

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 976**

51 Int. Cl.:

C01B 25/00	(2006.01)
B01D 21/00	(2006.01)
B09B 3/00	(2006.01)
C01B 25/18	(2006.01)
C02F 1/54	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2017** **E 17764390 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019** **EP 3350120**

54 Título: **Procedimiento para la recuperación de fósforo a partir de cenizas de lodos de depuración que contienen fósforo**

30 Prioridad:

07.09.2016 DE 102016010861

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

03.12.2019

73 Titular/es:

HERR, PATRICK (33.3%)
Tulpenstrasse 9
30167 Hannover, DE;
MAYER, WOLFGANG (33.3%) y
MOCKER, MARIO (33.3%)

72 Inventor/es:

HERR, PATRICK;
MAYER, WOLFGANG y
MOCKER, MARIO

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 733 976 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la recuperación de fósforo a partir de cenizas de lodos de depuración que contienen fósforo

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere en general a un procedimiento y un dispositivo para la recuperación de fósforo a partir de residuos de combustión que contienen fósforo, particularmente cenizas de lodos de depuración. En particular, la invención se refiere a un procedimiento y dispositivo para extraer fósforo de cenizas de lodos de depuración que contienen fósforo por medio de ácido fosfórico.

ESTADO DEL ARTE Y ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 El fósforo es un nutriente esencial para los seres humanos, animales y plantas. El ácido fosfórico es un importante precursor para la fabricación de productos que contienen fósforo, como por ejemplo los fertilizantes de fósforo, los aditivos alimentarios o los detergentes. Las reservas mundiales de fosfato son limitadas. Por lo tanto, la recuperación de la sustancia valiosa fósforo de los residuos se vuelve cada vez más importante. Un prometedor residuo que contiene fósforo para la recuperación es la ceniza de los incineradores, especialmente la incineración de lodos de depuración. Además del fósforo, los residuos de combustión, en particular las cenizas de lodos de depuración, contienen generalmente compuestos que contienen metales.

15 En el procedimiento convencional químico húmedo de producción de ácido fosfórico, el mineral de fosfato se digiere en un reactor en un procedimiento continuo con una mezcla de ácido fosfórico diluido y ácido sulfúrico. El tiempo de reacción es de aproximadamente 3-8 horas, las temperaturas de reacción típicas son 60 °C-80 °C. Posteriormente, el ácido fosfórico enriquecido resultante se separa del derivado de sulfato de calcio dihidrato, también llamado yeso de fósforo, el coproducto se separa y el ácido fosfórico se obtiene en mayor concentración.

20 Un enfoque conocido para recuperar el fósforo de las cenizas de lodos de depuración es la co-utilización de las cenizas de lodos de depuración en la producción de ácido fosfórico químico húmedo convencional. Aquí, las cenizas de lodos de depuración y el mineral de fosfato se mezclan y se colocan juntos en un reactor. Este procedimiento también se conoce como la mezcla de cenizas de lodos de depuración al mineral de fosfato. Nuevamente, el tiempo de reacción es de aproximadamente 3 a 8 horas, las temperaturas de reacción típicas también son de 60 °C a 80 °C. La tasa de mezcla es de aproximadamente un 2,5 % en peso de ceniza de lodos de depuración para el mineral de fosfato.

25 Otros enfoques conocidos para recuperar fósforo de los residuos de combustión que contienen fósforo se describen en los documentos WO002015067328A1 y WO002015091946A1, así como en el documento DE 10 2013 018 652 A1 y WO 2015/165481 A1. Aquí, el residuo de la combustión se pone en contacto con una solución de extracción ácida que contiene fósforo, por lo que el fósforo se disuelve de las cenizas y se acumula en la solución de extracción. Además de la liberación deseada de fósforo, ello conduce inevitablemente a una extracción no deseada de metales. Es una tarea general de los procedimientos de reciclaje lograr una separación tan completa como sea posible de sustancias valiosas y sustancias acompañantes. Por consiguiente, los procedimientos para la recuperación de fósforo a partir de residuos de combustión que contienen fósforo, en particular cenizas de lodos de depuración, entre otros, tienen la tarea de lograr una separación tan completa como sea posible de fósforo y otros constituyentes de cenizas, en particular metales.

30 El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento y un dispositivo mejorados para recuperar fósforo de cenizas de lodos de depuración. En particular, un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento y un dispositivo mejorados para extraer fósforo de cenizas de lodos de depuración mediante ácido fosfórico.

