

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 742**

51 Int. Cl.:

F23J 1/00 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)
C05F 7/00 (2006.01)
C05F 9/00 (2006.01)
C05B 9/00 (2006.01)
C05B 11/10 (2006.01)
C22B 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2014 PCT/EP2014/078736**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091946**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2014 E 14816253 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 3084301**

54 Título: **Método de tratamiento de cenizas procedentes de la incineración de desechos**

30 Prioridad:

20.12.2013 EP 13199070

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.05.2018

73 Titular/es:

**ECOPHOS S.A. (100.0%)
Monnet Centre International Laboratory Avenue
Monnet 1
1348 Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

TAKHIM, MOHAMED

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 667 742 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

Método de tratamiento de cenizas procedentes de la incineración de desechos

Campo técnico

5 **[0001]** La presente invención se refiere al aprovechamiento de cenizas procedentes de la incineración de desechos. En particular, la presente invención se refiere al aprovechamiento de las cenizas procedentes de la incineración de lodos de plantas depuradoras, de huesos, de estiércol o de residuos domésticos.

Antecedentes de la invención

10 **[0002]** Teniendo en cuenta las restricciones medioambientales y ecológicas cada vez más severas, el aprovechamiento de los desechos o de los residuos independientemente de su origen reviste un interés particular. Los desechos se incineran generalmente para formar dos tipos de residuos: materiales sólidos incombustibles, denominados cagafierros o escorias que pueden concentrar contaminantes como los metales pesados, que son susceptibles de soltarse por la acción del agua; y residuos de depuración de los humos compuestos por cenizas de eliminación de polvo y residuos de desintoxicación de los humos procedentes del tratamiento de gases. El aprovechamiento de estos tipos de desechos puede ser complejo dependiendo de su composición. Algunos se utilizan en la construcción o en la preparación de mezclas bituminosas.

15 **[0003]** US 5,521,132 describe, por ejemplo, el aprovechamiento de las cenizas por la producción de materiales cerámicos. Las cenizas se ponen en contacto con bórax y un compuesto cálcico calentado después a temperaturas muy altas, aproximadamente 1000 °C, para formar cerámicas.

20 **[0004]** EP 0 743 079 describe también el tratamiento de cenizas procedentes de un incinerador de desechos para estabilizar los metales pesados contenidos en las cenizas. Las cenizas se someten a una reacción de fosfatación a alta temperatura, entre 500 °C y 1200 °C para transformar los cloruros de metales tóxicos en sal de fosfatos.

[0005] Mediante WO 97/31874 se conoce también un método de inertización de las cenizas por reacción de estas con una mezcla fosfatada para formar una pasta que se calcina totalmente a una temperatura superior a 600°C. El residuo obtenido se mezcla con agua y un aglomerante hidráulico tal como cemento.

25 **[0006]** Estos diferentes métodos tienen por objetivo principalmente recubrir o confinar los metales pesados presentes en las cenizas en cerámicas o cemento para evitar finalmente su dispersión en el medio ambiente. Estos métodos conducen pues a un aumento importante de la masa de desechos sin aprovechar sus componentes que se atrapan solo por cemento o cerámicas antes de colocarse en un vertedero en centros de almacenamiento específicos. El documento JP H11-92122 describe un método de extracción del fósforo a partir de materiales que contienen fósforo tales como las cenizas de incineraciones de lodos. Sin embargo, el método implementa una digestión por ácido sulfúrico. Mediante JP H11-33594 se conoce también un método de tratamiento de lodos de depuración mediante una solución de ácido fosfórico a una temperatura de 40 °C. Este método no permite una purificación óptima de los lodos de depuración.

30 **[0007]** La presente invención busca paliar estos inconvenientes y aprovechar al menos una parte de los componentes de las cenizas procedentes de la incineración de desechos.

Sumario de la invención

[0008] La presente invención se refiere a un método de aprovechamiento de cenizas procedentes de la incineración de desechos por vía húmeda. Las cenizas proceden principalmente de la incineración de lodos de plantas depuradoras, de huesos, de estiércol o de residuos domésticos.

40 **[0009]** La presente invención, como se describe en la reivindicación 1, proporciona un método de tratamiento de cenizas procedentes de la incineración de desechos que comprende:

a) la digestión de las cenizas por un licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución para formar una primera fase sólida que comprende impurezas y una primera fase líquida que comprende iones fosfatos,

b) la separación de dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos y de dicha primera fase sólida.

45 **[0010]** Dicha primera fase líquida se aísla de esta manera de dicha primera fase sólida y se facilita su posterior aprovechamiento. Dicha primera fase líquida comprende iones fosfatos procedentes de dicho licor lixivante, pero comprende también metales en forma de iones metálicos o de otros elementos procedentes de las cenizas. La solubilización de estos metales presentes inicialmente en las cenizas facilitará su tratamiento y su posterior reciclaje. De esta manera, el presente método permite aprovechar numerosos metales presentes en las cenizas extrayendo específicamente al menos una parte de los mismos. Además, el residuo último, es decir, dicha primera fase sólida, puede aprovecharse en los campos de la construcción. La presente invención proporciona un método de tratamiento de las cenizas más ecológico que los métodos conocidos en la técnica anterior. De hecho, el

presente método consume menos energía puesto que no comprende una etapa de tratamiento a temperatura muy alta o una etapa de calcinación. Además, el presente método genera muchos menos desechos ya que permite extraer los componentes de las cenizas con el fin de utilizarlos posteriormente en instalaciones de reciclaje específicas o directamente como solución destinada a la venta para aplicaciones diversas y variadas (agricultura, alimentación, construcción, estabilización de suelos...).

[0011] La etapa a) puede realizarse a una temperatura comprendida entre 20 °C y 95 °C, de forma ventajosa entre 20 °C y 80 °C, preferiblemente entre 50 °C y 80 °C, en particular entre 50 °C y 65 °C.

[0012] De forma ventajosa, dicho licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución presenta un porcentaje másico de iones fosfatos comprendido entre 1 % y 85 %, de forma ventajosa entre 7 % y 55 %, preferiblemente entre 7 % y 50 %, en particular entre 7 % y 40 %, de forma preferente entre 13 % y 28 % en peso de iones fosfatos en función del peso total del licor lixivante. Los iones fosfatos considerados para la determinación del porcentaje másico de los iones fosfatos anteriores son los iones fosfatos con la forma H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} .

