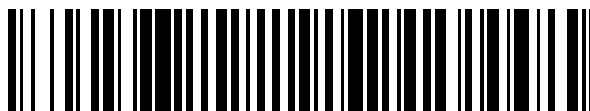


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 243**

51 Int. Cl.:

C02F 1/20 (2006.01) **C02F 1/00** (2006.01)
C02F 1/42 (2006.01)
C02F 1/52 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)
B01D 19/00 (2006.01)
B01J 39/04 (2006.01)
C02F 3/12 (2006.01)
B01J 39/05 (2006.01)
C02F 101/10 (2006.01)
C02F 101/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2017** **E 17162458 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018** **EP 3222587**

54 Título: **Métodos para la eliminación y recuperación de fósforo**

30 Prioridad:

24.03.2016 EP 16162274

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.02.2019

73 Titular/es:

**HSY HELSINGIN SEUDUN
YMPÄRISTÖPALVELUT -KUNTAYHTYMÄ
(100.0%)
PL 100
00066 HSY, FI**

72 Inventor/es:

**FRED, TOMMI;
HEINONEN, MARI;
LINDELL, PAULA y
REUNA, SINI**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 702 243 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

Métodos para la eliminación y recuperación de fósforo

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un método de eliminación y recuperación de fósforo, especialmente de un agua residual.

10 **ANTECEDENTES**

El agua residual de diversos orígenes se trata en plantas de tratamiento de aguas residuales, con el fin de eliminar residuos perjudiciales para los seres humanos, animales, cuerpos receptores de agua y la naturaleza en general. Normalmente, se elimina residuo orgánico, fósforo y nitrógeno del agua residual. El agua purificada después o bien se devuelve al cuerpo de agua (tal como un río, un lago o un mar) o bien se reutiliza como tal (en agricultura o industria o tal como un agua cruda para purificación de agua potable). El fósforo es, entre otros nutrientes, responsable de la eutrofización de aguas naturales. Por otro lado, el fósforo es un material esencial para la producción de fertilizantes así como para otros fines de la industria química, mientras que al mismo tiempo se está volviendo cada vez más difícil extraerlo de la naturaleza y las reservas se agotan. Una circulación de fósforo posible fluye a través del procedimiento de tratamiento de aguas residuales, lo que lo hace una fuente de material de partida interesante de fósforo recuperado. Tecnologías de recuperación existentes se centran en corrientes laterales de los procedimientos de tratamiento de aguas residuales, es decir, procedimientos de tratamiento de lodos de aguas residuales o incluso ceniza de lodos quemados. Sin embargo, la cantidad de fósforo en las corrientes laterales de aguas residuales es normalmente bastante baja, haciendo por tanto menos rentable su recuperación debido a las pequeñas corrientes de producto obtenidas. Además, la recuperación de fósforo a partir de cenizas conduce a un rendimiento bastante bajo de fósforo, si se compara con la cantidad de fósforo introducido en el procedimiento, y ya que los metales pesados se concentran en las cenizas, reciclar las cenizas es bastante complejo. Además, muy pocas técnicas tienen en cuenta el reciclaje de posibles agentes de precipitación y el efecto que tiene dicho reciclaje en los aspectos económicos del procedimiento.

El documento EP 2904892 presenta un método para extraer fósforo y nitrógeno a partir de lodos. El método es adecuado para lodos que contienen altas cantidades de fósforo y nitrógeno y no da directamente como resultado una corriente de agua que pudiera desecharse en un río o un mar. El documento DE 10 2014 112108 da a conocer un método tradicional donde se precipita el fósforo en los lodos, se tratan los lodos y el fósforo se recupera de los lodos. El documento US 4.565.680 presenta un método de recuperar fósforo y aluminio a partir de ácido consumido de un proceso de aluminio. El método no requiere usar un agente precipitante, ya que el aluminio está presente en ácido consumido.

40 **OBJETOS Y SUMARIO DE LA INVENCION**

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para la eliminación y recuperación de fósforo a partir de corriente principal de proceso de aguas residuales o corrientes iguales de residuos líquidos, tales como de aguas residuales tratadas biológicamente así como asegurar eliminación eficaz del fósforo de estas corrientes de líquidos. Adicionalmente, el potencial de recuperación puede maximizarse debido a la posición de recuperación de la corriente principal. Un objeto adicional es proporcionar un método de eliminación y recuperación de fósforo que sea aprovechable más ampliamente combinado con varias clases de métodos de tratamiento de aguas residuales, así como también en unidades de tratamiento de aguas residuales de tamaño medio y más pequeñas que métodos conocidos previamente, mientras que al mismo tiempo sean más rentables y que permitan la recogida de fosfato de la corriente principal para unidades de mejoramiento centralizadas, lo que no se ha presentado en métodos previos. Un objeto aún adicional es proporcionar un método y procedimiento en el que los agentes y reactivos usados puedan recircularse al procedimiento que, por lo que conoce el inventor, no era posible en el momento de realizar esta invención. Un objeto todavía adicional es proporcionar un método y procedimiento que permita la revalorización del fósforo recuperado en otras industrias, tales como para uso en fertilizantes.

55 La presente invención se refiere a un método para eliminación y recuperación de fósforo. Normalmente, el método comprende

60 a) una etapa de precipitación para precipitar fósforo de una corriente de líquido que comprende como máximo 30 mg de fósforo por litro y como máximo 50 mg de sólidos en suspensión por litro, usando un agente de precipitación seleccionado de un grupo que consiste en sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$, sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3$ y cloruro de aluminio $AlCl_3$, para formar un precipitado,

b) una primera etapa de separación para separar el precipitado de la corriente de líquido,

65 c) una etapa de disolución para disolver el precipitado en ácido fosfórico para obtener una primera disolución, que comprende dihidrogenofosfato e iones, dependiendo la naturaleza de los iones de la naturaleza del agente de

precipitación, y

d) una segunda etapa de separación para separar el ácido fosfórico y los iones del agente de precipitación, en la que la segunda etapa de separación se lleva a cabo mediante un procedimiento de intercambio iónico.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 ilustra esquemáticamente un procedimiento según una realización.

La figura 2 ilustra esquemáticamente otro procedimiento según una realización.

La figura 3 ilustra esquemáticamente un procedimiento adicional según una realización.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método de eliminación y recuperación de fósforo. Normalmente, el método comprende

a) una etapa de precipitación para precipitar fósforo de una corriente de líquido que comprende como máximo 30 mg de fósforo por litro y como máximo 50 mg de sólidos en suspensión por litro, usando un agente de precipitación seleccionado de un grupo que consiste en sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$, sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3$ y cloruro de aluminio $AlCl_3$, para formar un precipitado,

b) una primera etapa de separación para separar el precipitado de la corriente de líquido,

c) una etapa de disolución para disolver el precipitado en ácido fosfórico para obtener una primera disolución, que comprende dihidrogenofosfato e iones, dependiendo la naturaleza de los iones de la naturaleza del agente de precipitación, y

d) una segunda etapa de separación para separar el ácido fosfórico y los iones del agente de precipitación, en la que la segunda etapa de separación se lleva a cabo mediante un procedimiento de intercambio iónico.

El método y procedimiento por tanto comprende una primera etapa, llevada a cabo en una corriente de líquido que comprende fósforo. La corriente de líquido puede proceder de diversas fuentes, tales como del tratamiento de aguas residuales, procesos de extracción minera u otros procesos industriales. La corriente de líquido se trata ventajosamente de tal manera que no contiene ninguna cantidad importante de sólidos o compuestos orgánicos. Según una realización preferida, el presente método se lleva a cabo después de tratamiento biológico convencional del agua residual, en el que la eliminación de compuestos orgánicos y sólidos en suspensión es un requisito mínimo. En el presente método, el fósforo contenido en la corriente de líquido se precipita posteriormente, usando un agente de precipitación. El presente método se lleva a cabo preferiblemente al final del procedimiento convencional de tratamiento de aguas residuales. Esta etapa ya se diferencia de métodos comúnmente usados en la actualidad de eliminación de fósforo en tratamiento biológico de aguas residuales, ya que el fósforo se elimina ahora sólo al final del tratamiento biológico. Esta precipitación posterior maximiza el flujo y masa del precipitado de fósforo, lo que hace al procedimiento de recuperación futuro más económico que los métodos de recuperación de fósforo existentes, pensados para flujos laterales más pequeños. La etapa de precipitación conduce a una mezcla que comprende el fósforo precipitado y el agente de precipitación (que juntos forman un precipitado) así como la corriente de líquido tratada.

