

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 616**

51 Int. Cl.:

B09B 3/00 (2006.01)
C05F 7/00 (2006.01)
C02F 11/06 (2006.01)
F23G 7/00 (2006.01)
B01D 53/00 (2006.01)
B01D 46/18 (2006.01)
C21B 7/00 (2006.01)
F27B 1/16 (2006.01)
F23J 15/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2013 PCT/DE2013/000354**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.03.2014 WO14036983**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2013 E 13747778 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2874763**

54 Título: **Procedimiento e instalación para el aprovechamiento de material y/o energía de residuos que contienen fósforo**

30 Prioridad:

19.07.2012 DE 102012014357

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.12.2017

73 Titular/es:

MALLON, JOACHIM (50.0%)
Verl. Schwedenstrasse 36
04158 Leipzig, DE y
SCHAAF, MICHAEL (50.0%)

72 Inventor/es:

MALLON, JOACHIM y
SCHAAF, MICHAEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 647 616 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 e instalación para el aprovechamiento de material y/o energía de residuos que contienen fósforo

La invención se refiere a un procedimiento y una instalación para el aprovechamiento de material y/o energía de residuos que contienen fósforo mediante gasificación en estado de fusión con aire y/u oxígeno en hornos metalúrgicos de solera.

Creciente objetivo de la economía del reciclado es recuperar el consumo de fuentes naturales percederas, así como también del fósforo, respectivamente el aprovechar estas materias primas de manera más eficiente [Förderinitiative "Kreislaufwirtschaft Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor", Schlusspräsentation, Berlin 14.09.2011, Dohmann, Tagungsbeitrag 1] (Iniciativa de promoción "economía del reciclado de nutrientes vegetales, especialmente fósforo", Presentación final, Berlin 14.09.2011, Dohmann, Conferencia I)

El fósforo es esencial en todos los procesos biológicos y juega un papel clave en la transmisión y almacenamiento de energía, en la síntesis de aminoácidos y proteínas, no es sustituible y para muchos procesos de crecimiento es el factor limitante. No se consume, pero se diluye, de manera que una concentración resulta económicamente cada vez más complicada. La fuente más importante para una recuperación de fósforo son las heces de animales y seres humanos (lodos de aguas residuales). En caso del reciclado completo de lodos de aguas residuales se pudieron ahorrar (66.000 mg de P/a) así como con harina de origen animal y óseo (23.700 mg de P/a), aproximadamente el 75% de la importación alemana de fertilizantes minerales (i. M. 120.00 mg de P/a) [Förderinitiative "Kreislaufwirtschaft Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor", Schlusspräsentation, Berlin 14.09.2011, Pinnekamp, Tagungsbeitrag Vorwort].

Según el estado de la técnica se consideran como particularmente exitosas las siguientes soluciones con las técnicas procesales / instalaciones técnicas para el reciclado de lodo de aguas residuales, de harina de origen animal y de sus cenizas procedentes de sus respectivas monoincineraciones [Förderinitiative "Kreislaufwirtschaft Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor", Schlusspräsentation, Berlin 14.09.2011, Roschosch, Tagungsbeitrag Umweltbundesamt].

- Procedimiento termoquímico ASH DEC

Producto: fertilizante de fosfato (materia bruta, eventualmente fertilizantes con varios nutrientes) a partir de cenizas de lodos de depuradoras por calentamiento en horno giratorio bajo la adición de aditivos

- Procedimiento metalúrgico Mephrec®

Producto: fertilizante de fosfato de calcio procedente de lodo de depuradora, cenizas de lodo de depuradora y otros residuos que contienen fósforo por gasificación en estado de fusión mediante aire y/u oxígeno en un reactor de lecho fijo.

Este procedimiento se describe por ejemplo, en Ingitec: "Reciclado metalúrgico del fósforo a partir de lodos de depuradora y polvos de filtros como premisa para la producción económica de un fertilizante de fósforo de alto valor a partir de residuos" www.dbu.de/ab/DBU-informe_final-AZ-24557.pdf (págs.. 13-15) (XP055079432).

- Proceso especial de sinterización PHosRec

Producto: fertilizante de fosfato, respectivamente materia bruta de fosfato procedente de harina de origen animal por combustión en horno giratorio con aprovechamiento simultáneo de la energía obtenida en este caso.