[0013] Preferiblemente, dicho licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución es una solución de ácido fosfórico, preferiblemente una solución acuosa de ácido fosfórico. La utilización de un licor lixivante que contiene iones fosfatos, preferiblemente una solución acuosa de ácido fosfórico, permite mejorar el rendimiento de extracción de diferentes elementos (en particular fósforo, calcio, magnesio, aluminio o hierro) presentes en las cenizas y disminuir el número de etapas que se han de implementar en el método. Preferiblemente, el licor lixivante no contiene ningún otro ácido además del ácido fosfórico. De hecho, la presencia de otro ácido favorecerá la producción de otras sales solubles o insolubles en agua. La eliminación de estas sales, y su separación de las sales de fosfato, necesitará etapas suplementarias de extracción líquido-líquido, de precipitación química o de separación mecánica. De esta manera, la implementación en la etapa a) de una solución de ácido fosfórico como licor lixivante permite optimizar el número de etapas del método y hacerlo más viable económicamente.

[0014] Dicha separación implementada en la etapa b) puede realizarse por filtración. El filtrado recuperado después de la filtración corresponde a dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos y sin impurezas que permanecen en forma sólida en dicha primera fase sólida. Las impurezas no solubilizadas por el licor lixivante se recuperan de esta manera en dicha primera fase sólida y pueden aprovecharse como materia prima para la preparación de material de construcción o de estabilización de suelos o cualquier otra aplicación que requiera dicha composición que comprende principalmente arena y yeso. El residuo presenta la ventaja de ser un residuo estable, es decir, que es estable en condiciones de lixiviación y puede utilizarse entonces sin impacto ambiental, por ejemplo como acondicionamiento del suelo.

Breve descripción de las figuras

[0015] La figura 1 representa un diagrama de bloques del método según un modo de realización particular de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

[0016] La presente invención se refiere a un método de tratamiento de cenizas procedentes de la incineración de desechos. Como se menciona anteriormente, las cenizas pueden proceder de la incineración de varios tipos de desechos. Sin embargo, la invención se ajusta particularmente a las cenizas procedentes de la incineración de lodos de plantas depuradoras, de huesos, de estiércol o de desechos domésticos; preferiblemente a las cenizas procedentes de la incineración de lodos de plantas depuradoras, de huesos o de estiércol. Las cenizas pueden comprender sales u óxidos de metales tales como metales de las columnas 1 a 16 de la tabla periódica de los elementos, incluidas las tierras raras, los lantánidos y los actínidos, así como sales u óxidos de los siguientes elementos Si, P, S, As. Preferiblemente, los metales de las columnas 1 a 16 mencionados anteriormente pueden ser Na, K, Li, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Ge, Sn, In, Sb, Pb o Bi. El método según la presente invención permite extraer la totalidad o parte de estos diferentes metales o elementos en forma de sales de fosfatos solubles en agua. Estas sales pueden separarse entonces y aprovecharse de forma independiente las unas de las otras. Mediante el método según la presente invención, incluso dicha primera fase sólida recuperada en la etapa b) puede aprovecharse y servir de materia prima para otras aplicaciones. De esta manera, las cenizas tratadas mediante el presente método ya no se almacenan, sino que se aprovechan para proteger el medio ambiente y disminuir las cantidades de desechos almacenados o que terminan en vertederos.

[0017] El presente método comprende las siguientes etapas:

- a) la digestión de las cenizas por un licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución para formar una primera fase sólida que comprende impurezas y una primera fase líquida que comprende iones fosfatos,
- b) la separación de dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos y de dicha primera fase sólida.

[0018] Después de la separación, dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos puede recuperarse y/o aislarse. La primera fase líquida puede comprender, además de iones fosfatos, iones metálicos procedentes de

las sales o de los óxidos de metales tales como de los metales de las columnas 1 a 16 de la tabla periódica de los elementos, incluidas las tierras raras, los lantánidos y los actínidos, o iones procedentes de los siguientes elementos Si, P, S, As. Los iones metálicos pueden ser iones procedentes de los siguientes metales: Na, K, Li, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Ge, Sn, In, Sb, Pb o Bi. En particular, el presente método puede permitir extraer y aprovechar de esta manera la totalidad o parte del aluminio, calcio, magnesio, hierro, sodio, potasio, zinc, tierras raras, cobre, mercurio, plomo, fósforo o cualquiera de los metales citados anteriormente y contenidos en las cenizas si estas los contienen.

[0019] Dicho licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución puede presentar un porcentaje másico de iones fosfatos comprendido entre 1 % y 85 %, de forma ventajosa entre 7 % y 55 %, preferiblemente entre 7 % y 50 %, en particular entre 7 % y 40 %, de forma preferente entre 13 % y 28 % en peso de iones fosfatos en función del peso total del licor lixivante. De forma sorprendente, el presente método presenta un buen rendimiento de extracción (superior a 80 %) de uno o varios componentes de las cenizas, por ejemplo, fósforo, aluminio, calcio, magnesio o hierro, cuando un licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución presenta un porcentaje másico de iones fosfatos comprendido entre 7 % y 50 %, en particular entre 7 % y 40 %, de forma preferente entre 13 % y 28 % en peso de iones fosfatos en función del peso total del licor lixivante.

[0020] Preferiblemente, el licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución es una solución, preferiblemente acuosa, de ácido fosfórico. Dicha solución de ácido fosfórico utilizada puede diluirse, preferiblemente en agua, para obtener un licor lixivante que contenga un porcentaje másico de iones fosfatos comprendido entre 1 % y 85 %, de forma ventajosa entre 7 % y 55 %, preferiblemente entre 7 % y 50 %, en particular entre 7 % y 40 %, de forma preferente entre 13 % y 28 % en peso de iones fosfatos en función del peso total del licor lixivante. La dilución de la solución de ácido fosfórico puede llevarse a cabo de forma previa, simultánea o posterior a su puesta en contacto con dichas cenizas tratadas en la etapa a). De esta manera, una solución de ácido fosfórico (por ejemplo 85 % en peso H_3PO_4) puede ponerse en contacto con las cenizas después de añadir una cantidad de agua suficiente para obtener un licor lixivante que presente un porcentaje másico de iones fosfato como se ha mencionado anteriormente. De forma alternativa, una solución de ácido fosfórico (por ejemplo 85 % en peso H_3PO_4) puede ponerse en contacto con las cenizas de forma simultánea a la cantidad de agua necesaria para la obtención de un licor lixivante que presente un porcentaje másico de iones fosfato como se ha mencionado anteriormente. De forma alternativa, una solución de ácido fosfórico (por ejemplo 85 % en peso H_3PO_4) puede diluirse con agua para obtener de un licor lixivante que presente un porcentaje másico de iones fosfato como se ha mencionado anteriormente, añadiéndose a continuación dicho licor lixivante sobre las cenizas para implementar la etapa a) del presente método.