El agente de precipitación se selecciona de un grupo que consiste en sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$, sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3$, y cloruro de aluminio $AlCl_3$. El agente de precipitación también se selecciona en función de la naturaleza de la corriente de líquido que se trata, es decir su composición.

La corriente de líquido comprende como máximo 30 mg de fósforo por litro y como máximo 50 mg de sólidos en suspensión por litro. La cantidad de sólidos en suspensión se determina usando el método descrito en (SFS-EN 872:2005). Tal como según el patrón, los resultados pueden variar dentro del intervalo del $\pm 10\%$. Según una realización, la cantidad de fósforo por litro de líquido es 1-30 mg/l, o preferiblemente 1-10 mg/l. La cantidad puede ser por ejemplo de desde 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 18, 20, 22, 25 ó 26 mg/l hasta 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 18, 20, 22, 25, 26 ó 30 mg/l. La cantidad de sólidos en suspensión por litro de líquido puede ser por ejemplo 5-50 mg/l, preferiblemente 5-20 mg/l. La cantidad puede ser por ejemplo de desde 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ó 45 mg/l hasta 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ó 50 mg/l.

Según una realización, la etapa de precipitación se lleva a cabo a una temperatura de 5-45°C. La temperatura en esta etapa puede ser por ejemplo de desde 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 ó 40°C hasta 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ó 45°C. En un procedimiento típico, el pH de la corriente de líquido no necesita ajustarse para esta etapa, pero el pH de la corriente de líquido puede mantenerse, por ejemplo el pH del agua residual. Además, puede ser ventajoso realizar primero un mezclado rápido cuando se añade el agente de precipitación a la corriente de líquido, seguido de una

fase de mezclado lento, es decir floculación.

La mezcla formada en la etapa de precipitación se somete entonces a una primera etapa de separación, en la que el precipitado formado (que comprende fósforo y el agente de precipitación) se separa de la corriente de líquido. Los productos de la primera etapa de separación son por tanto una corriente de líquido tratada exenta de fósforo, y el fósforo precipitado (precipitado).

La primera etapa de separación puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento apropiado. Algunos ejemplos son mediante filtración, flotación o sedimentación. Por ejemplo puede usarse procedimiento de sedimentación convencional basado en gravitación, filtración por disco, filtración por arena o flotación. Según una realización, la primera etapa de separación se lleva a cabo a una temperatura de 5-45°C. La temperatura en esta etapa puede ser por ejemplo de desde 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 ó 40°C a 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ó 45°C. En un procedimiento típico, el pH del precipitado no necesita ajustarse en esta etapa, pero el pH del precipitado puede mantenerse.

En una realización preferida, a la primera etapa de separación le sigue una etapa de concentración con el fin de reducir el volumen del precipitado antes de las etapas siguientes. La etapa de concentración por tanto rebaja la cantidad de líquido en el precipitado. En caso de que la corriente de líquido a tratar sea agua residual (tal como de una unidad de tratamiento biológico de aguas residuales), la etapa de concentración rebaja la cantidad de líquido en los lodos químicos formados en la primera etapa de separación (es decir, en este caso, el precipitado forma lodos químicos). Esta etapa de concentración es sin embargo opcional, y podría no ser necesaria si se ha eliminado una cantidad importante de líquido en una etapa previa. La etapa de concentración puede llevarse a cabo mediante sedimentación, centrifugación, filtrado (por ejemplo con un filtro por presión o vacío), mediante concentración térmica o mediante combinación de dos o más de estos procedimientos. Normalmente, el contenido de materia seca del precipitado (tal como lodos químicos) después de esta etapa de concentración es del 10-90%.

El precipitado, opcionalmente concentrado, se somete entonces a una etapa de disolución para disolver el fósforo precipitado y el agente de precipitación en ácido fosfórico para obtener una primera disolución. El uso de ácido fosfórico es ácido fosfórico en sí, en lugar de un producto difícil de purificar o usar. Los lodos químicos se disuelven y forman dihidrogenofosfato e iones, dependiendo la naturaleza de los iones de la naturaleza del agente de precipitación (por ejemplo iones de aluminio o hierro). Según una realización, el pH en la etapa de disolución está por debajo de 3. Preferiblemente, el pH es tan bajo como sea económicamente viable.

Según otra realización, la etapa de disolución se lleva a cabo a una temperatura de 10-80°C. La temperatura puede ser por ejemplo de desde 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 ó 70 °C hasta 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 ó 80 °C. La temperatura también puede ser mayor, si la disolución se lleva a cabo bajo presión aumentada (es decir a una presión mayor que la presión atmosférica). Normalmente, la presión sería 5 bar como máximo y el máximo de temperatura 152°C.

La primera disolución se somete además a una segunda etapa de separación para separar la disolución de ácido fosfórico y los iones del agente de precipitación.

La etapa de separación se basa en un procedimiento de intercambio iónico. Los procedimientos de intercambio de iónico pueden usar resina de intercambio iónico o una membrana de intercambio iónico.

El procedimiento de intercambio iónico se basa en el intercambio de por ejemplo iones de hierro o aluminio a iones de hidrógeno (H⁺). El procedimiento normalmente necesita un ácido, tal como ácido sulfúrico, como fuente de iones hidrógeno. En caso de que el agente de precipitación sea sulfato de aluminio o sulfato férrico, el uso de ácido sulfúrico en la segunda etapa de separación permite la regeneración del agente de precipitación y por tanto puede recircularse al procedimiento. Esto aumenta significativamente la eficacia económica y medioambiental de todo el procedimiento, ya que se necesita ningún o muy poco agente de precipitación adicional para la etapa de precipitación, lo que es una mejora excepcional comparada con las tecnologías existentes en industria de aguas residuales y tecnologías de recuperación relacionadas. Sin embargo, también pueden usarse otros procedimientos para la segunda etapa de separación, no cubierta por la presente invención. El procedimiento de intercambio iónico puede requerir añadir una disolución de regeneración al aparato de intercambio iónico. Según una realización, la segunda etapa de separación se lleva a cabo a una temperatura de 10-60°C. La temperatura por tanto puede ser por ejemplo de desde 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 ó 55°C hasta 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 ó 60°C. En una realización preferida, la temperatura es 40-50°C. El pH en la segunda etapa de separación puede ser 3 o menos. Normalmente, el pH es el mismo que en la etapa anterior.

La segunda etapa de separación también produce ácido fosfórico que puede ser por ejemplo recirculado a la etapa de disolución. El procedimiento normalmente da como resultado la formación de más ácido fosfórico de lo que se requiere en la etapa de disolución, y puede usarse este ácido fosfórico en exceso o excedente o bien directamente en otras industrias tales como en producción de fertilizantes, la industria alimentaria o la industria forestal. Adicionalmente, puede usarse en una etapa adicional del procedimiento, concretamente la eliminación y recuperación de nitrógeno. El potencial de revalorización y de valor comercial del ácido fosfórico es mucho mayor

comparado con los productos finales de otras tecnologías como estruvita.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el procedimiento de intercambio iónico puede requerir añadir una disolución de regeneración (que comprende un ácido) al aparato de intercambio iónico. Por tanto, el agente de precipitación recuperado de esta segunda etapa de separación comprende normalmente una cierta cantidad del ácido usado para la regeneración. La cantidad de ácido depende del procedimiento usado y por tanto su eliminación del agente de precipitación recuperado también depende del procedimiento usado. En algunos casos, puede ser ventajoso recuperar también este ácido (normalmente sin reaccionar). La recuperación puede llevarse a cabo por ejemplo mediante nanofiltración o mediante un procedimiento de intercambio iónico. El ácido recuperado puede recircularse a la disolución de regeneración.