Hasta el momento, solo el procedimiento Mephrec realiza el reciclado simultáneo de material y energía a partir de residuos orgánicos que contienen fósforo más o menos ricos en energía, y/o de sustancias aditivas, en una sola etapa, de modo que una escoria que contiene fósforo, comparable con el conocido fertilizante "Thomasmehl (harina de Tomás), con elevada solubilidad en ácido cítrico de los fosfatos de calcio y silicio formados en la matriz de la escoria, origina una aleación metálica de hierro, que actúa de forma específica del proceso disminuyendo los metales pesados, y un gas calefactor con mayor o menor poder calorífico, adecuado para el directo aprovechamiento energía, después de su depuración, en motores de gas o agregados similares.

Según el documento DE 10 2008 045 289 se reivindica así un procedimiento metalúrgico para el aprovechamiento de energía y de materiales de residuos orgánicos y/o inorgánicos con un elevado potencial calorífico, y para minimizar los necesarios costes técnicos del procedimiento, de las instalaciones técnicas obligatorias para la producción y, por lo tanto, económicos, para el tratamiento de los materiales de partida para la producción de cuerpos moldeados o briquetas, en el cual los residuos de alto valor calorífico y ricos en materiales valiosos que provocan la aglomeración del material, como aglomerantes únicos o en combinación con una proporción de aglomerante hidráulico y/o agente desengrasante, se mezclan con otros residuos orgánicos y/o inorgánicos de alto

valor calorífico y/o ricos en materiales valiosos, después se conforman en cuerpos moldeados o briquetas y/o se prensan o extruyen y/o se compactan o se forman briquetas en otras etapas del procedimiento, se almacenan y, después, en una sola etapa del proceso, para el aprovechamiento simultáneo de energía y de materiales valiosos utilizando técnicas conocidas de procesos metalúrgicos se emplean como material de carga en hornos de cubilote, hornos de cubilote con oxígeno, gasificadores en estado de fusión en horno de solera, en gasificadores en estado de fusión con oxígeno a elevada temperatura o en agregados metalúrgicos análogos. Al disminuir el material de carga constituido en suma por coque y/o materiales sustitutivos de coque, por aditivos minerales y/o metálicos añadidos arbitrariamente o no añadidos según puntos de vista tecnológicos de fusión y gasificación, y por los cuerpos moldeados y/o briquetas, este se seca en el horno de cuba, se calienta, se gasifica y finalmente se funde, por lo que, en función de la composición de los cuerpos moldeados y briquetas que forman el material de carga, por la zona de reducción existente en el agregado metalúrgico se forman al mismo tiempo un gas de horno de alto valor calorífico, es decir no quemado totalmente, una escoria líquida rica en materiales valiosos y una aleación metálica líquida.

El residuo de alto valor calorífico y/o rico en materiales valiosos, que provoca el aglomerado del material, puede ser también harina de huesos y/o harina de origen animal. Como aglomerantes que actúan hidráulicamente se reivindican cemento y/o materiales sustitutivos del cemento. Los agentes desengrasantes añadidos especialmente en el caso de residuos de alto valor calorífico y/o rico en materiales valiosos con elevada humedad son especialmente cenizas y/o escorias ricas en materiales valiosos, respectivamente ricas en fósforo, y/o materiales minerales y/o metálicos y/o oxidicos, granulados o en forma de polvo. Otros residuos orgánicos y/o inorgánicos de alto valor calorífico y/o ricos en materiales valiosos pueden ser mezclas de lodos de depuradora y/u otros materiales orgánicos y/o inorgánicos que contienen fósforo y/o materiales que incrementan el poder calorífico.

El procedimiento se caracteriza por que en el agregado metalúrgico se forman al mismo tiempo un gas de horno de alto valor calorífico, es decir no quemado totalmente, una escoria líquida rica en material valioso, por ejemplo, fósforo, y una aleación metálica líquida que actúa disminuyendo los metales pesados.

Es una desventaja que, específicamente del procedimiento, se forme un gas de horno de alto valor calorífico no totalmente quemado, el cual, antes de su aprovechamiento energía para la creación de corriente, requiere una compleja depuración húmeda, completa, del gas a causa de los restos de productos orgánicos, con enfriamiento brusco integrado para enfriar a aproximadamente 5°C.

