas y sustancias endocrinas. Entre los metales presentes en el lodo de depuradora se pueden mencionar también, además de los metales pesados como el cobre, el zinc y el cadmio, distintos óxidos de calcio, silicio y aluminio, imposibilitando en particular la presencia de óxidos de hierro la obtención de fósforo puro, porque el fósforo se une al hierro para formar hierro de fósforo y, por tanto, no se puede obtener en forma pura sin el hierro. El contenido de distintos metales y metales pesados impide mayormente el uso directo del lodo de depuradora como fertilizante y, por consiguiente, grandes cantidades de lodo de depuradora se han de verter en depósitos. El vertido del lodo de depuradora en depósitos no permite, sin embargo, el aprovechamiento de los materiales reciclables, 20 contenidos en el mismo, y en particular del fósforo que no solo es interesante para la industria de fertilizantes.

El documento JPH10337549 se considera como el estado más actual de la técnica y muestra un procedimiento genérico con combustión oxidativa de una mezcla de residuos orgánicos e inorgánicos.

- 25 Por el documento EP0707083A1 es conocido un procedimiento de tres etapas para el tratamiento de basura. Después de una oxidación por fusión con una débil reducción subsiguiente de las masas fundidas minerales mediante un baño de acero se reduce fuertemente a continuación el baño de hierro saturado con carbono. No se realiza una adición de cloruro basada en la estequiometría. Se adiciona intencionadamente hierro para reducir los elementos siderófilos. Por consiguiente, no se puede liberar fósforo elemental.

30 Por el documento EP2228146A1 es conocido un procedimiento, en el que el lodo de depuradora se calienta por inducción. A las temperaturas de proceso indicadas no se pueden formar una masa fundida, por lo que se desarrolla un proceso de sinterización. Sin embargo, para la obtención de fósforo en una forma lo más pura posible se requiere una fase de fusión.

35 Por tanto, es objetivo de la presente invención obtener fósforo o sus derivados en una forma lo más pura posible como material reciclable a partir de residuos orgánicos y en particular a partir de lodo de depuradora, así como separar el contenido de metales.

40 Para conseguir este objetivo, los residuos del tipo mencionado al inicio se mezclan con portadores de cloro y se tratan térmicamente a continuación con una relación de aire de $0,85 \leq \lambda \leq 1,6$ y se oxidan parcialmente, los cloruros metálicos formados se extraen y se recuperan y la fracción restante después de extraerse los cloruros metálicos se somete a una reducción para obtener fósforo elemental.

45 La medida de mezclar los residuos a tratar con portadores de cloro provoca que durante la etapa de oxidación siguiente, que se lleva a cabo a elevadas temperaturas, los metales se transformen en cloruros metálicos que son muy volátiles y, por consiguiente, se pueden extraer con la fase gaseosa. La fracción restante se somete según la invención a una reducción, en la que a partir de los óxidos de fósforo se obtiene fósforo puro. Con el procedimiento según la invención, los metales y los óxidos metálicos mencionados arriba y en particular los óxidos de hierro se separan como cloruros metálicos antes de obtenerse el fósforo elemental por reducción.

50 El tratamiento térmico se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de 1300-1600 °C.

55 Según un modo de procedimiento preferido, el procedimiento según la invención se perfecciona al adicionarse también cal a los residuos. En el procedimiento según la presente invención, la cal forma con los productos de combustión inorgánicos una masa fundida de escoria líquida a las temperaturas de proceso mencionadas, debiendo estar adaptada la cantidad de cal añadida al contenido de SiO₂ de los productos de combustión y debiendo garantizar la misma en particular una relación de $0,85 \leq \text{CaO/SiO}_2 \leq 1,3$. La escoria obtenida se puede usar de manera provechosa en la industria del cemento.