Según una realización, el método puede comprender además un método combinado para eliminación de nitrógeno y recuperación de agua rica en nitrógeno en un separador con una base a un pH de 9 o más. En efecto, los lodos que se forman como producto secundario durante el procedimiento de tratamiento biológico de aguas residuales comprende nitrógeno. Si se usa digestión anaerobia para estabilización de lodos y producción de biogas, se libera el nitrógeno de las celdas de lodos a los lodos de lejías (agua de desecho), en una forma de amonio NH_4 . Para mejorar el procedimiento de eliminación de nitrógeno en la corriente principal del proceso de tratamiento de aguas residuales, es rentable sin embargo que esta corriente lateral de nitrógeno se elimine del agua de desecho.

Por ejemplo, esta etapa añadida se usa para lodos de lejía digeridos (agua de desecho) amonio NH_4 , cuando el procedimiento anterior de eliminación y recuperación de fósforo se usa para la corriente de líquido de un tratamiento biológico de aguas residuales. Tratar el agua de desecho de un procedimiento de tratamiento de lodos digeridos en un separador con una base a un pH de más de 9, y lavar el amoníaco obtenido con ácido fosfórico para obtener fosfato de amonio permite una eliminación y recuperación de nitrógeno eficaces. Esto se conoce como un procedimiento de separación química, y normalmente se hace añadiendo una base al agua de desecho, por ejemplo hidróxido de sodio o hidróxido de calcio. Las condiciones básicas pueden producir la transformación del amonio en amoníaco NH_3 . El amoníaco que contiene el agua de desecho se trata entonces preferiblemente mediante separación, es decir mediante suministro de aire y agua de lodos en un separador, mediante lo cual el amoníaco se transfiere de la fase acuosa a la fase de aire.

En una etapa adicional, la mezcla aire-amoníaco se lava con un ácido. Según una realización preferida, este lavado se lleva a cabo usando el ácido fosfórico obtenido en la recuperación de fósforo tal como se ha explicado anteriormente. El resultado final de este procedimiento de eliminación y recuperación de nitrógeno es dihidrogenofosfato de monoamonio (MAP) e hidrogenofosfato de diamonio (DAP). Tanto MAP como DAP pueden usarse directamente como fertilizantes o pueden usarse para fabricar un fertilizante adicional.

El presente método proporciona por tanto una posibilidad de eliminar fósforo de corrientes de líquido y usarlo en diferentes procesos. El fósforo puede usarse por ejemplo en otras industrias. Si el presente método es parte del tratamiento biológico de aguas residuales, puede usarse parte de o todo el fósforo recuperado (como ácido fosfórico) para tratar los lodos de lejía digeridos, permitiendo por tanto también una manera potencialmente rentable de eliminación y recuperación de nitrógeno del líquido de lodos.

PARTE EXPERIMENTAL

Método generalizado para formar un precipitado en agua residual tratada biológicamente

Los experimentos se realizaron o bien en laboratorio, por tanto usando un agua residual simulada o un agua residual tratada biológicamente cuyo contenido en fósforo se aumentó, o bien usando un lodo químico producido en una planta piloto (primera etapa de separación) conectada a una unidad de tratamiento de agua. En efecto, en el procedimiento actual de tratamiento de aguas residuales al que los inventores tuvieron acceso, se eliminaba el fósforo de una manera diferente y por tanto se necesitó aumentar la concentración de fósforo de agua residual tratada biológicamente, con el fin de simular el material de partida (agua residual) del presente procedimiento. Cuando se usó la planta piloto, la concentración de fósforo también se aumentó en la corriente de líquido de entrada para corresponderse mejor con una situación donde no se elimina el fósforo en etapas anteriores del tratamiento de aguas residuales.

El agua residual simulada fue agua corriente en la que se añadió una disolución acuosa de dihidrogenofosfato de potasio (KH_2PO_4) que tenía un contenido en fósforo de 100 mg/l, en una cantidad para dar como resultado un contenido en fósforo de 5 mg/l del agua residual simulada.

El aumento en contenido en fósforo del agua residual tratada biológicamente se llevó a cabo añadiendo, a 0,5 l de un agua residual tratada biológicamente, una disolución acuosa de dihidrogenofosfato de potasio (KH_2PO_4) que tenía un contenido en fósforo de 200 mg/l, en una cantidad para dar como resultado un contenido en fósforo de 5 mg/l del agua residual tratada biológicamente. Otra opción sería usar una disolución que tuviera un contenido en fósforo de 100 mg/l.

ES 2 702 243 T3

El pH de la disolución se midió usando un dispositivo de medición de pH Metrohm 827, y la alcalinidad de las muestras se determinó según SFS-EN ISO 9963-1/1996.

5 La siguiente etapa fue adición de aluminio o hierro al agua residual, con el fin de precipitar el fósforo. Se trató el precipitado de una muestra de 0,5 l única como una muestra en las etapas siguientes. La tabla 1 da a conocer las cantidades (en mg) de fósforo y aluminio o hierro usadas.

Tabla 1

	Al (mg)	P (mg)	Fe (mg)
Aluminio precipitado	4,7	2,5	
Hierro precipitado		2,5	14,1

10

Se suministró un agua residual tratada biológica y químicamente en la planta piloto de la primera etapa de separación. El contenido de fósforo del suministro se aumentó añadiendo fosfato de monopotasio (KH_2PO_4) en una cantidad suficiente para obtener el contenido total de potasio deseado (P total que entra). La tabla 2 ilustra el contenido en fósforo del agua residual que se suministra en la primera etapa de separación para dos ensayos así como el contenido en fósforo del agua residual después de la primera etapa de separación (P total que sale) para dos corrientes de líquido de tratamiento químico. El método de medición fue según SFS 3026 mod. DA.

15

Tabla 2

Ensayo	P total que entra (mg/l)	P total que sale (mg/l)
1	3,7	0,29 2
5,05	0,215	

20

Comparación de agentes de precipitación

25 *Agua residual simulada*

Se fabricó el agua residual simulada tal como se explicó anteriormente, usando una disolución de dihidrogenofosfato de potasio (KH_2PO_4) que tenía un contenido en fósforo de 200 mg/l. Se probó sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ y sulfato de hierro $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como agentes de precipitación. Ambos se realizaron en disoluciones acuosas concentradas, que tenían una concentración de 10 000 mg/l.

30

La etapa de precipitación se llevó a cabo mediante un dispositivo de floculación Flocculator 2000 de Kemira Oy. La cantidad de agente de precipitación como un agente de concentración añadido a cada muestra se proporciona en la tabla 3. Si se necesita, el pH de la muestra se ajusta usando cloruro de hidrógeno o hidróxido de sodio, ya que el pH objetivo fue 5-6,5 (se necesitó modificación del pH para el agua residual simulada cuando se usaron grandes cantidades de agente de precipitación).

35

Tabla 3

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ (mg/l)	Me^{3+} (mg/l)	Me^{3+} (mmol)	Al:P (mol:mol)	Dosis (ml)
50	4,5	0,168	1:1	5
75	6,8	0,252	1,5:1	7,5
100	9,0	0,336	2:1	10
150	13,6	0,505	3:1	15
200	18,0	0,673	4:1	20
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (mg/l)				
35	10	0,175	1:1	3,5
50	14	0,25	1,5:1	5
65	18,2	0,325	2:1	6,5
95	26,5	0,475	3:1	9,5
125	34,9	0,625	4:1	12,5

40

La etapa de precipitación comprendió mezclar la muestra, usando primero una velocidad de mezclado de 400 rpm durante 10 segundos, seguido de una velocidad de mezclado de 50 rpm durante 4 minutos. Después de eso, se dejó que las muestras sedimentaran durante 30 minutos, seguido de una medida de pH.

45

Después de precipitación, se tomó una submuestra de cada muestra de disolución de precipitación filtrando 100 ml

ES 2 702 243 T3

del líquido sobrenadante, usando un filtro de membrana Whatman (0,45 µm). La cantidad total de fósforo y metal (Al o Fe) se determinó a partir de la submuestra, tal como se explica en el párrafo siguiente.