35 El objetivo se logra mediante las características de las reivindicaciones 1 a 10. El núcleo de la invención es el reconocimiento de que la liberación de fósforo de los residuos de combustión que contienen fósforo, especialmente cenizas de lodos de depuración, cuando se ponen en contacto con soluciones de extracción de ácido en su mayor parte, es muy rápida, mientras que la liberación de metal no deseado ocurre solo en períodos de extracción más largos reforzados. Al establecer tiempos de extracción más cortos que en la técnica anterior, por lo tanto, se puede lograr una relación favorable entre la liberación de fósforo y la liberación de metal.

40 No se sabía que el fósforo se puede extraer muy rápidamente de las cenizas de lodos de depuración, mientras que la liberación indeseable de metal es mucho más lenta. Esto se demuestra por el hecho de que la mayoría de las publicaciones que tratan sobre la extracción de fósforo de cenizas de lodos de depuración realizan la medición después de un tiempo de reacción tan corto como 5 minutos, siendo solo ejemplos Kleemann et al. Waste Management, (2016), Figura 3a; o Xu et al., Journal of Environmental Sciences (2012), p. 1533-1538,

50

RESUMEN DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la recuperación de fósforo de cenizas de lodos de depuración que contienen fósforo de acuerdo con el objeto de la reivindicación independiente 1.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un dispositivo para la recuperación de fósforo a partir de cenizas de lodos de depuración que contienen fósforo de acuerdo con el objeto de la reivindicación independiente 10.

Otros aspectos y características de las realizaciones preferidas de la invención se harán evidentes a partir de las reivindicaciones dependientes, los dibujos adjuntos y la descripción a continuación.

5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS.

La invención se describirá a modo de ejemplo y con referencia a los dibujos adjuntos.

Las Fig. 1a y 1b muestran una representación gráfica del grado de liberación de fósforo y diversos metales en la reacción de ceniza de lodos de depuración con ácido fosfórico dependiendo del tiempo de reacción;

10 La Fig. 1c es una representación gráfica de la reducción en la liberación de fósforo y diversos metales en la reacción de ceniza de lodos de depuración con ácido fosfórico acortando el tiempo de reacción de 45 min a 1 min.

La Fig. 2 es una gráfica que muestra el grado de liberación de fósforo y diversos metales en la reacción de cenizas de lodos de depuración con ácido fosfórico, dependiendo de la concentración del ácido utilizado;

15 La Fig. 3 muestra un diagrama de flujo de una realización a modo de ejemplo de un procedimiento para la recuperación de fósforo a partir de cenizas de lodos de depuración que contienen fósforo; y

La Fig. 4 es una representación esquemática de una realización a modo de ejemplo de un dispositivo para la recuperación de fósforo a partir de cenizas de lodos de depuración que contienen fósforo de acuerdo con la presente invención.

20 La Fig. 5 muestra un gráfico del grado de liberación de fósforo (o los iones Ca correlacionados) en la reacción de ceniza de lodos de depuración con ácido fosfórico en función de la temperatura (y el tiempo).

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES A MODO DE EJEMPLO PREFERIDAS

Las figuras 3 y 4 ilustran realizaciones a modo de ejemplo de un procedimiento y un dispositivo para la recuperación de fósforo a partir de residuos de combustión que contienen fósforo, especialmente cenizas de lodos de depuración. Antes de una descripción detallada de estas realizaciones a modo de ejemplo, a continuación se presentan algunas explicaciones generales, teniendo en cuenta las figuras 1 y 2.

25 La presente invención se refiere en un primer aspecto a un procedimiento para la recuperación de fósforo a partir de cenizas de lodos de depuración que contienen fósforo.

30 En el contexto de la presente invención, se entiende por cenizas de lodos de depuración que contienen fósforo todas las cenizas que contienen cenizas de plantas de incineración, en particular las cenizas que resultan de la combustión de lodos de plantas de depuración.

Las cenizas de lodos de depuración de la incineración de lodos de depuración municipales contienen no solo una proporción significativa de fósforo, normalmente en el rango de 6-13 % en peso, sino también varios metales de manera regular. En particular, las cenizas de lodos de depuración contienen regularmente, además del hierro (Fe), también metales pesados, como, por ejemplo, cinc (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni) y cromo (Cr).