[0021] Preferiblemente, el licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución comprende al menos 50 % en peso de ácido fosfórico, de forma ventajosa al menos 75 % en peso de ácido fosfórico, preferiblemente al menos 90 % en peso de ácido fosfórico, en particular al menos 98,5 % en peso de ácido fosfórico, más en particular al menos 99 % en peso de ácido fosfórico.

[0022] Preferiblemente, la relación en peso entre dicho licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución y las cenizas puede ser superior o igual a 2, de forma ventajosa superior a 4, preferiblemente superior a 5, en particular superior a 5,5. La relación en peso entre dicho licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución y las cenizas puede estar comprendida también entre 2 y 100, de forma ventajosa entre 4 y 50, preferiblemente entre 5 y 50, en particular entre 5 y 25. El peso de las cenizas que se ha de considerar es el peso de las cenizas antes de la digestión, es decir, antes de la puesta en contacto con el licor lixivante. Esto presenta la ventaja de formar en la etapa a) un medio de reacción de baja viscosidad cuyas cenizas o residuos procedentes de la digestión se encuentran en suspensión. Cuando el licor lixivante es una solución de ácido fosfórico, el peso del licor lixivante se determina a partir del peso de la solución de ácido fosfórico implementada en la etapa a), y opcionalmente del peso del agua añadida si la solución de ácido fosfórico está diluida. De esta manera, se evita la sedimentación compacta o la formación de una pasta viscosa y difícilmente utilizable. Por tanto, se facilita la separación efectuada en la etapa b).

[0023] Preferiblemente, antes de la implementación de la etapa b), la relación en peso entre dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos y las cenizas es superior o igual a 2, de forma ventajosa superior a 4, preferiblemente superior a 5, en particular superior a 5,5. La relación en peso entre dicha primera fase líquida y las cenizas puede estar comprendida también entre 2 y 100, de forma ventajosa entre 4 y 50, preferiblemente entre 5 y 25. El peso de las cenizas que se ha de considerar es el peso de las cenizas antes de la digestión, es decir, antes de la puesta en contacto con el licor lixivante. De esta manera, el licor lixivante y las cenizas pueden formar de forma intermedia una pasta o una suspensión, pero se añade una cantidad de agua suficiente antes de la implementación de la etapa b) del presente método para obtener la relación en peso entre dicha primera fase líquida y las cenizas mencionada anteriormente. De esta manera, se facilita la separación efectuada en la etapa b) y se mejora el aprovechamiento de las cenizas.

[0024] La etapa a) del presente método puede realizarse a una temperatura comprendida entre 20 °C y 95 °C, de forma ventajosa entre 20 °C y 80 °C, preferiblemente entre 50 °C y 80 °C, en particular entre 50 °C y 65 °C. La implementación de la digestión de las cenizas entre 50 °C et 80 °C permite controlar la viscosidad del medio de

reacción y evitar los problemas de procesamiento relacionados con la lixiviación de las cenizas, y principalmente la sedimentación compacta del medio de reacción.

5 **[0025]** La etapa b) del presente método puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre 20 °C y 95 °C, de forma ventajosa entre 20 °C y 80 °C. La etapa b) del presente método puede llevarse a cabo a una temperatura superior a 40 °C, preferiblemente entre 50 °C y 80 °C, en particular entre 50 °C y 65 °C. La implementación de la etapa b) del presente método a una temperatura comprendida entre 50 °C y 80 °C también permite favorecer la calidad de la separación de las fases y mejorar el rendimiento global del método.

10 **[0026]** La digestión de las cenizas mediante el licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución se lleva a cabo durante un periodo comprendido entre 5 minutos y 8 horas, de forma ventajosa entre 5 minutos y 4 horas, preferiblemente entre 5 minutos y 2 horas. La digestión de las cenizas mediante el licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución se lleva a cabo durante un periodo entre 5 minutos y 45 minutos, más en concreto entre 30 minutos y 45 minutos. Se observan buenos rendimientos de extracción, por ejemplo > 90 % para el fósforo, incluso cuando la duración de la etapa de digestión está comprendida entre 5 minutos y 2 horas, de forma ventajosa entre 5 minutos y 45 minutos. Esto permite mejorar la viabilidad económica e industrial del presente método.

15 **[0027]** De forma ventajosa, el presente método se aplica al tratamiento de cenizas procedentes de la incineración de lodos de las plantas depuradoras, de huesos o de estiércol. Las cenizas tratadas por el presente método comprenden un contenido de fósforo, expresado en porcentaje en peso de fosfatos PO_4 en las cenizas, de al menos 7 %, preferiblemente entre 7 % y 67,5 %, en particular entre 7 % y 47 %, más en particular entre 20 % y 47 %. Contenidos de fósforo en las cenizas de al menos 7 % en peso de fosfatos, preferiblemente entre 7 % y 20 **[0028]** Preferiblemente, cuando las cenizas comprenden fósforo, la masa absoluta de fósforo, expresada en g de PO_4 , en dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos obtenida en la etapa b) es superior a la masa absoluta de fósforo, expresada en g de PO_4 , en dicho licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución implementado inicialmente en la etapa a) del presente método para digerir las cenizas. De esta manera, se extrae el fósforo contenido en las cenizas y se solubiliza mediante el licor lixivante permitiendo el enriquecimiento de dicha primera fase líquida con fosfato. Preferiblemente, cuando el licor lixivante es una solución de ácido fosfórico, dicha primera fase líquida obtenida en la etapa b) es una solución de ácido fosfórico enriquecido con fosfato.

25 **[0029]** El presente método presenta un buen rendimiento de extracción de al menos una parte de los metales contenidos en las cenizas, principalmente en forma de sales de fosfatos solubles en agua. Por ejemplo, al menos 80 %, de forma ventajosa al menos 90 %, preferiblemente al menos 95 %, del calcio o del magnesio presente en las cenizas se digiere en la etapa a) y se recupera en dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos obtenida en la etapa b). También se obtienen valores similares para el aluminio o el hierro u otros metales presentes en las cenizas. En particular, el presente método presenta un buen rendimiento de extracción del fósforo contenido en las cenizas, cuando estas últimas lo contienen. Al menos 85 % del fósforo presente en las cenizas se digiere en la etapa a) y se recupera en dicha primera fase líquida en forma de iones fosfatos, de forma ventajosa al menos 90 %, preferiblemente al menos 95 %, en particular la menos 98 %.