60 A fin de conseguir una alta eficiencia en la etapa de oxidación, los residuos se someten a la etapa de oxidación de una manera finamente dividida. Según la presente invención, el procedimiento se perfecciona ventajosamente al alimentarse los residuos, mezclados con los portadores de cloro, con un gas portador a una cámara de combustión mediante un ciclón para la oxidación, usándose preferentemente como gas portador un gas con contenido de oxígeno, en particular aire caliente. Un procedimiento de este tipo se puede llevar a cabo, por ejemplo, con un dispositivo según el documento WO03/070651A1 que ya se ha usado satisfactoriamente para la fusión de polvos. En 65

este dispositivo, el ciclón está situado por delante de dicha cámara de combustión y el material o los residuos se inyectan tangencialmente con el gas portador, provocando así un movimiento rotatorio de los mismos, de modo que dichos residuos se introducen en la cámara de combustión siguiente con un giro definido. Al entrar en la cámara de combustión, el flujo rotatorio se puede mantener en gran medida, de modo que en una longitud relativamente corta en la cámara de combustión se garantiza un tiempo de contacto relativamente largo con la llama y, por tanto, se dispone de un tiempo de reacción relativamente largo para la oxidación.

Un efecto sinérgico particularmente ventajoso con otras ramas de la industria y sectores de la industria de residuos se consigue si en una forma de realización preferida de la presente invención, el procedimiento se perfecciona al seleccionarse los portadores de cloro a partir del grupo consistido por plásticos con contenido de cloro, cloruros alcalinos, cloruros alcalinotérreos, polvo de horno de cemento y polvos de acería. Los plásticos con contenido de cloro están disponibles, por ejemplo, en forma de PVC y el polvo de horno de cemento y los polvos de acería se consideran residuos problemáticos en las ramas de la industria en cuestión, de modo que estos materiales están disponibles de manera muy económica para la ejecución del procedimiento según la invención y se les puede dar un uso provechoso.

Según la presente invención, después de la etapa de oxidación y de la extracción de los cloruros metálicos formados durante la etapa de oxidación tiene lugar una etapa de reducción de la fracción restante que contiene el fósforo, procediéndose preferentemente en este caso de manera que la reducción de la fracción restante después de extraerse los óxidos metálicos se lleva a cabo mediante el uso de una columna, calentada al menos parcialmente por inducción, con coque y/o grafito en pedazos y extrayéndose el fósforo elemental que se libera. Al mismo tiempo se extrae el gas de reducción formado (Co, H₂). Este gas se puede usar después de la condensación del fósforo como gas de reducción o combustión, por ejemplo, como suministrador de energía para el tratamiento térmico de los residuos. La reducción en una columna calentada al menos parcialmente por inducción es conocida, por ejemplo, por el documento WO2006/079132A1, mostrando también este documento un dispositivo para la ejecución de una etapa de reducción. Con una columna de coque calentada al menos parcialmente por inducción se pueden obtener temperaturas muy altas, siendo posible ajustar una atmósfera reductora, porque el carbono de la columna no está en equilibrio térmico con productos de combustión ni en particular con CO₂. A diferencia del procedimiento mostrado en el documento WO2006/079132A1, el material reciclable no está presente, sin embargo, en la masa fundida al usarse una columna calentada por inducción, sino que se extrae con el gas de reacción y se puede obtener mediante enfriamiento brusco como fósforo blanco en una forma de realización preferida de la presente invención.

Según una forma de realización preferida de la presente invención, durante la etapa de reducción se procede de manera que el potencial redox de la columna se regula mediante la inyección de gases y la temperatura de la columna se ajusta mediante la regulación de la potencia eléctrica y la inyección de gases. El potencial redox y la temperatura se pueden regular así de modo que se reduce solo el fósforo deseado y los demás óxidos se mantienen en la fracción restante.