5 Se centrifugó una parte del precipitado (aproximadamente 2-3 ml) usando una centrífuga Hettlich RAPINA 380 (3500 rpm de programa) durante 30 minutos. Se pesó el precipitado centrifugado y se transfirió a un tubo de combustión húmeda, en el que se añadieron 6 ml de ácido nítrico concentrado (HNO₃, al 65 %) y 2 ml de peróxido de hidrógeno (H₂O₂, al 30 %). Después de eso, se llevó a cabo combustión húmeda y se diluyeron las muestras con agua hasta un volumen de 50 ml. Se determinó la cantidad total de fósforo y la cantidad total de metal (Al o Fe) en el precipitado de esta disolución, usando los métodos según normas SFS-EN ISO 11885:2009 (fósforo), SFS-EN ISO 17294-2:2005 (Al) y SFS-EN ISO 11885:2009 (Fe).

Agua residual tratada biológicamente

15 Se usaron los mismos agentes de precipitación que anteriormente, con la excepción de que la concentración de sus disoluciones fue 100 000 mg/l. La mayor concentración permitió rebajar el volumen necesario para la etapa de precipitación.

20 El aumento en contenido en fósforo del agua residual tratada biológicamente de la planta de tratamiento de aguas residuales Viikinmäki se llevó a cabo tal como se explicó anteriormente, usando una disolución de dihidrogenofosfato de potasio (KH₂PO₄) que tenía un contenido en fósforo de 100 mg/l. Después de eso, se llevó a cabo la etapa de precipitación, tal como se explicó anteriormente, usando las cantidades tal como se da a conocer en la tabla 4, y un volumen total de 1 l para cada muestra.

25 Tabla 5

Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14 H ₂ O (mg/l)	Me ³⁺ (mg/l)	Me ³⁺ (mmol)	Me:P (mol:mol)	Dosis (ml)
50	4,5	0,168	1:1	0,5
75	6,8	0,252	1,5:1	0,75
100	9,0	0,336	2:1	1
150	13,6	0,505	3:1	1,5
200	18,0	0,673	4:1	2
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (mg/l)				
35	10	0,175	1:1	0,35
50	14	0,25	1,5:1	0,5
65	18,2	0,325	2:1	0,65
95	26,5	0,475	3:1	0,95
125	34,9	0,625	4:1	1,25

30 Las tablas 5 y 6 ilustran las concentraciones en fósforo y metales después de la filtración en membrana que se llevó a cabo tal como se explicó anteriormente. En la tabla 5, (k*) significa que se ha ajustado el pH añadiendo NaOH.

35 Como puede verse, cuando se usa Al₂(SO₄)₃ · 14 H₂O como un agente de precipitación, cantidades de y por encima de 100 mg/l permiten la reducción de la cantidad de fósforo a por debajo de 0,5 mg/l. De manera similar, cuando se usa Fe₂(SO₄)₃, cantidades cerca de 65 mg/l y desde luego cantidades de y por encima de 95 mg/l permiten la reducción de la cantidad de fósforo a por debajo de 0,5 mg/l.

40 Tabla 5

Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14 H ₂ O (mg/l)	n(Al) (mmol)	Al:P (mol:mol)	pH después de precipitación	cantidad total de P filtrado (mg/l)	Al filtrado (mg/l)
50	0,168	1	6,0	2	0,022
75	0,252	1,5	5,7	0,59	0,053
100	0,336	2	4,3	0,4	2,3
150	0,505	3	5,8 (k*)	0,021	0,067
200	0,673	4	6,0 (k*)	0,015	0,035

40 Tabla 6

Fe ₂ (SO ₄) ₃ (mg/l)	n(Fe) (mmol)	Fe:P (mol:mol)	pH después de filtrado	cantidad total de P filtrado (mg/l)	Fe filtrado (mg/l)
35	0,175	1	6,6	1,8	0,098
50	0,25	1,5	6,5	1,1	0,11
65	0,325	2	6,3	0,51	0,11

ES 2 702 243 T3

95	0,475	3	6,1	0,058	0,13
125	0,625	4	5,9	0,019	0,13

5 Como puede verse a partir de los resultados anteriores, la determinación de la cantidad de fósforo en el líquido sobrenadante permite determinar la cantidad de agente de precipitación que conducirá a una cantidad de fósforo por debajo de 0,5 mg/l en el sobrenadante filtrado.

10 Tal como se explica anteriormente, se determinó la cantidad de fósforo y metal en el precipitado, y los resultados se proporcionan en la tabla 7. El procesamiento de la muestra se llevó a cabo con el método de combustión húmeda tal como se explicó anteriormente.

Tabla 7

Agente de precipitación	Cantidad de agente de precipitación (mg/l)	Al (mg/kg)	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14 H ₂ O	100	4400	2600	
Fe ₂ (SO ₄) ₃	95		2600	8900

15 Ensayos de disolución con agua residual tratada biológicamente

20 Todos los ensayos de disolución excepto uno se llevaron a cabo usando un volumen patrón, que significa que la cantidad de ácido añadido fue de 5 ml para cada muestra de precipitado. La cantidad de cada muestra de precipitado también se mantuvo constante (1 ml). Se añadió un lote de ácido a cada muestra de precipitado, usando una concentración predeterminada del ácido. Se dejó que tuviera lugar la disolución durante 30 minutos usando un agitador magnético (100 rpm). Después de eso, se centrifugó la disolución durante 30 min (3500 rcf). El tiempo total de disolución fue por tanto 60 min. Se tomó de nuevo una submuestra de cada muestra centrifugada, para la determinación de fósforo y aluminio o hierro con análisis por espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

25 Se llevaron a cabo más estudios detallados basados en los resultados preliminares anteriores. Para ello, se prepararon tres muestras en paralelo de las concentraciones de ácido más prometedoras. Se determinó la cantidad de elementos químicos con análisis por espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), usando los parámetros de medición y áreas de calibración tal como se presenta en la tabla 8. El aparato usado fue PerkinElmer ICP-OES Optima 8300.

Tabla 8

	Fe	Al	P
Flujo de gas del plasma (Ar l/min)	8	8	8
Flujo de gas auxiliar (l/min)	0,2	0,2	0,2
Flujo de gas del nebulizador (Ar l/min)	0,6	0,6	0,6
Potencia del plasma (W)	1500	1500	1500
Dirección de medición	Radial	Radial	Axial
Longitudes de onda (nm)	238,204 239,204 259,939	396,153 308,215 394,401	213,617 214,914
Área de calibración (mg/l)	2,5 - 250	1 - 100	1 - 100

35 Se calculó un promedio de las muestras en paralelo, así como la desviación estándar, para cada medición de longitud de onda. Las razones molares de los ácidos usados en los ensayos de disolución por un mol de fósforo se proporcionan en la tabla 9 (agente de precipitación Fe₂(SO₄)₃), para un volumen de 5 ml del ácido. Los pH promedio, medidos con un pH-metro, para cada ácido antes y después de disolución de los precipitados se proporcionan en la tabla 10, usando como agente de precipitación Fe₂(SO₄)₃.

40

Ácido	Concentración (mol/l)	Cantidad (mol) de ácido	Cantidad (mol) de P	Razón molar (mol/mol) de ácido/P
H ₃ PO ₄	7	3,5 · 10 ⁻²	8,07 · 10 ⁻⁵	434
H ₃ PO ₄	2,3	1,15 · 10 ⁻²	8,07 · 10 ⁻⁵	143

ES 2 702 243 T3

HCl	1	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$8,07 \cdot 10^{-5}$	62
HCl	0,32	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8,07 \cdot 10^{-5}$	20

Tabla 10

Ácido	Concentración (mol/l)	pH antes	pH después
H ₃ PO ₄	7	< 0	0,6
H ₃ PO ₄	2,3	0,5	0,9
HCl	1	0	0,4
HCl	0,32	0,5	0,9

5 También se midieron de manera semicuantitativa algunas muestras que se disolvieron con ácido fosfórico a diferentes concentraciones, usando el dispositivo Perkin Elmer Optima 8300. Se disolvieron los precipitados húmedos en ácido fosfórico que tenía dos concentraciones diferentes, concretamente 2,3 molar y 7 molar y el promedio (así como desviación estándar para tres muestras en paralelo) de la masa disuelta del precipitado húmedo obtenido usando Fe₂(SO₄)₃ como agente de precipitación. Los resultados se muestran en la tabla 11 (para ácido fosfórico 2,3 molar) y la tabla 12 (para ácido fosfórico 7 molar).