30 **[0030]** Dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos y obtenida en la etapa b) puede recuperarse y puede formar una solución de ácido fosfórico. Dicha primera fase líquida puede utilizarse como materia prima para la producción de abono. Esta última puede comprender además sales de fosfatos metálicos, tales como fosfato de aluminio, fosfato de calcio, fosfato de hierro o fosfato de magnesio. Esta solución de ácido fosfórico obtenida en la etapa b) puede utilizarse como tal. Según la composición de las cenizas, dicha primera fase líquida también puede comprender sales de sulfatos tales como sulfato de aluminio, sulfato de calcio, sulfato de hierro o sulfato de magnesio.

35 **[0031]** Según un modo de realización preferido, la etapa a) del presente método puede realizarse en un primer reactor de corriente paralela que comprende uno o varios compartimentos, de forma ventajosa entre 2 y 12 compartimentos, preferiblemente entre 2 y 5 compartimentos, en particular entre 3 y 5 compartimentos. Los compartimentos están dispuestos en serie y se comunican entre sí por la parte inferior de los mismos. Las cenizas y el licor lixivante que contiene iones fosfatos pueden, por ejemplo, introducirse en un primer compartimento. El lodo formado de esta manera pasa entonces a cada uno de los demás compartimentos que pueden utilizarse de esta manera para modular o controlar el tiempo de reacción, y optimizar la mezcla de los compuestos. El último compartimento de dicho primer reactor de corriente paralela de la etapa a) está conectado a un medio de separación entre la primera fase líquida y la primera fase sólida procedente de la etapa. Preferiblemente, la separación entre la primera fase líquida y la primera fase sólida se realiza por filtración. De esta manera, el último compartimento de dicho primer reactor de corriente paralela de la etapa a) está conectado a un filtro mediante un conducto que permite el transporte de la mezcla de reacción obtenida al final de la etapa a) hacia el filtro donde se llevará a cabo la etapa b) del presente método. De forma opcional, puede colocarse un depósito de almacenamiento tapón entre el último compartimento del primer reactor de corriente paralela utilizado para la

implementación de la etapa a) y el filtro utilizado para la implementación de la etapa b). En este caso, la mezcla de reacción obtenida al final de la etapa a) se transfiere del depósito tapón hacia el filtro de la etapa b).

5 **[0032]** El presente método también puede comprender una etapa c) de purificación de dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos obtenida en la etapa b) para formar una segunda fase líquida que comprende iones fosfatos. La purificación de dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos permite disminuir en particular el contenido de uno o varios iones metálicos presentes en dicha primera fase líquida y mencionados anteriormente, es decir, los iones metálicos procedentes de los metales de las columnas 1 a 16 de la tabla periódica, preferiblemente Na, K, Li, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Ge, Sn, In, Sb, Pb o Bi o iones procedentes de los siguientes elementos Si, S, As; en particular, Ca, Mg, 10 Fe, Al. La purificación también puede permitir separar los diferentes iones metálicos presentes en dicha primera fase líquida para aprovechar los mismos de forma independiente los unos de los otros. Según un modo de realización particular, dicha segunda fase líquida puede ser entonces una solución de ácido fosfórico purificada, es decir, cuyo contenido en diferentes iones metálicos tales como calcio, magnesio, aluminio, hierro u otros iones metálicos puede disminuirse con respecto al contenido de estos iones en dicha primera fase líquida, pudiendo 15 también esta última ser según un modo de realización particular una solución de ácido fosfórico.

[0033] La etapa c) de purificación puede ser una purificación por extracción líquido-líquido. De esta manera, la etapa c) de dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos incluye:

20 (i) extracción de los iones fosfatos contenidos en dicha primera fase líquida con un solvente orgánico, para formar una fase de extracción orgánica que contiene iones fosfatos y una fase de extracción acuosa que contiene impurezas;

(ii) reextracción de dicha fase de extracción orgánica, por un agente de reextracción acuoso para formar una fase de reextracción acuosa y una fase orgánica pobre en iones fosfatos;

(iii) separación de la fase de reextracción acuosa que contiene iones fosfatos y la fase orgánica, siendo dicha fase de reextracción acuosa que contiene iones fosfatos dicha segunda fase líquida.

25 **[0034]** El solvente orgánico se selecciona preferiblemente de entre el grupo consistente en metilisobutilcetona, butanol, pentanol, solventes orgánicos en C₄ a C₇, y mezclas de los mismos. La etapa de purificación puede constar además, preferiblemente antes de la extracción o la reextracción de la fase de extracción orgánica que contiene iones fosfatos, de las etapas consistentes en:

30 - lavar dicha fase de extracción orgánica que contiene iones fosfatos con una solución acuosa para obtener una fase orgánica lavada que contiene iones fosfatos y una fase acuosa que contiene impurezas y una cierta cantidad de iones fosfatos;

35 - separar la fase orgánica lavada obtenida que contiene iones fosfatos. Esta fase orgánica es adecuada para dicha reextracción. La purificación por extracción líquido-líquido puede constar además de una destilación por arrastre de vapor de las trazas de agente de extracción orgánico de dicha segunda fase líquida. La etapa c) de purificación por extracción líquido-líquido puede comprender también la adición de un ácido fuerte a dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos obtenida en la etapa b) antes de la etapa (i) mencionada anteriormente. Esto permite aumentar el rendimiento de extracción.

40 **[0035]** De forma alternativa, la purificación de dicha primera fase líquida realizada en la etapa c) comprende la aplicación de un intercambio iónico para producir dicha segunda fase líquida. En lo que respecta a una extracción líquido-líquido, la purificación por la aplicación de un intercambio iónico permite obtener un mejor rendimiento de iones fosfatos en dicha segunda fase líquida. La aplicación de un intercambio iónico puede realizarse mediante una o varias resinas intercambiadoras de iones, de forma ventajosa de cationes o de aniones o una mezcla, preferiblemente de cationes. Preferiblemente, las resinas intercambiadoras de iones comprenden grupos funcionales ácidos. En particular, los grupos funcionales ácidos contenidos en las resinas intercambiadoras de 45 iones presentan un pKa inferior al pKa del par ácido-base cuya base conjugada está formada por los iones fosfatos obtenidos en la etapa b). De forma ventajosa, las resinas intercambiadoras de iones, preferiblemente de cationes, comprenden grupos funcionales ácidos que presentan un pKa inferior al pKa del par H₃PO₄/H₂PO₄⁻. La aplicación de un intercambio iónico puede comprender la aplicación de una resina intercambiadora de aniones para recuperar los óxidos de arsénico generados eventualmente durante la implementación del presente método.