El procedimiento según la invención sirve para separar los metales o los óxidos metálicos del fósforo antes de la etapa de reducción a fin de impedir la formación descontrolada de hierro de fósforo. Aunque el fósforo contenido en los residuos se obtuvo en su forma pura mediante el procedimiento según la invención, se puede desear en todo caso la obtención de hierro de fósforo puro, porque una oxidación de hierro de fósforo da como resultado el fosfato de hierro que es un material de partida valioso para la producción de fosfato de hierro y litio. El fosfato de hierro y litio a su vez gana en importancia rápidamente como cátodo en baterías de iones de litio. Por tanto, el procedimiento según la invención se perfecciona preferentemente al mezclarse la fracción restante después de la extracción de los cloruros metálicos con hierro u óxido de hierro para la obtención de ferrofósforo. El litio requerido se puede obtener, por ejemplo, a partir del polvo de horno de clínker.

Otro aspecto de la invención prevé un modo de procedimiento alternativo simplificado, en el que los residuos mencionados se alimentan con cal a un lecho de coque y/o grafito calentado por inducción. El gas de escape resultante se somete a un enfriamiento fraccionado: los contaminantes con contenido de cloruro se precipitan a 400-600 °C y se pueden separar mediante un ciclón o un separador de gas caliente. Otro enfriamiento, por ejemplo, en un medio de enfriamiento por agua, provoca la condensación de fósforo. El gas restante se puede usar después de un secado eventual como gas de combustión y/o gas de reacción.

La invención se explica detalladamente a continuación por medio de un ejemplo de realización representado esquemáticamente en el dibujo, en el que la figura 1 muestra un dispositivo para la ejecución del procedimiento según la invención. La figura 2 muestra un diagrama de bloques de un desarrollo simplificado del procedimiento. La figura 3 muestra un dispositivo de reducción para la ejecución del procedimiento simplificado.

En la figura 1 se identifica con el número 1 un dispositivo para la ejecución del procedimiento según la invención. Los residuos se mezclan con portadores de cloro y/o cal y se envían a la zona de carga 2. El número 3 identifica un dispositivo de dosificación, por ejemplo, en forma de un tornillo sin fin de transporte que transporta los materiales hacia el interior de una cámara de combustión 4. A través de un conducto anular 5, que desemboca en puntos adecuados de la cámara de combustión 4, se pueden suministrar O₂ y, dado el caso, portadores de cloro gaseoso con el fin de ajustar una relación de aire adecuada. A continuación de la cámara de combustión se encuentra un