Tabla 11

Longitud de onda (nm)	238,204	239,204	259,939
Fe (%)	67 ± 4	67 ± 4	67 ± 4

15

Tabla 12

Longitud de onda (nm)	238,204	239,204	259,939
Fe (%)	88 ± 11	88 ± 11	88 ± 11

Tabla 13

Longitud de onda (nm)	238,204	239,204	259,939
Fe (%)	31 ± 9	31 ± 9	31 ± 9

20 Además, se ensayó la disolución de precipitado seco obtenido usando Fe₂(SO₄)₃ como agente de precipitación en ácido fosfórico 7 molar, los resultados se enumeran en la tabla 13.

25 Las tablas 11-13 indican sólo la masa del hierro disuelto, ya que la cantidad de fósforo comprendida en el precipitado fue demasiado pequeña comparada con la cantidad de fósforo en el ácido fosfórico, que no pudo detectarse.

30 Ensayo de disolución con metodología de superficie de respuesta

35 También se sometieron a ensayo los lodos de la planta piloto conectada a la unidad de tratamiento químico de aguas residuales con RSM (metodología de superficie de respuesta), en la que se colocan lodos húmedos en un baño de agua usando diferentes temperaturas (20-60°C), diferentes concentraciones de ácido fosfórico (0,5-2 M) y diferentes tiempos de disolución (2-6 h). Las condiciones de ensayo para cada ensayo (en total 30 ensayos) se proporcionan en la tabla 14. La cantidad de muestra a disolver fue 2 g en cada ensayo y se mezclaron las muestras durante la disolución usando un agitador magnético (250 rpm). Una vez que se terminó la disolución, se colocaron las muestras en una centrifuga durante 10 minutos a 3500 rcf (fuerza centrífuga relativa) y se filtró la disolución de ácido fosfórico usando papel de filtro Whatman Grado n° 41.

40 Se prepararon muestras de ensayo para medir la concentración de aluminio usando un espectrómetro ICP-OES a partir de la disolución filtrada de ácido fosfórico y las cantidades de aluminio también se proporcionan en la tabla 14, como masa y contenido para cada ensayo. Se analizaron los resultados de disolución usando el programa Minitab 17.

45 Se seleccionó como respuesta la cantidad de aluminio disuelto, ya que el objetivo era obtener una disolución que comprende tanto aluminio como sea posible. Basándose en el modelo seleccionado, el volumen de ácido, el tiempo de disolución y la temperatura tienen un efecto significativo estadísticamente. El modelo se usó para trazar diagramas de superficie de respuesta, en que la tercera variable se mantiene constante. La "Optimización de respuesta" de Minitab calcula, basándose en el modelo, valores variables que proporcionan la respuesta más alta posible. Los resultados muestran que el contenido más alto de aluminio se obtiene usando un volumen de 5 ml de ácido, un tiempo de disolución de 6 horas y una temperatura de 60°C. El contenido de aluminio esperado es entonces 2,4 g/l.

5 Los diagramas residuales del modelo confirman que se han cumplido las hipótesis del modelo. El diagrama de probabilidad normal muestra que los residuales siguen una distribución normal. El histograma confirma que los residuales no se han distorsionado de ninguna manera. El diagrama de residuales frente a ajustes ilustra que los residuales se distribuyen aleatoriamente y no es visible una pauta. El diagrama de residuales frente a orden muestra que los residuales no se correlacionan entre sí.

10 Basándose en el modelo formado usando el método de superficie de respuesta, se diluyeron lodos húmedos (2 g) en 5 ml de ácido fosfórico en un baño de agua a 60 °C durante seis horas. La concentración del ácido varió de entre 0,5, 0,7 y 2 mol/l y se realizaron tres ensayos en paralelo para cada concentración. Después de disolución, se centrifugaron las muestras durante 10 minutos a 3500 rcf y se filtró la disolución de ácido de los precipitados residuales. Se midió el contenido de aluminio de muestras preparadas a partir de la disolución de ácido fosfórico.

15 Se lavaron los precipitados residuales con agua ultra-purificada (5 ml), se pesaron y disolvieron en agua regia en un baño ultrasónico (4 x 3 min, potencia 100%, frecuencia 37 kHz y temperatura 60°C). Después de disolución, se filtraron otra vez las muestras en matraces aforados de 50 ml y se enrasaron. Se midieron los contenidos de aluminio y fósforo de las muestras.

Tabla 14

Muestra	Concentración de ácido	Volumen de ácido (ml)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Al (mg/l)	Al (mg)
1	2	5	20	2	2 372,2	11,9
2	0,5	15	20	2	1 038,7	15,6
3	0,5	5	60	2	2 105,8	10,5
4	2	15	60	2	864,0	13,0
5	0,5	5	20	6	2 231,5	11,2
6	2	15	20	6	885,0	13,3
7	2	5	60	6	2 461,3	12,3
8	0,5	15	60	6	848,0	12,7
9	1,25	10	40	4	1 219,8	12,2
10	1,25	10	40	4	1 498,3	15,0
11	0,5	5	20	2	2 183,3	10,9
12	2	15	20	2	962,3	14,4
13	2	5	60	2	1 993,7	10,0
14	0,5	15	60	2	983,1	14,7
15	2	5	20	6	2 152,9	10,8
16	0,5	15	20	6	901,5	13,5
17	0,5	5	60	6	2 491,8	12,5
18	2	15	60	6	882,4	13,2
19	1,25	10	40	4	1 188,7	11,9
20	1,25	10	40	4	1 163,7	11,6
21	0,5	10	40	4	1 296,3	13,0
22	2	10	40	4	1 228,2	12,3
23	1,25	5	40	4	2 215,6	11,1
24	1,25	15	40	4	896,3	13,4
25	1,25	10	20	4	1 244,5	12,4
26	1,25	10	60	4	1 286,2	12,9
27	1,25	10	40	2	1 408,8	14,1
28	1,25	10	40	6	1 286,8	12,9
29	1,25	10	40	4	1 221,2	12,2
30	1,25	10	40	4	1 279,6	12,8

20 La tabla 15 ilustra la cantidad de aluminio disuelto como masa y concentración, para cada concentración de ácido como promedio de tres mediciones en paralelo. La tabla 16 ilustra el pH de la disolución de ácido fosfórico antes y después de disolución.

25 La tabla 17 muestra la cantidad de aluminio y su porcentaje en los lodos residuales como un promedio de tres ensayos en paralelo. La tabla también proporciona el porcentaje de aluminio que permanece en los lodos residuales, de la cantidad total de aluminio que contienen los lodos. El porcentaje es muy pequeño en ambos casos, ilustrando que casi todo el aluminio de los lodos se disuelve en el ácido fosfórico. Las variaciones entre diferentes concentraciones de ácido se deben a la heterogeneidad de las muestras con respecto al aluminio.

30

Tabla 15

0,5 M (n=3)		0,7 M (n=3)		2 M (n=3)	
mg/l	mg	mg/l	mg	mg/l	mg
2200 ± 80	11 ± 0,4	1700 ± 60	8,5 ± 0,3	1890 ± 50	9,5 ± 0,3

Tabla 16

c(H ₃ PO ₄)	0,5 M	0,7 M	2 M
pH antes de disolución	1,06	0,93	0,45
pH después de disolución	1,67	1,33	0,73

5

Tabla 17

	0,5 M (n=3)	0,7 M (n=3)	2 M (n=2)
m(Al) _{residual} (mg)	0,016 ± 0,008	0,025 ± 0,003	0,006 ± 0,002
m(lodos residuales) (mg)	51 ± 15	24 ± 5	26 ± 3
Porcentaje de lodos residuales (%)	0,027 ± 0,012	0,078 ± 0,008	0,014 ± 0,011
m(Al) _{total} (mg)	11 ± 0,4	8,5 ± 0,3	9,6 ± 0,3
Porcentaje m(Al) _{total} (%)	0,15	0,3	0,06

10

La cantidad de fósforo disuelto no puede medirse directamente a partir de la disolución de ácido fosfórico, pero las masas de muestras lodos se pueden comparar con el contenido en fósforo (1580 mg/kg) obtenido en la descomposición total, y por tanto estimar la cantidad de fósforo disuelto. La tabla 18 enumera la cantidad y cantidad relativa (en porcentaje) de fósforo en los lodos residuales como un promedio de tres muestras en paralelo. Además, la tabla muestra el porcentaje de fósforo que permanece en los lodos residuales a partir de la cantidad total estimada de fósforo de los lodos. Como puede verse, no se disuelve un máximo del 5 % de fósforo y por tanto se puede concluir que es posible disolver eficazmente fósforo junto con aluminio en ácido fosfórico, con el presente método.