50 **[0036]** Dichas una o varias resinas intercambiadoras de cationes, pueden regenerarse de forma independiente las unas de las otras mediante una solución de ácido, de forma ventajosa de ácido clorhídrico, de ácido nítrico o de ácido sulfúrico. Dicho ácido puede ser un ácido fuerte. La regeneración de las resinas intercambiadoras de iones produce una solución acuosa que comprende sales de metales atrapadas por las resinas. Estas sales pueden ser sales de cloruro, de nitrato o de sulfato. Preferiblemente, dichas una o varias resinas intercambiadoras de cationes 55 pueden regenerarse de forma independiente las unas de las otras mediante una solución de ácido clorhídrico o una solución de ácido sulfúrico o una mezcla de las mismas. Se puede formar una solución acuosa que comprende una o varias sales de cloruro o una o varias sales de sulfato o una mezcla de los mismos. Las sales pueden ser

sales de cloruro de metales seleccionados de entre los metales de las columnas 1 a 16 de la tabla periódica (metales y metales de transición, tierras raras, As) o sales de sulfato de metales seleccionados de entre los metales de las columnas 1 a 16 de la tabla periódica (metales y metales de transición, tierras raras, As).

5 **[0037]** De forma general, las cenizas utilizadas en el presente método comprenden principalmente calcio, magnesio, aluminio, hierro, silicio o fósforo en contenidos que varían en función del origen de las cenizas. El silicio se recupera principalmente en dicha primera fase sólida. Preferiblemente, el fósforo se recupera en dicha primera fase líquida o dicha segunda fase líquida en forma de ácido fosfórico. Cuando dichas una o varias resinas intercambiadoras de cationes se regeneran de forma independiente las unas de las otras mediante una solución de ácido clorhídrico, se forma una solución acuosa que comprende cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de aluminio o cloruro de hierro, o sus mezclas, para cada una de las resinas intercambiadoras de cationes. Estas soluciones acuosas pueden recuperarse y aislarse para aprovecharse después en diferentes campos técnicos tales como, por ejemplo, la construcción y el tratamiento de las aguas utilizadas en las plantas depuradoras. Estas soluciones acuosas también pueden secarse, concentrarse para obtener un producto comercial. Las sales también pueden precipitarse según métodos conocidos por el experto en la materia. El presente método se aplica de la misma manera para recuperar la totalidad o parte del resto de metales presentes en las cenizas. Esto resulta posible multiplicando el número de resinas intercambiadoras de iones. De esta manera, pueden obtenerse soluciones acuosas que comprenden sales de metales, tales como Na, K, Li, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Ge, Sn, In, Sb, Pb o Bi, durante la regeneración de dichas resinas intercambiadoras de iones. El presente método permite entonces extraer la totalidad o parte de los diferentes metales contenidos en las cenizas y recuperarlos, preferiblemente en forma de soluciones de sales de cloruro. De forma alternativa, si dichas resinas intercambiadoras de iones se regeneran por una solución de ácido sulfúrico o nítrico, se obtienen soluciones acuosas de sales de nitrato o de sulfato en lugar de soluciones acuosas de sales de cloruro.

25 **[0038]** De esta manera, el presente método permite aprovechar las cenizas tal como se describen en la presente invención extrayendo en particular la totalidad o parte del aluminio, calcio, magnesio, hierro o fósforo presente en las mismas. Dependiendo de la composición inicial de las cenizas, se pueden extraer y recuperar otros metales. Preferiblemente, el fósforo se recupera en forma de una solución acuosa de ácido fosfórico. Como se ha mencionado anteriormente, se puede recuperar la totalidad o parte del aluminio, calcio, magnesio o hierro en forma de una solución acuosa de cloruro de calcio, de aluminio, de magnesio o de hierro.

30 **[0039]** El presente método también puede comprender una etapa de concentración de dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos o de dicha segunda fase líquida que comprende iones fosfatos.

35 **[0040]** El presente método también puede comprender además una etapa de tratamiento con carbón activo de dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos obtenida en la etapa b) o de dicha segunda fase líquida que comprende iones fosfatos obtenida en la etapa c). Este tratamiento permite eliminar la totalidad o parte de la dioxina o del mercurio eventualmente presente en dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos obtenida en la etapa b) o de dicha segunda fase líquida que comprende iones fosfatos obtenida en la etapa c).

[0041] Según un modo de realización particular de la invención, dicha segunda fase líquida que comprende iones fosfatos obtenida en la etapa c) es una solución de ácido fosfórico. Esta puede obtenerse utilizando en la etapa a) una solución de ácido fosfórico como licor lixivante que comprende iones fosfatos en solución.

40 **[0042]** Según un modo de realización preferido, una parte de dicha primera fase líquida o de dicha segunda fase líquida que comprende iones fosfatos se recicla para utilizarse en la etapa a) como licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución. Por tanto, el método puede llevarse a cabo de forma continua.

[0043] Según un modo de realización particular de la invención, el licor lixivante es una solución de ácido fosfórico y el presente método puede comprender:

- 45 a) la digestión de cenizas que comprenden un contenido de fósforo, expresado en porcentaje en peso de PO_4 en las cenizas, de al menos 1 % por una primera solución de ácido fosfórico para formar una primera fase sólida que comprende impurezas y una primera fase líquida que comprende iones fosfatos, la relación en peso entre dicha primera solución de ácido fosfórico y las cenizas es superior o igual a 2, de forma ventajosa superior a 4, preferiblemente superior a 5,
- 50 b) la separación de dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos de dicha primera fase sólida,
- b') opcionalmente tratamiento de la primera fase líquida que comprende iones fosfatos mediante carbón activo,
- c) purificación de dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos, preferiblemente, mediante la aplicación de un intercambio iónico o mediante extracción líquido-líquido para obtener una segunda solución de ácido fosfórico,
- 55 c') opcionalmente tratamiento de dicha solución de ácido fosfórico mediante carbón activo. El peso de dicha primera solución de ácido fosfórico se determina por el peso de la solución de ácido fosfórico y el peso de agua

añadido si dicha primera solución de ácido fosfórico se diluye antes, durante o después de la puesta en contacto con las cenizas. La digestión se realiza preferiblemente a una temperatura comprendida entre 20 °C y 95 °C, de forma ventajosa entre 20 °C y 80 °C, preferiblemente entre 50 °C y 80 °C, en particular entre 50 °C y 65 °C, de forma ventajosa durante un periodo comprendido entre 5 minutos y 8 horas, de forma ventajosa entre 5 minutos y 4 horas, preferiblemente entre 5 minutos y 2 horas, en particular entre 15 minutos y 45 minutos, de forma preferente entre 30 y 45 minutos. Preferiblemente, la primera solución de ácido fosfórico presenta un porcentaje másico de iones fosfatos comprendido entre 7 % y 50 %, en particular entre 7 % y 40 %, de forma preferente entre 13 % y 28 % en peso de iones fosfatos en función del peso total de la primera solución de ácido fosfórico. Los iones fosfatos considerados para la determinación del porcentaje másico de iones fosfatos anteriores son los iones fosfatos con la forma H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} .