Es además desventajoso que, específicamente del procedimiento, el fósforo y/o los compuestos que llegan a la fase gaseosa se deben separar en la depuración del gas técnica y tecnológicamente de forma compleja y, por lo tanto, no son utilizables para el reciclado metalúrgico de materiales.

El documento DE 000002952642 A1 reivindica un procedimiento para la depuración en caliente de gases que contienen sustancias nocivas, por ejemplo gases de proceso y gases de escape procedentes de plantas de tratamiento térmico, los cuales se forman, por ejemplo, en la pirólisis de materiales residuales por su calentamiento a la temperatura de descomposición, en el cual el gas bruto que contiene la sustancia nociva se lleva a reaccionar a elevada temperatura con los aditivos añadidos al gas bruto separándose así las sustancias nocivas del gas bruto.

Es desventajoso que los polvos separados en la depuración del gas contengan productos de reacción de las sustancias nocivas y los aditivos, los cuales en el reciclado a las plantas de tratamiento térmico llevan a acumulaciones no deseadas.

Por ello, la invención se fundamenta en el objeto de proporcionar un procedimiento y una instalación para el aprovechamiento de materiales y energía de residuos que contienen fósforo, en el cual, sin una compleja depuración total, húmeda, del gas por causa, por ejemplo, del contenido de restos de productos orgánicos, con enfriamiento brusco integrado para enfriar a aproximadamente 5°C, de forma específica del procedimiento en el aprovechamiento de energía y de materiales de residuos que contienen fósforo, mediante la gasificación en estado de fusión con aire y/u oxígeno en hornos metalúrgicos de solera, se pueden separar fácilmente el fósforo y/o los productos de fósforo que llegan a la fase gaseosa, y se pueden hacer aprovechables para el reciclado metalúrgico de los materiales.

El problema se soluciona por la integración de una cámara de combustión posterior en el horno metalúrgico de solera, o directamente integrada en el horno como parte componente de una depuración escalonado del gas, constituida por un desempolvado seco sin la adición de aditivos para ligar y evacuar las sustancias nocivas en forma de gas, mediante un dispositivo de desempolvado con reciclado integrado del polvo a la zona de fusión y sobrecalentamiento del horno metalúrgico de solera, sin adición de aditivos para ligar y evacuar las sustancias nocivas en forma de gas correspondientemente a las características de las reivindicaciones.

De manera ventajosa, las ventajas aparativas, económicas y técnicas del procedimiento, de los hornos metalúrgicos de solera, reconocidas en el estado de la técnica, se relacionan con la posterior combustión directa de los gases de horno, con la gasificación en estado de fusión con aire y/u oxígeno de los residuos orgánicos que contienen fósforo, tales como, por ejemplo, lodo de depuradoras, por el hecho de que el gas de combustión de alto valor calorífico creado en el horno en la gasificación en estado de fusión con aire y/u oxígeno se quema posteriormente directamente con un exceso de combustible (1>1) mediante aditivos, para dar un gas de escape totalmente quemado, que contiene polvo sin ligamiento de sustancias nocivas gaseosas.

5 Por investigaciones propias se pudo comprobar, sorprendentemente, que específicamente del procedimiento, el fósforo y/o los compuestos de fósforo que en su mayor parte llegan a la fase gaseosa en forma de aerosoles, se transforman casi cuantitativamente en un óxido, designado a continuación como fosfato, después del enfriamiento a una temperatura menor a la de fusión del P_2O_5 , es decir menor a $340^{\circ}C$, se segregan como parte de polvo de la primera etapa del simple desempolvado seco según el estado de la técnica y se pueden llevar de nuevo a la zona de fusión y sobrecalentamiento del horno para la gasificación en estado de fusión con aire y/u oxígeno. En una segunda etapa las sustancias nocivas en forma de gas, como por ejemplo compuestos de S y compuestos de Cl, igualmente según el estado de la técnica, se separan después del gas sencillamente, respectivamente por adición de aditivos y/o por integración de lavados.

10 En el reciclado de los polvos de la primera etapa de desempolvado seco, en función del contenido de metales pesados y de sus compuestos ligeramente volátiles, puede tener lugar un enriquecimiento de estos metales pesados en el polvo expulsado con el gas totalmente quemado posteriormente. Esto se contraataca en función del grado de enriquecimiento mediante una evacuación de parte de los polvos segregados.