ES 2 639 400 T3

- ciclón o separador de gotas 6, en el que la masa fundida con el fósforo parcialmente oxidado se separa del gas producto. El gas producto o gas de reducción, que contiene también, además de los cloruros metálicos, CO₂, CO, H₂O y H₂, se extrae a través del conducto de descarga 7. La masa fundida se alimenta, dado el caso, con la adición de O₂ y portadores de carbono, a un lecho de coque y/o grafito 8. El lecho de coque y/o grafito 8 se calienta por inducción mediante la bobina 9. En el lecho 8 se realiza la reducción para la obtención de fósforo elemental que se extrae a través del orificio 10 y se puede condensar a continuación y obtener como fósforo blanco. En una artesa 11 se recoge la masa fundida restante de escoria que se puede seguir procesando después de la sangría 12, dado el caso, para la formación de hierro de fósforo y fosfato de hierro.
- 5
- 10 En la figura 2 se puede observar que en caso de un desarrollo simplificado del procedimiento, los residuos con portadores de cal y polvo de carbón, procedentes de tolvas de alimentación correspondientes 12, 13 y 14, se alimentan a un mezclador 15. La mezcla se alimenta del mezclador a un dispositivo de carga de un reactor de reducción 16. Los óxidos metálicos se reducen en el reactor de reacción 16 y se pueden retirar como hierro bruto y escoria de cemento en la artesa 17. Los gases calientes se extraen a temperaturas de 1600 °C aproximadamente y se enfrían en un intercambiador de calor 18 a 400 °C aproximadamente. En un separador correspondiente 19 se pueden separar ahora metales pesados, álcalis y halógenos y el gas restante que contiene aún fósforo, además de CO y H₂, se alimenta a un sistema de enfriamiento por agua 20, en el que el fósforo se condensa y se puede recoger como fósforo blanco en un depósito correspondiente 21. El gas de combustión restante o gas producto se extrae a través de la salida 22.
- 15
- 20
- 25 En la figura 3 se pueden observar más claramente las partes del dispositivo de reducción. Con el número 23 se identifica un dispositivo de carga, mediante el que los materiales de partida se alimentan de la manera más uniforme posible a un lecho de coque y/o grafito 24. El lecho 24 descansa sobre un revestimiento 25 de material refractario y se calienta por inducción mediante la bobina 26. La artesa 17 presenta, además del sistema de sangría para la masa fundida de hierro y la escoria de cemento, una salida 27 para el gas producto que se somete a continuación a una condensación fraccionada.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento de residuos orgánicos que contienen óxidos de fósforo y óxidos metálicos, en particular para el tratamiento de lodo de depuradora, en el que los residuos se mezclan con portadores de cloro y se tratan térmicamente a continuación con una relación de aire de $0,85 \leq \lambda \leq 1,6$ y se oxidan al menos parcialmente y los cloruros metálicos formados se extraen y se recuperan y la fracción restante después de extraerse los cloruros metálicos se somete a una reducción para obtener fósforo elemental, alimentándose los residuos, mezclados con los portadores de cloro, con un gas portador a una cámara de combustión mediante un ciclón para la oxidación.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el tratamiento térmico se lleva a cabo a temperaturas de 1300-1600 °C.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** a los residuos se adiciona también cal.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** como gas portador se usa un gas con contenido de oxígeno, en particular aire caliente.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** los portadores de cloro se han seleccionado a partir del grupo consistido por plásticos con contenido de cloro, cloruros alcalinos, cloruros alcalinotérreos, polvo de horno de cemento y polvos de acería.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la reducción de la fracción restante después de extraerse los óxidos metálicos se lleva a cabo mediante el uso de una columna calentada al menos parcialmente por inducción con coque y/o grafito en pedazos y por que se extrae el fósforo elemental que se libera.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el fósforo extraído se obtiene como fósforo blanco mediante enfriamiento brusco.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado por que** el potencial redox de la columna se regula mediante la inyección de gases y la temperatura de la columna se ajusta mediante la regulación de la potencia eléctrica y la inyección de gases.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la fracción restante después de la extracción de los cloruros metálicos se mezcla con hierro u óxido de hierro para la obtención de ferrofósforo.