[0044] Según otro aspecto de la invención, cuando las cenizas contienen fósforo, estas pueden utilizarse para aumentar la masa absoluta de fosfato de una solución acuosa de ácido fosfórico. De hecho, aplicando el presente método en el que el licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución es una solución de ácido fosfórico, dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos o dicha segunda fase líquida que comprende iones fosfatos obtenida es una solución de ácido fosfórico en la que la masa absoluta de fosfato (en g de PO_4) ha aumentado con respecto a la masa absoluta de fosfato en el licor lixivante (en g de PO_4).

[0045] El presente método puede aplicarse a cenizas que contienen principalmente aluminio, hierro, calcio o magnesio o sus mezclas, y poco fósforo (menos de 1 % en peso de PO_4). En este caso, dicha primera fase líquida comprenderá sales de fosfato de aluminio, de calcio, de hierro o de magnesio o sus mezclas. La implementación de la etapa c) de purificación, por ejemplo mediante la aplicación de intercambios iónicos o mediante extracción líquido-líquido, permitirá recuperar una segunda fase líquida que comprende iones fosfatos en solución, p. ej., una solución de ácido fosfórico, si el licor lixivante utilizado en la etapa a) fuera una solución de ácido fosfórico. Además, la regeneración de las resinas intercambiadoras de iones permitirá recuperar principalmente soluciones acuosas de sal de aluminio, de calcio, de magnesio o de hierro o sus mezclas y eventualmente otras soluciones acuosas de sales metálicas procedentes de los metales eventualmente presentes en las cenizas tales como Na, K, Li, Rb, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Ge, Sn, In, Sb, Pb o Bi.

[0046] La figura 1 representa un diagrama de bloques del método según un modo de realización particular de la presente invención. El reactor de digestión 3 es alimentado por las cenizas 1 y una solución de ácido fosfórico 2. Después de la digestión de las cenizas 1 en las condiciones del presente método, el medio de reacción se somete a una filtración sobre un filtro-prensa 4 para separar la primera fase sólida 5 de la primera fase líquida 6 que comprende iones fosfatos en solución. La primera fase líquida se trata en 7 con carbón activo 8. El residuo sólido procedente de este tratamiento se evacúa en 8' y la fase líquida 9 procedente de este tratamiento se trata mediante 3 resinas intercambiadoras de cationes, 10, 10' y 10'', colocadas en serie. El número de resinas intercambiadoras de cationes se limita a 3 en este ejemplo en aras de claridad y de concisión, pero en la práctica a nivel industrial, el número de resinas intercambiadoras de cationes podrá ser más elevado, por ejemplo, entre 20 y 100 resinas intercambiadoras de cationes en función del grado de pureza de dicha segunda fase líquida y del número de metales que se hayan de recuperar. Las fases líquidas 9', 9'' y 9''' corresponden a las fases líquidas tras la resina intercambiadora de cationes correspondiente. Las fases líquidas 9', 9'' y 9''' son soluciones de ácido fosfórico cuya pureza se mejora según los pasos en las resinas intercambiadoras de cationes. La totalidad o parte de la solución de ácido fosfórico obtenida en 9''' puede recuperarse o almacenarse en 14 o reciclarse para alimentar el reactor de digestión 3. Las resinas intercambiadoras de iones 10, 10', 10'' se regeneran de forma independiente las unas de las otras mediante una solución de ácido clorhídrico 11, 11' u 11''. La solución acuosa 12 recuperada como consecuencia de la regeneración de la resina intercambiadora 10 comprende principalmente cloruro de calcio, o cloruro de magnesio o una mezcla de los dos. Las soluciones acuosas 12' y 12'' recuperadas como consecuencia de la regeneración de la resina intercambiadora 10' y 10'' comprenden principalmente cloruro de aluminio, o cloruro de hierro o una mezcla de los dos.

Método para determinar el contenido de metales

[0047] El contenido de metales en una muestra se determinaron por espectrometría de emisión óptica (ICP-OES: *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) utilizando un espectrómetro Agilent 710 Axial serie ICP optical emission spectrometer equipado con un nebulizador (One Neb insert concentric ICP) y con una antorcha de plasma (lo-flw, Quartz, inlet tbg, axial). Las muestras y los estándares se prepararon en recipientes previamente limpiados mediante una solución diluida de ácido nítrico (193 g de ácido nítrico al 96 %, diluida hasta 1000 mL con agua destilada). Los aparatos se calibraron mediante el siguiente protocolo utilizando soluciones estándar de $Pb(NO_3)_2$ con una concentración de plomo de 100 mg/L, de $Cd(NO_3)_2$ con una concentración de cadmio de 100 mg/L, de $Hg(NO_3)_2$ con una concentración de mercurio de 100 mg/L, de H_3AsO_4 con una concentración de arsénico de 100 mg/L, y de $Y(NO_3)_3$ con una concentración de itrio de 100 mg/L. A partir de cada una de las soluciones de $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Hg(NO_3)_2$ y H_3AsO_4 se preparó una serie de 7 muestras de calibración a 0,01 ppm, 0,05 ppm, 0,1 ppm, 0,5 ppm, 1 ppm y 5 ppm. En cada muestra, se añadieron 200 μ L de la solución estándar de $Y(NO_3)_3$, a continuación se diluyó cada muestra con la solución diluida de ácido nítrico anterior para obtener un volumen de 100 mL. Las muestras que se habían de analizar mediante ICP-OES se prepararon mezclando en un matraz de 100 mL que contenía 50 mL de la solución diluida de ácido nítrico tal y como se preparó

anteriormente, 10 g de la muestra que se había de analizar y a continuación 200 µL de la solución estándar de $Y(NO_3)_3$. A continuación, se ajustó el volumen a 100 mL añadiendo la solución diluida de ácido nítrico. La solución obtenida de esta manera se agitó vigorosamente.