15

Tabla 18

	0,5 M (n=3)	0,7 M (n=3)	2 M (n=2)
m(P) _{residual} (mg)	0,05 ± 0,03	0,16 ± 0,02	0,11 ± 0,03
m(lodos residuales) (mg)	51 ± 15	24 ± 5	26 ± 3
Porcentaje de lodos residuales (%)	0,1	0,7	0,4
m(P) _{total} (mg)	3,187 ± 0,013	3,176 ± 0,006	3,18 ± 0,03
Porcentaje m(P) _{total} (%)	1,7 ± 0,9	5 ± 0,6	4 ± 1

Tabla 18

20 Procedimiento de intercambio iónico con agua residual tratada biológicamente y resina de intercambio catiónico

Se usó una resina de intercambio catiónico Lewatit Monoplus SP 112 de KL-Lämpö Oy en todos los ensayos de la segunda etapa de separación que fue por tanto llevada a cabo como un procedimiento de intercambio iónico. Esta resina es fuertemente ácida y macroporosa, comprendiendo una estructura polimérica de estireno divinil benceno y ácido sulfónico como grupo funcional.

Las muestras para esta parte del ensayo se prepararon tal como se explicó anteriormente, usando 5 l de agua residual tratada biológicamente con disolución añadida de KH₂PO₄ que tenía un contenido en fósforo de 200 mg/l para obtener un contenido en fósforo de 5 mg/l. El agente de precipitación fue o bien Fe₂(SO₄)₃ o bien Al₂(SO₄)₃ · 14 H₂O. Se filtró y pesó el fósforo y se disolvió en una cantidad suficiente de cloruro de hidrógeno 0,7 molar. Se observó que un cloruro de hidrógeno altamente concentrado (es decir mayor de 0,7 molar) impidió el intercambio iónico.

El precipitado disuelto en el ácido clorhídrico (el líquido de flujo) se pasó a través de la columna cromatográfica empaquetada con resina de intercambio iónico con una velocidad de flujo de 0,1 BV/min (BV representa volumen del lecho de la resina). Se muestreó el líquido de flujo en muestras de 10 ml, se diluyó a un volumen de 100 ml con agua y se determinó la cantidad de fósforo y aluminio o hierro tal como se explicó anteriormente (usando los métodos según normas SFS-EN ISO 11885:2009 (fósforo), SFS-EN ISO 17294-2:2005 (Al) y SFS-EN ISO 11885:2009 (Fe)). Después del paso de la muestra, se eluyó la resina para 1 BV con agua intercambiada de iones, con el fin de eliminar completamente el líquido de flujo de la resina. Después de eliminar el líquido de flujo, se regeneró la resina y al mismo tiempo se eliminó metal de la resina con disolución de cloruro de hidrógeno (10 m/v-%) como líquido de elución.

La tabla 19 proporciona las cantidades de precipitado de hierro en el líquido de flujo y el líquido de elución en el procedimiento de intercambio iónico, así como las cantidades de hierro y fósforo en estos líquidos. En la tabla, *) representa una disolución eluída que tiene un volumen de 25 ml, incluyendo agua.

45

Tabla 19

	c(Fe) (mg/l)	c(P) (mg/l)	V (l)	m(Fe) (mg)	m(P) (mg)
Líquido de flujo antes de intercambio iónico	2720	544	0,025	68	14
Líquido de flujo después del intercambio iónico	7	230	0,02	0,14	5
Líquido de elución (HCl al 10 w/v- %)	1500	120	0,03*	45	4

- 5 La tabla 20 proporciona los mismos resultados que la tabla 19, pero para muestras precipitadas con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$. En la tabla 20, *) significa que el volumen de tanto el líquido de flujo como el líquido de elución fue 25 ml, incluyendo agua. †) significa que se lavó la resina con 5 BV de agua antes de empezar la elución.

Tabla 20

	c(Al) (mg/l)	c(P) (mg/l)	V (l)	m(Al) (mg)	m(P) (mg)
Líquido de flujo antes del intercambio iónico	1200	610	0,025	30	15
Líquido de flujo después del intercambio iónico	4	390	0,03*	0,1	12
Líquido de elución (HCl al 10 w/v- %)	430	5	0,03*	13	0,15†

10

Procedimiento de extracción de disolvente con líquido de intercambio catiónico

15 El ensayo se empezó preparando una disolución de 250 mg/l de aluminio en agua ultrapurificada usando dihidrogenofosfato de aluminio $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. Se seleccionó que la concentración de aluminio fuera 250 mg/l, ya que el pH de la disolución resultante fue entonces 2,5, y no hubo necesidad de ajustar el pH. Se prepararon tres disoluciones de diferentes concentraciones de ácido bis(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) como fase orgánica diluyendo la cantidad de D2EHPA con queroseno en una cantidad del 0,93, 1,86 y 3,1 v/v-%. Estas cantidades corresponden a razones molares D2EHPA/Al de 3, 6 y 10, cuando la concentración de aluminio en la disolución es 250 mg/l.

20 Se llevaron a cabo tres extracciones en paralelo para cada disolución de D2EHPA, en la que el volumen de la fase acuosa (disolución de Al) fue 10 ml y el volumen de la fase orgánica fue 10 ml (razón A/O fue 1:1). Las extracciones se llevaron a cabo en embudos de decantación de 50 ml agitándolos a mano durante 5 minutos, tras lo que se dejaron separar las fases y se recuperaron. Se prepararon muestras de la fase acuosa y se determinó su contenido en aluminio y fósforo usando un espectrómetro ICP-OES.

30 La tabla 21 ilustra, en porcentaje, la cantidad de aluminio transferida en la extracción líquido-líquido, cuando el pH de la fase acuosa fue 2,5 y la razón molar D2EHPA/Al varió entre 3 y 10. La tabla también contiene el pH de la fase acuosa después de la extracción. Con la razón molar más alta, se extrae aproximadamente el 90% (225 mg/l) del aluminio a la fase orgánica. Resultados previos han mostrado que usando una razón molar de 32, se obtiene una transferencia casi completa (97 %) de aluminio a la fase orgánica. Por tanto, usando una razón molar de 10-32 conducirá a una transferencia suficiente del aluminio a la fase orgánica.

Tabla 21

D2EHPA (mol/l)	0,03	0,06	0,092
D2EHPA/Al (mol/mol)	3	6	10
Al _{transferido} (%)	40,6 ± 0,3	72,45 ± 0,07	89,09 ± 0,05
pH después de extracción	2,22	2,04	1,96

35

ES 2 702 243 T3

Se extrajo aluminio (250 mg/l) a una disolución de D2EHPA del 3,1 v/v-%, resultando en un contenido de aluminio de 225 mg/l en la fase orgánica. Se usó la fase orgánica en los ensayos de separación de la tabla 22, en los que se usó calor y un mayor tiempo de extracción con el fin de mejorar la transferencia de aluminio a la fase acuosa (una disolución de ácido sulfúrico en este experimento). Se llevaron a cabo tres extracciones en paralelo para cada ensayo. Las extracciones se llevaron a cabo en baño de agua usando un agitador magnético. Después de la extracción, se separaron las fases en un embudo de decantación y se prepararon muestras a partir de la fase acuosa. Se determinó el contenido de aluminio de la muestra.