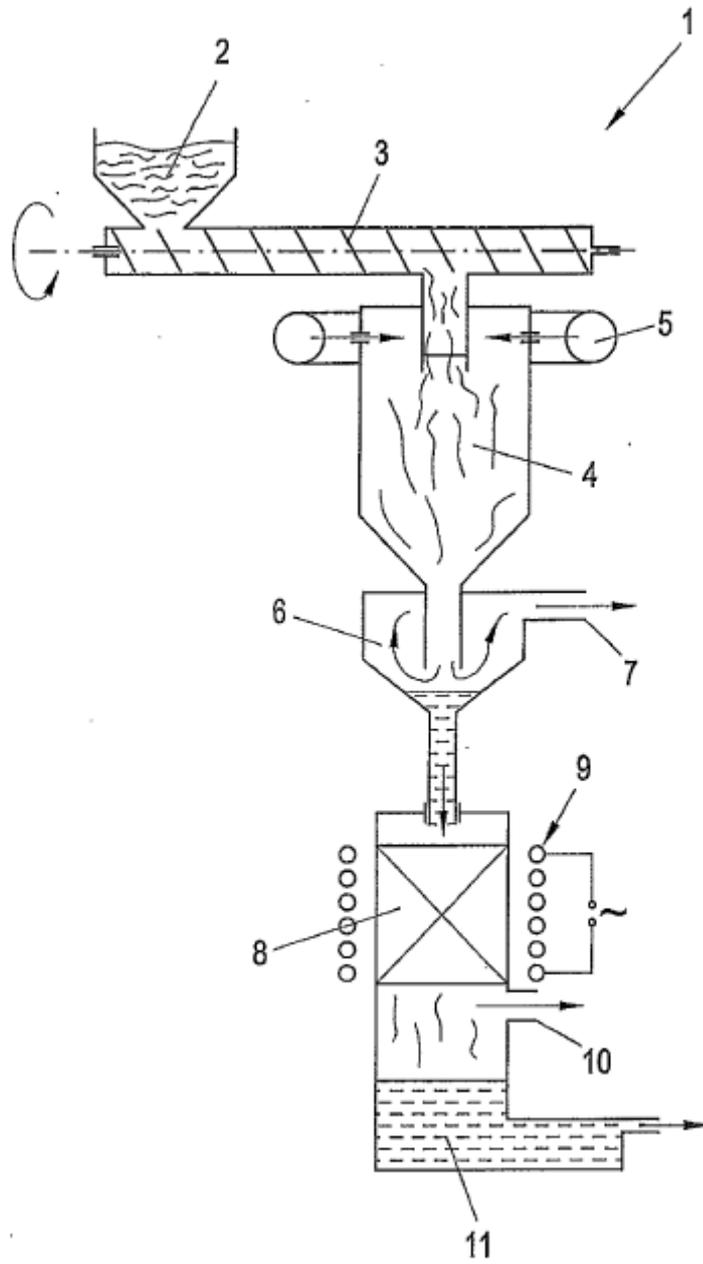


Fig. 1

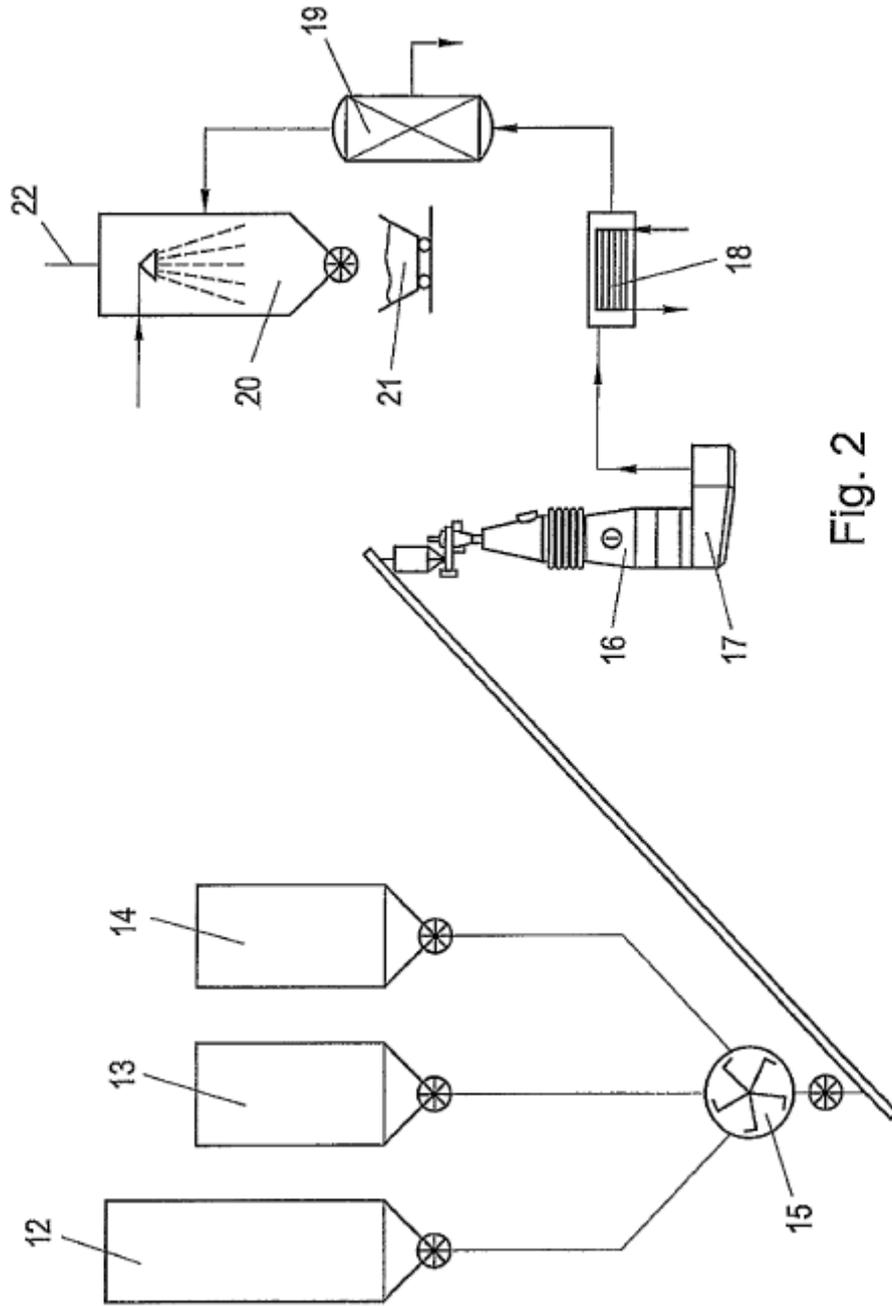