Ejemplo 1

- 5 **[0048]** Se prepara un licor lixiviante que comprende una solución de ácido fosfórico al 20,7 % en peso de iones fosfatos a partir de 481,1 g de una solución de ácido fosfórico al 85 % en peso de H_3PO_4 y de 1510,1 g de agua. En un reactor de digestión, se ponen en contacto 100 g de cenizas procedentes de la incineración de lodos de plantas depuradoras con la solución de ácido fosfórico al 20,7 % en peso de iones fosfatos tal y como se prepara anteriormente. Las cenizas comprenden 36,2 % de fósforo (expresado en porcentaje % en peso en forma de PO_4).
- 10 La digestión de las cenizas se realiza durante 30 minutos a 60 °C. La mezcla de reacción se filtra en un filtro-prensa. El filtrado se purifica mediante la aplicación de 6 resinas intercambiadoras de cationes (Lewatit® S2568H - Lanxess) dispuestas en serie. La solución acuosa de ácido fosfórico recuperada tras la sexta resina intercambiadora de cationes comprende 98 % del fosfato presente inicialmente en el reactor de digestión, es decir, del fosfato presente inicialmente en las cenizas y en el licor lixiviante. Esta solución de ácido fosfórico se concentra para obtener una solución al 54 % en peso de P_2O_5 . La aplicación de las resinas intercambiadoras de cationes permite purificar la solución de ácido fosfórico. La tabla 1 anterior recoge el contenido de diferentes metales contenidos en la solución de ácido fosfórico antes de la purificación y tras cada una de las resinas intercambiadoras de iones.

Tabla 1 - Contenido de metales (ppm) en la solución de ácido fosfórico

Metales	Cenizas	Antes de la purificación	1ª columna	2ª columna	3ª columna	4ª columna	5ª columna	6ª columna
Al	39000	1101	915	426	152	73	n.d.	41
As	32	1,6	1,56	1,73	1,67	1,75	1,64	1,78
Ca	78000	4048	275	39	<	<	<	<
Cd	2	0,5	<	<	<	<	<	<
Cr	90	4,2	3,74	3,81	3,23	2,96	2,53	2,5
Fe	110000	2144	1942	1758	1588	1475	1143	1009
K	13200	897	92	43	10	2	n.d.	n.d.
Mg	14100	1012	193	8	1	<	<	<
Mn	1456	73	15	1	0,1	<	<	<
Mo	17	1,4	1,35	1,5	1,43	1,48	1,49	1,61
Na	3600	229	45	<	<	<	<	<
Ni	126	4,9	0,6	<	<	<	<	<
Pb	169	12	1	0,35	<	<	<	<
Sr	454	29	1,45	0,12	<	<	<	<
Zn	1598	100	14,5	0,1	<	<	<	<
Si	140000	<250	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

* el signo «<» indica que el contenido es inferior al límite de detección

- 20 **[0049]** La aplicación de las resinas intercambiadoras de iones, preferiblemente de cationes, permite eliminar una parte de los metales presentes en la solución de ácido fosfórico obtenida después de la etapa b) del presente método. Los contenidos de magnesio, calcio, aluminio o hierro disminuyeron claramente. Las diferentes columnas se regeneraron de forma independiente las unas de las otras mediante una solución de ácido clorhídrico al 5 %.
- 25 Las soluciones acuosas recuperadas después de la regeneración de las columnas 1 y 2 comprenden cloruro de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de hierro y cloruro de aluminio. Las soluciones acuosas recuperadas después de la regeneración de las columnas 3 a 6 comprenden principalmente cloruro de hierro y cloruro de aluminio.

Ejemplo 2

- 30 **[0050]** Se reprodujo el ejemplo 1 utilizando soluciones de ácido fosfórico de concentraciones diferentes para implementar la digestión de las cenizas. Se prepararon cuatro soluciones de ácido fosfórico respectivamente al 9,9 % en peso de iones fosfatos, 13,8 % en peso de iones fosfatos, 27,6 % en peso de iones fosfatos, y 34,5 % en peso de iones fosfatos a partir de una solución de ácido fosfórico al 85 % en peso de H_3PO_4 .

Tabla 2 - resultados de la digestión de cenizas mediante soluciones de ácido fosfórico con diferentes concentraciones

Ejemplo	Cenizas (g)	% másico de iones fosfatos en el licor lixiviante	% másico de iones fosfatos en el filtrado	Rendimiento (%)
2A	100	9,9	11,1	90
2B	100	13,8	15,4	95,5
2C	100	20,7	22,2	98
2D	100	27,6	29,0	99
2E	100	34,5	36,6	98

5 **[0051]** Como muestran los resultados recogidos en la tabla 2, el contenido de fosfato en la solución obtenida después de la filtración (después de la etapa b) del presente método) es superior al contenido de fosfato del licor lixiviante. El fósforo presente en las cenizas se extrajo y se aprovechó en forma de una solución de ácido fosfórico. El rendimiento, mencionado en la tabla 2, corresponde a la cantidad de fosfato recuperado en el filtrado de la etapa b) del presente método con respecto a la cantidad de fosfato presente inicialmente, es decir, en las cenizas y en el licor lixiviante. Este rendimiento es excelente cuando la digestión de las cenizas se lleva a cabo mediante el licor lixiviante utilizado en los ejemplos 2C, 2D o 2E.

10 **Ejemplo 3**

15 **[0052]** Cenizas (100g) que comprendían en particular 18,1 % en peso de silicio, 8,7 % en peso de aluminio, 15,7 % en peso de calcio, 2,3 % de hierro, 1,5 % en peso de magnesio se trataron con una 1992 g de una solución de ácido fosfórico (20,7 % en peso de iones fosfatos) a 60 °C durante 45 minutos. Las cenizas contenían menos de un 1 % en peso de fósforo (expresado en % en peso de PO₄). El medio de reacción se filtró mediante un filtro-prensa. Se purificó la fase líquida mediante la aplicación de 5 resinas intercambiadoras de iones colocadas en serie (Lewatit® S2568H - Lanxess). Una solución de ácido fosfórico que presentaba bajo contenido de iones metálicos se recuperó después de esta purificación. Las resinas intercambiadoras de iones se regeneraron con una solución de ácido clorhídrico al 5 % y se recuperaron cinco soluciones acuosas. El rendimiento de extracción de aluminio, calcio, magnesio y hierro fue respectivamente de 95 %, 98 %, 98 % y 81 %.