15 A continuación, la invención se ilustra con más detalle con dos ejemplos de ejecución para la separación de polvos que contienen P procedentes de la primera etapa de la depuración escalonada del gas. Los ensayos se realizaron en un horno metalúrgico de solera para la gasificación en estado de fusión con aire y oxígeno, con un diámetro interior de cuba de 400 mm, una altura útil de cuba de 2 m y con una combustión posterior dispuesta inmediatamente sobre la abertura de carga. El peso medio de la carga era 19,5 kg. Las cantidades de partida y los componentes de las piezas brutas moldeadas para cada ensayo se indican en la Tabla 1.

20 Tabla 1 Material de la carga y cargado

Mezcla		II	IV
Componentes de la pieza moldeada en bruto			
Lodo de depuradora	%	60	49
Ceniza de la monocombustión de lodo de depuradora	%	40	
Cemento	%	15	
Harina de origen animal	%		47
Viruta de sierra	%		4
Cantidad de partida por ensayo			
Pieza bruta moldeada	kg	335	315
Hierro	kg	9,3	15,3
Coque de carga	kg	89,5	31,5
Piedra caliza	kg		6,3

La Tabla 2 muestra los parámetros del horno fijados por término medio.

Tabla 2 Parámetros del horno

Mezcla	Potencia de fusión	[carga 1 hasta fin de la carga]	kg/h	II 248	IV 315
Oxígeno	cantidad	∅	Nm ³ /h	25	22
Aire	cantidad	∅	Nm ³ /h	251	143
Aire	temperatura	∅	°C	236	217
Fuego superior	ponderado visualmente			Normal	fuerte

25 De forma correspondiente a la composición de alto valor calorífico de 47% de harina de origen animal, 49% de lodo de depuradora y 4% de virutas de sierra como agente desengrasante, en el ensayo IV se desarrolló un fuerte fuego superior en comparación con el ensayo II.

Se formaron granulados de escoria con el siguiente análisis de óxidos (Tabla 3).

30

Tabla 3 Óxidos

	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	FeO + Fe ₂ O ₃ %	Fe _{met.} %	P ₂ O ₅ %
II	27,6	19,9	32,5	3,8	3,3	0,2	10,6
IV	28,7	20,5	33,8	3,3	1,3	1,3	3,8

Tabla 4 Análisis químico del polvo

Mezcla		II	IV
P ₂ O ₅ total	% en masa	17,3	19,8
SO ₃ total	% en masa	0,16	0,08
ZnO total	% en masa	1,25	1,79
TiO ₂	% en masa	0,56	0,19
Fe ₂ O ₃	% en masa	11,5	35,9
Al ₂ O ₃	% en masa	14,9	3,47
SiO ₂	% en masa	25,9	19,3
Na ₂ O	% en masa	0,83	1,92
K ₂ O	% en masa	1,77	3,76
CaO	% en masa	24,5	10,0
MgO	% en masa	2,85	1,38
MnO	% en masa	0,15	0,46

Los polvos evacuados a partir del gas de horno totalmente quemado contenían junto a los habituales componentes de la ceniza, conforme a la Tabla 4, una considerable proporción de P₂O₅.

La parte de fosfato forma según la Tabla 5 un fosfato de Ca-Fe (Ca₉Fe(PO₄)₇), el cual representa una mezcla estequiométrica de Fe₂O₃, CaCO₃ y Ca₂P₂O₇ [Solid State Sciences 6 (2004) 186].

Tabla 5 Análisis mineralógico del polvo

Mezcla	II	IV
Cuarzo	SiO ₂	SiO ₂
Fosfato de Ca-Fe	Ca ₉ Fe(PO ₄) ₇	Ca ₉ Fe(PO ₄) ₇
Hematita	Fe ₂ O ₃	
Magemita		Fe ₂ O ₃
Aluminato de calcio (C3A)	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Ca ₃ Al ₂ O ₆
Magnesita		MgCO ₃
Calcita		CaCO ₃
Meionita	(Ca,Na) ₂ (Si, Al) ₆ O ₁₂ (CO ₃) _{0,5}	
Óxido de K-Fe	KFeO ₂	
Picromerita		K ₂ Mg(SO ₄) ₂ *6H ₂ O
Jarosita		(K, H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el aprovechamiento de material y/o energía de residuos que contienen fósforo mediante gasificación en estado de fusión con aire y/u oxígeno en hornos metalúrgicos de solera, **caracterizado por que**