10

Tabla 22

Ensayo	Extracciones en paralelo (número)	c(ácido sulfúrico) (mol/l)	Calentamiento (°C)	Tiempo de extracción (min)	A/O	Ácido/Al mol/mol	Ácido/D2EHPA mol/mol
1	3	0,01	30	30	1:1	1,2	0,11
2	3	0,01	50	30	1:1	1,2	0,11
3	3	0,09	30	30	1:1	11	0,98
4	3	0,09	50	30	1:1	11	0,98
5	3	0,9	30	30	1:1	110	10
6	3	0,9	50	30	1:1	110	10
7	3	1,65	30	30	1:1	200	18
8	3	1,65	50	30	1:1	200	18

15

La tabla 23 muestra el porcentaje de aluminio transferido a partir de la fase orgánica. Cuando se usó una disolución de ácido sulfúrico que tenía una concentración de 0,9 M o mayor como disolución de separación, al menos el 90% del aluminio de la fase orgánica se transfirió a la disolución de ácido sulfúrico. La tabla 24 muestra los resultados del ensayo t de Student, que se usó para someter a ensayo el efecto de la temperatura cuando la concentración del ácido sulfúrico se mantuvo en 0,9 M. Se llevó a cabo el mismo ensayo usando una concentración de 1,65 M, los resultados se proporcionan en la tabla 25. Esta tabla muestra que no hay diferencia estadística en los resultados con diferentes temperaturas cuando la concentración es 0,9 M, mientras que hay una diferencia estadística cuando se usa una concentración de 1,65 M. En efecto, elevar la temperatura aumenta la eficacia de la extracción.

20

Tabla 23

c(H ₂ SO ₄)	0,01 M		0,09M		0,9M		1,65M	
pH antes de extracción	1,81		0,99		0,1		< 0	
T/°C	30	50	30	50	30	50	30	50
Al (%)	< 1,1	1,9 ± 0,2	4,5 ± 0,5	24 ± 3	90 ± 6	96,8 ± 0,5	97 ± 1	100 ± 0,3
pH después de extracción	1,86	1,85	1,02	1,02	0,11	0,11	< 0	< 0

25

Tabla 24

	0,9M / 30 °C	0,9M / 50 °C
Promedio	89,85967937	96,76902
Varianza	80,78781878	0,49388
Observaciones	3	3
Varianza combinada	40,64084924	
Diferencia estimada de promedios	0	
va	4	
Estadísticas de t	- 1,327396751	
P(T<=t) un sentido	0,127534946	
t-crítica un sentido	2,131846786	
P(T<=t) doble sentido	0,255069891	
t-crítica doble sentido	2,776445105	

30

Tabla 25

	1,65M/50 °C	1,65M/30 °C
Promedio	100,1868395	96,9753881
Varianza	0,156269663	2,49751325
Observaciones	3	3
Varianza combinada	1,326891456	
Diferencia estimada de promedios	0	
va	4	
Estadísticas de t	3,41451709	
P(T<=t) un sentido	0,013457696	
t-crítica un sentido	2,131846786	
P(T<=t) doble sentido	0,026915391	
t-crítica doble sentido	2,776445105	

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS DIBUJOS

5 Algunos ejemplos de procedimientos que usan el presente método se ilustran en las figuras. Las figuras no han de ser interpretadas como limitativas de las reivindicaciones.

10 La figura 1 ilustra esquemáticamente un procedimiento según una realización, dirigida a tratamiento de aguas residuales. En este procedimiento, la corriente 1 principal de aguas residuales y agente de precipitación 2 se añaden en un tanque 3 de precipitación incluyendo fases de adición de agente de precipitación, mezclado rápido y de floculación. La mezcla 4 se pasa entonces a través de un proceso de separación como filtrado 5, donde el agua residual 6 filtrada como una corriente principal se separa del lodo químico que incluye fósforo precipitado 7. El lodo químico que incluye fósforo precipitado 7 se pasa entonces a un tanque 8 de disolución, al que se añade ácido 12a fosfórico. Después de eso se pasa el líquido 9 resultante a un procedimiento 10 de intercambio iónico, en el que también se añade una disolución 11 de regeneración. El producto del procedimiento de intercambio iónico es una corriente de ácido fosfórico 12, que puede dividirse en dos corrientes de producto, siendo la corriente 12a recirculada al tanque 8 de disolución, y siendo la corriente 12b excedente remitida a otros procesos. El agente 2 de precipitación se separa con una disolución 11 de regeneración y se recircula otra vez al tanque 3 de precipitación.

20 La figura 2 ilustra otro procedimiento según la presente descripción, que es idéntico al de la figura 1, excepto que se dispone una unidad 20 de concentración para eliminar el líquido extra del fósforo precipitado 7 (es decir el precipitado) para formar lodos 21 químicos concentrados. Los lodos químicos concentrados se pasan entonces al tanque 8 de disolución.

25 La figura 3 ilustra esquemáticamente aún otro procedimiento según una realización. Este segundo procedimiento puede añadirse al primer procedimiento ilustrado en la figura 1 en caso de que estén disponibles lodos de lejía digeridos, es decir agua de desecho. En este procedimiento, se introducen hidróxido de sodio 13 (o hidróxido de calcio) y agua de desecho 14 así como aire 15 en un separador 16. El amoníaco 17 que se separa a la fase de aire en el separador 16 se remite a un lavador 18, donde se lava con ácido fosfórico 12b excedente y fosfato de amonio 19.

30

REIVINDICACIONES

1. Método para eliminación y recuperación de fósforo, que comprende
 - 5 a) una etapa de precipitación para precipitar fósforo de una corriente de líquido que comprende como máximo 30 mg de fósforo por litro y como máximo 50 mg de sólidos en suspensión por litro, usando un agente de precipitación seleccionado de un grupo que consiste en sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, sulfato férrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y cloruro de aluminio AlCl_3 , para formar un precipitado,
 - 10 b) una primera etapa de separación para separar el precipitado de la corriente de líquido,
 - c) una etapa de disolución para disolver el precipitado en ácido fosfórico para obtener una primera disolución, que comprende dihidrogenofosfato e iones, dependiendo la naturaleza de los iones de la naturaleza del agente de precipitación y
 - 15 d) una segunda etapa de separación para separar el ácido fosfórico y los iones del agente de precipitación, en la que la segunda etapa de separación se lleva a cabo mediante un procedimiento de intercambio iónico.
2. Método según la reivindicación 1, que comprende además recircular al menos parte del ácido fosfórico separado a la etapa de disolución.
- 20 3. Método según la reivindicación 1 o 2, en el que la corriente de líquido comprende 1-10 mg de fósforo por litro y/o 5-20 mg de sólidos en suspensión por litro.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una etapa de concentración después de la etapa de separación b) con el fin de reducir el volumen del precipitado antes de la etapa de disolución c).
- 25 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además recircular al menos parte del agente de precipitación a la etapa de precipitación a).
- 30 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera etapa de separación se lleva a cabo mediante filtración, flotación o sedimentación.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que se usa una disolución de regeneración que comprende ácido en el procedimiento de intercambio iónico y se recupera ácido sin reaccionar del agente de precipitación recuperado en la segunda etapa de separación.
- 35 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de precipitación se lleva a cabo a una temperatura de 5-45°C.
- 40 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera etapa de separación se lleva a cabo a una temperatura de 5-45°C.
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de disolución se lleva a cabo a una temperatura de 10-80°C y valor de pH de 3 o menos.
- 45 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la segunda etapa de separación se lleva a cabo a una temperatura de 10-60°C y valor de pH de 3 o menos.
- 50 12. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además tratar agua rica en nitrógeno en un separador con una base a un pH de 9 o más, y lavar el amoníaco obtenido con ácido fosfórico para obtener fosfato de amonio.
13. Método según la reivindicación 12 en el que el ácido fosfórico se obtiene de la segunda etapa de separación d).
- 55