REIVINDICACIONES

1. Método de tratamiento de cenizas procedentes de la incineración de desechos, preferiblemente procedentes de la incineración de lodos de plantas depuradoras, de huesos o de estiércol, que comprende las etapas de:
- 5 a) digestión de las cenizas mediante un licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución para formar una primera fase sólida que comprende impurezas y una primera fase líquida que comprende iones fosfatos, presentando dicho licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución un porcentaje másico de iones fosfatos comprendido entre 1 % y 85 %,
- b) separación entre dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos y dicha primera fase sólida
- 10 **caracterizado por que** las cenizas comprenden un contenido de fósforo en las cenizas, expresado en porcentaje en peso de fosfatos en forma PO_4 , de al menos 7 %, y **por que** la etapa a) se lleva a cabo durante un periodo comprendido entre 5 minutos y 45 minutos y a una temperatura superior a 40 °C.
- 15 2. Método según la reivindicación 1 **caracterizado por que** comprende además una etapa c) de purificación de dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos para formar una segunda fase líquida que comprende iones fosfatos, realizándose dicha purificación mediante extracción líquido-líquido o mediante la aplicación de un intercambio iónico.
3. Método según la reivindicación 1 o 2 **caracterizado por que** la relación en peso entre dicho licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución y las cenizas es superior o igual a 2, de forma ventajosa superior a 4, preferiblemente superior a 5.
- 20 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** dicho licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución presenta un porcentaje másico de iones fosfatos comprendido entre 7 % y 55 %, preferiblemente entre 7 % y 50 %, en particular entre 7 % y 40 % en peso de iones fosfatos en función del peso total del licor lixivante.
- 25 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** el licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución es una solución de ácido fosfórico, preferiblemente una solución que comprende al menos 98,5 % en peso de ácido fosfórico.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** la digestión de las cenizas por el licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución en la etapa a) se lleva a cabo durante un periodo comprendido entre 30 minutos y 45 minutos.
- 30 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** la digestión de las cenizas por el licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución en la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 50 °C y 80 °C, preferiblemente entre 50 °C y 65 °C.
- 35 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** las cenizas comprenden un contenido de fósforo en las cenizas, expresado en porcentaje en peso de fosfatos en forma PO_4 , de al menos 7 %, preferiblemente entre 7 % y 67,5 %, y preferiblemente al menos 85 % del fósforo presente en las cenizas se digiere en la etapa a) y se recupera en dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos y se obtiene en la etapa b), de forma ventajosa al menos 90 %, preferiblemente al menos 95 %, en particular al menos 98 %.
- 40 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** la etapa a) se lleva a cabo en un reactor de corriente paralela que comprende entre 2 y 12 compartimentos, preferiblemente entre 2 y 5 compartimentos, en particular entre 3 y 5 compartimentos.
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 2 a 9 **caracterizado por que** la etapa c) se lleva a cabo mediante la aplicación de intercambio iónico utilizando una o varias resinas intercambiadoras de iones.
- 45 11. Método según la reivindicación anterior **caracterizado por que** dichas una o varias resinas intercambiadoras de iones se regeneran de forma independiente las unas de las otras mediante una solución de ácido.
12. Método según la reivindicación anterior **caracterizado por que** el ácido es ácido clorhídrico o ácido sulfúrico o una mezcla de los mismos, y una o varias soluciones acuosas que comprenden sales de cloruro o sales de sulfato o una mezcla de las mismas se recuperan durante la regeneración de dichas resinas intercambiadoras de iones.
- 50 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** dicha segunda fase líquida que comprende iones fosfatos obtenida en la etapa c) es una solución de ácido fosfórico.

14. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** una parte de dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos o de dicha segunda fase líquida que comprende iones fosfatos se recicla para utilizarse en la etapa a) como licor lixivante que contiene iones fosfatos en solución.

15. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por que** comprende las etapas de:

- 5 a) la digestión de cenizas procedentes de la incineración de lodos de plantas depuradoras, de huesos o de estiércol, que comprenden un contenido de fósforo, expresado en porcentaje en peso de PO₄ en las cenizas, de al menos 7 %, por una primera solución de ácido fosfórico para formar una primera fase sólida que comprende impurezas y una primera fase líquida que comprende iones fosfatos; la relación en peso entre dicha primera solución de ácido fosfórico y las cenizas es superior o igual a 2, de forma ventajosa superior a 4,
- 10 preferiblemente superior a 5; preferiblemente dicha primera solución de ácido fosfórico presenta un porcentaje másico de iones fosfatos comprendido entre 7 % y 55 % en peso de iones fosfatos en función del peso total del licor lixivante; llevándose a cabo la digestión durante un periodo comprendido entre 5 minutos y 45 minutos y a una temperatura comprendida entre 50 °C y 65 °C;
- b) la separación de dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos de dicha primera fase sólida,
- 15 b') opcionalmente tratamiento de la primera fase líquida que comprende iones fosfatos mediante carbón activo,
- c) purificación de dicha primera fase líquida que comprende iones fosfatos, preferiblemente, mediante la aplicación de un intercambio iónico o mediante extracción líquido-líquido para obtener una segunda solución de ácido fosfórico,
- c') opcionalmente tratamiento de dicha solución de ácido fosfórico mediante carbón activo.
- 20 preferiblemente la etapa a) se lleva a cabo en un reactor de corriente paralela que comprende entre 2 y 12 compartimentos, preferiblemente entre 2 y 5 compartimentos, en particular entre 3 y 5 compartimentos.

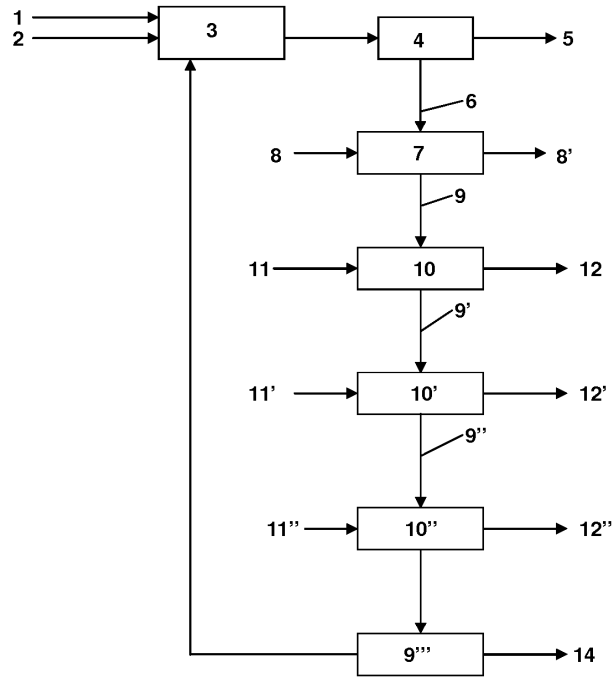


Fig. 1