- 5 • el gas de combustión de alto valor calorífico originado en la gasificación en estado de fusión en horno de solera con aire y/u oxígeno, y los compuestos de fósforo en forma de gas contenidos en el gas de combustión, y/o los compuestos de fósforo y/o los aerosoles contenidos en el gas de combustión se queman directamente con exceso de combustible ($1 > 1$), y los metales pesados y sus compuestos oxidables ligeramente volátiles se queman posteriormente totalmente,
- 10 • el polvo contenido en el gas de combustión totalmente quemado y los compuestos oxídicos formados a partir del fósforo y/o de los compuestos de fósforo y/o aerosoles en forma de gas, se enfrían a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión del P_2O_5 ,
- 15 • el polvo contenido en el gas de combustión totalmente quemado y los compuestos oxídicos formados a partir de los compuestos de fósforo y/o de los compuestos de fósforo y/o aerosoles en forma de gas, y/o los metales pesados y sus compuestos ligeramente volátiles, se segregan secos en la primera etapa de depuración del gas sin adición de aditivos que ligan las sustancias nocivas en forma de gas,
- el polvo segregado junto con los compuestos oxídicos se reciclan a la zona de fusión y sobrecalentamiento de los hornos metalúrgicos de solera con gasificación en estado de fusión con aire y/u oxígeno, y
- 20 • las sustancias nocivas en forma de gas se segregan del gas a partir de una segunda etapa por adición de aditivos que ligan las sustancias nocivas y/o por integración de lavadoras.

2. Procedimiento para el aprovechamiento de material y/o energía de residuos que contienen fósforo mediante gasificación en estado de fusión con aire y/u oxígeno en hornos metalúrgicos de solera según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el gas de combustión totalmente quemado, antes de su entrada en la primera etapa de depuración del gas, se enfría a temperaturas superiores a la temperatura de condensación del vapor de agua e inferiores a la temperatura de fusión del P_2O_5 .

3. Procedimiento para el aprovechamiento de material y/o energía de residuos que contienen fósforo mediante gasificación en estado de fusión con aire y/u oxígeno en hornos metalúrgicos de solera según la reivindicación 1 y la reivindicación 2, **caracterizado por que** el gas de combustión totalmente quemado, antes de su entrada en la primera etapa de depuración del gas se enfría a temperaturas inferiores a $300^\circ C$, preferentemente a $150^\circ C$.

4. Procedimiento para el aprovechamiento de material y/o energía de residuos que contienen fósforo mediante gasificación en estado de fusión con aire y/u oxígeno en hornos metalúrgicos de solera según la reivindicación 1 a la reivindicación 3, **caracterizado por que** la cantidad de polvo reciclado a la zona de fusión y sobrecalentamiento de los hornos metalúrgicos de solera con gasificación en estado de fusión con aire y/u oxígeno es la cantidad total o una parte de la cantidad de polvo segregado seco en la primera etapa de depuración del gas sin adición de aditivos que ligan las sustancias nocivas en forma de gas.

5. Instalación para el aprovechamiento de material y/o energía de residuos que contienen fósforo mediante gasificación en estado de fusión con aire y/u oxígeno en hornos metalúrgicos de solera, **caracterizada por que** en el horno metalúrgico de solera o directamente dispuestos junto a él, una cámara de combustión posterior como componente de una depuración escalonada del gas, constituida por la primera etapa como despolvo seco sin dispositivo de adición para aditivos y con una instalación de evacuación para polvos con dispositivo integrado para el reciclado de polvo a la zona de fusión y sobrecalentamiento del horno metalúrgico de solera, y por la segunda etapa como dispositivo de tratamiento del gas, constituida como despolvo seco con dispositivo de adición de aditivos y con dispositivo de evacuación para el polvo, y/o por integración de lavadoras.

6. Instalación para el aprovechamiento de material y/o energía de residuos que contienen fósforo mediante gasificación en estado de fusión con aire y/u oxígeno en hornos metalúrgicos de solera según la reivindicación 6, **caracterizada por que** la primera etapa del despolvo seco es un filtro eléctrico.