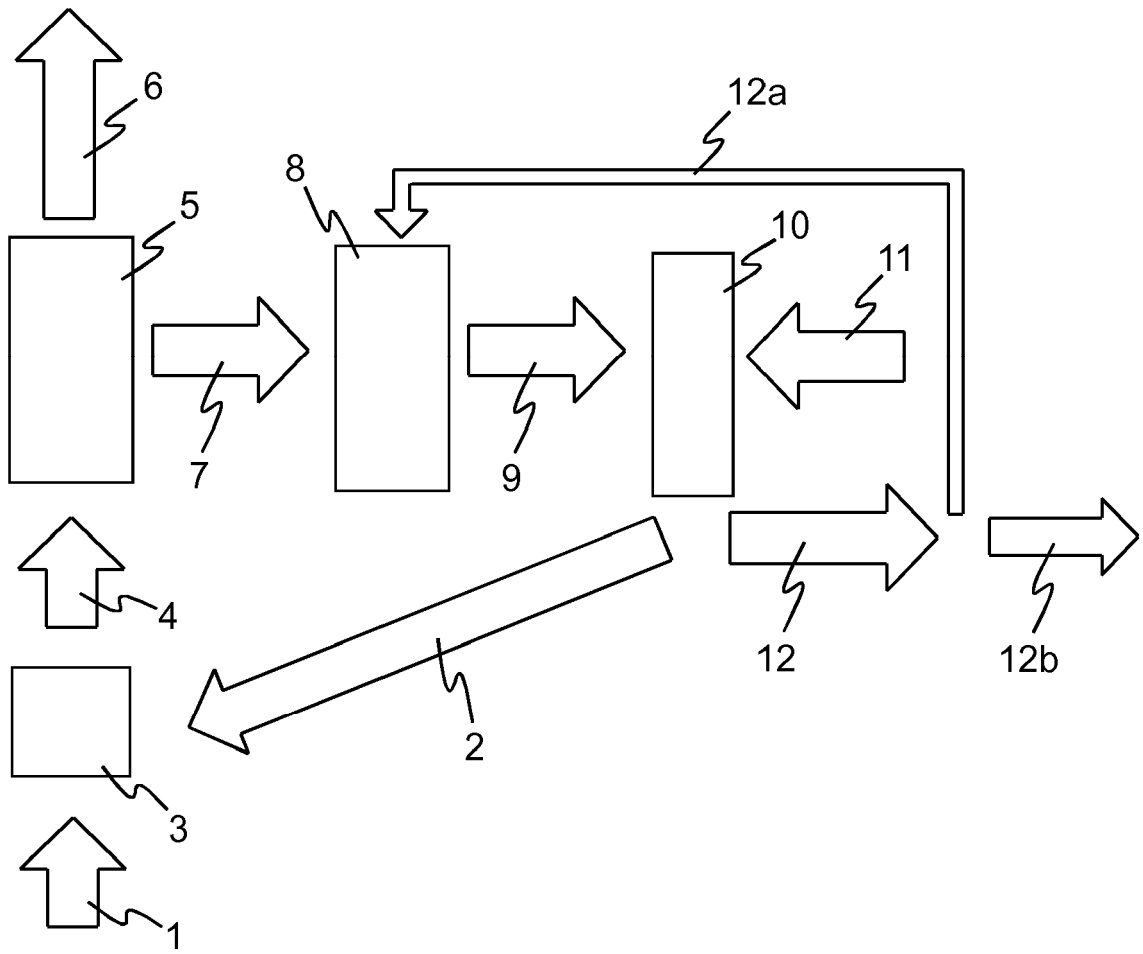


Fig. 1

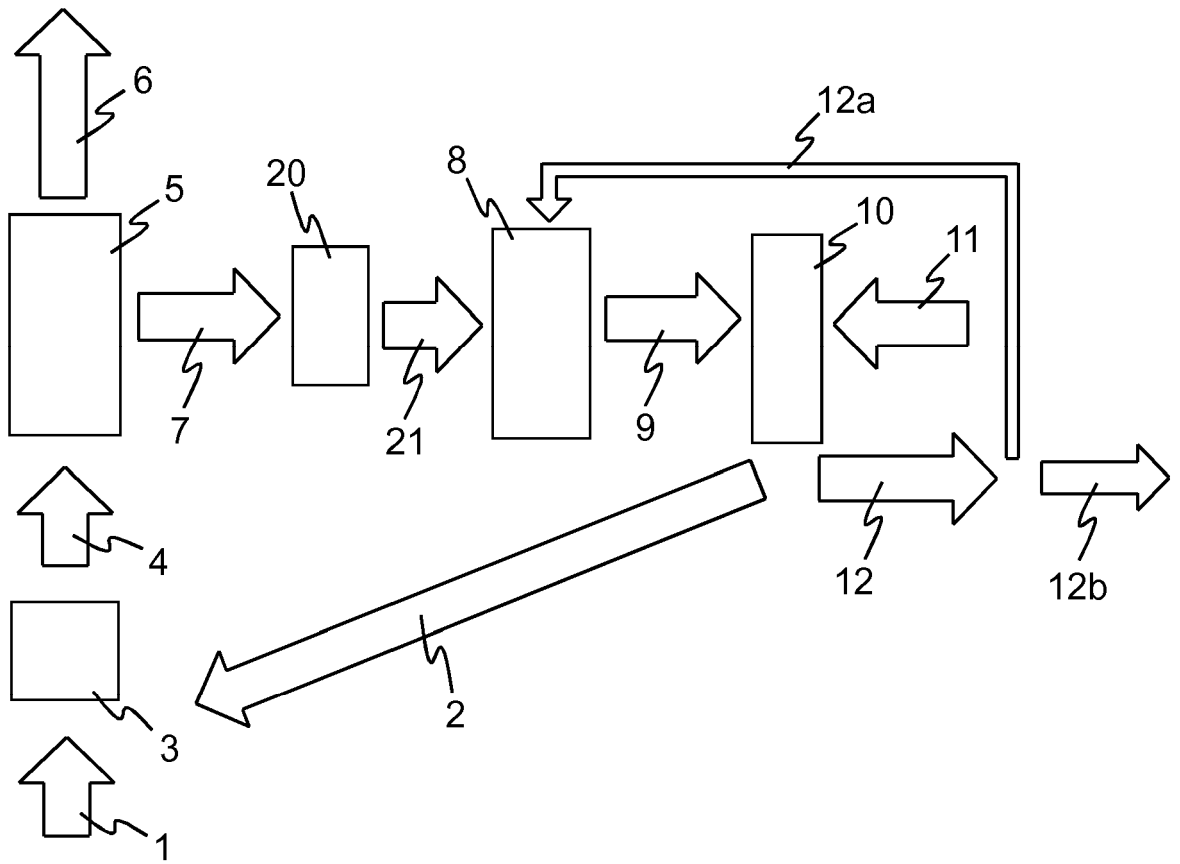


Fig. 2

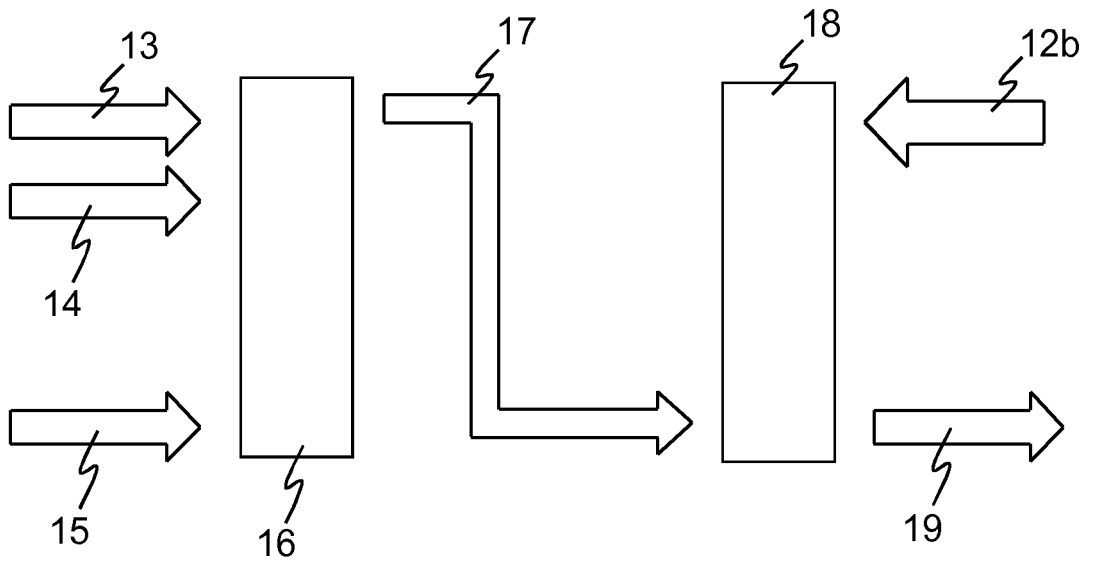


Fig. 3