Fig. 2

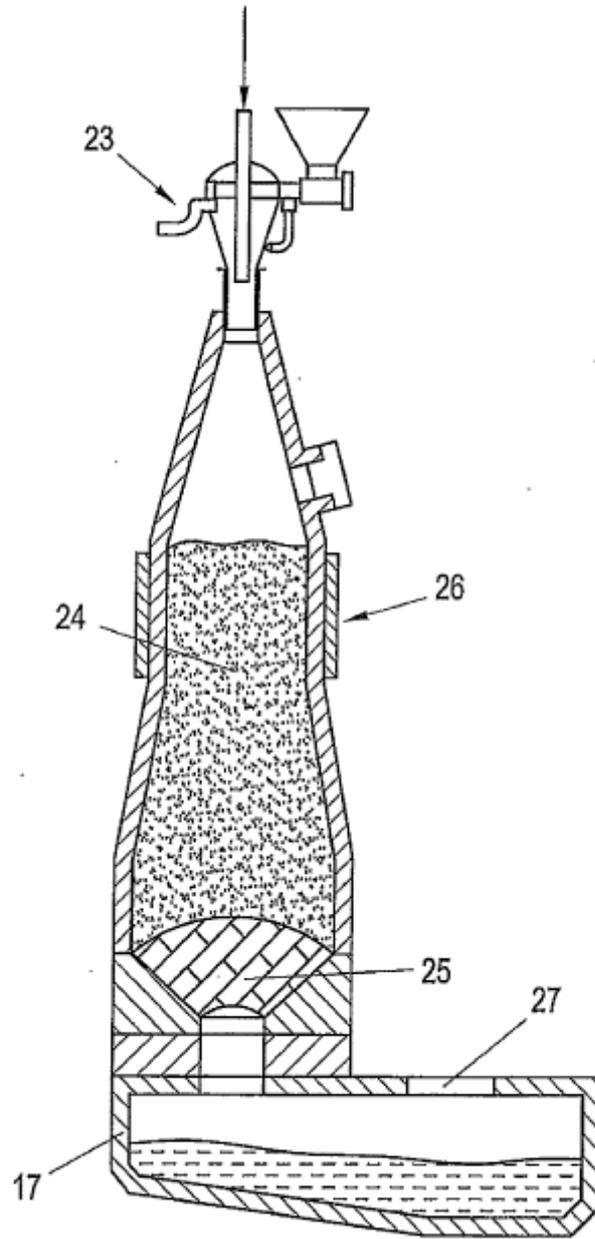


Fig. 3