35 De acuerdo con la invención, las cenizas de lodos de depuración se hacen reaccionar con un ácido fosfórico (H₃PO₄) de primera concentración. La primera concentración se refiere a la concentración de ácido fosfórico antes del inicio de la reacción con las cenizas de lodos de depuración. La reacción de las cenizas de lodos de depuración con ácido fosfórico también se conoce como la digestión de la ceniza de lodos de depuración, la extracción de fósforo de la ceniza de lodos de depuración o la disolución del fósforo de la ceniza de lodos de depuración. La reacción de las cenizas de lodos de depuración y el ácido fosfórico se basa esencialmente en la siguiente reacción química:



El experto en la materia sabe que la ecuación de reacción anterior es una gran simplificación de los procedimientos reales que tienen lugar. La ecuación de reacción anterior se refiere a una de las fases minerales más importantes que contienen fósforo en la ceniza de lodos de depuración, la whitlockita, como material de partida.

45 El fósforo extraído de las cenizas de lodos de depuración se va - como se puede ver en la fórmula anterior - con el ácido fosfórico de la primera concentración en la solución. Esto aumenta la concentración de ácido fosfórico, esta se "enriquece". La concentración presente de ácido fosfórico después de la finalización de la reacción con la ceniza de lodos de depuración se conoce como segunda concentración. La segunda concentración es más alta que la primera concentración debido al fósforo extra extraído de la ceniza de lodos de depuración.

Una parte de la ceniza de lodos de depuración no reacciona con el ácido fosfórico. Asimismo, pueden formarse productos de reacción sólidos en el curso de la reacción. Este es el caso, en particular, en el caso de realizaciones a modo de ejemplo en las que, además del ácido fosfórico, otros ácidos, por ejemplo, ácido sulfúrico, están implicados en la reacción con la ceniza de lodos de depuración. Los sólidos totales posteriores a la reacción de ceniza de lodos de depuración y productos de reacción sólidos se denominan "primeros sólidos".

Los primeros sólidos se separan de acuerdo con la invención. Se entiende generalmente que separación significa que las sustancias separadas ya no están involucradas en el procedimiento después de la separación. Esto se puede hacer eliminando físicamente los primeros sólidos del dispositivo en el que se realiza el procedimiento. La separación tiene lugar después de la finalización de la reacción de las cenizas de lodos de depuración con el ácido fosfórico. Por el procedimiento de separación se mantiene el ácido fosfórico de la segunda concentración en el procedimiento. La segunda concentración de ácido fosfórico es, como ya se mencionó, más alta que la primera concentración.

En algunas realizaciones a modo de ejemplo, la separación de los primeros sólidos comprende una separación sólido-líquido, por ejemplo, filtración, sedimentación o separación por centrifugación. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, la separación de los primeros sólidos tiene lugar en el mismo reactor en el que ha tenido lugar la reacción de la ceniza de lodos de depuración con el ácido fosfórico de la primera concentración. Entonces el ácido fosfórico de la segunda concentración puede permanecer en el reactor.

En otras realizaciones a modo de ejemplo, un conjunto de componentes sólidos y líquidos se transfiere desde el reactor a un dispositivo de separación espacialmente separado. En esta separación, entonces tiene lugar la separación de los primeros sólidos, por ejemplo, mediante la separación sólido-líquido ya mencionada. Después de completar el procedimiento de separación, el ácido fosfórico de la segunda concentración permanece en el separador.

Según la invención, el tiempo de reacción de la ceniza de lodos de depuración con el ácido fosfórico es inferior a 2 minutos. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, el tiempo de reacción es de entre 1 y 2 minutos. Todavía otras realizaciones a modo de ejemplo proporcionan tiempos de reacción de menos de 1,5 minutos, menos de 1 minuto o menos de 30 segundos. Otras realizaciones a modo de ejemplo proporcionan tiempos de reacción de menos de 1,75 minutos.

Como ya se mencionó anteriormente, las cenizas de lodos de depuración también contienen regularmente metales, como el hierro. En particular, las cenizas de lodos de depuración también contienen regularmente metales pesados ecotoxicológicamente peligrosos, por ejemplo, cinc, cobre, níquel y cromo.

Los metales contenidos en la ceniza de lodos de depuración también se liberan en la reacción de la ceniza de lodos de depuración con ácido fosfórico y contaminan el ácido fosfórico de la segunda concentración obtenida por la reacción. Esta contaminación es, por ejemplo, un factor limitante en la cantidad de la mezcla en la co-utilización de cenizas de lodos de depuración.

Los inventores han reconocido que el fósforo contenido en la ceniza de lodos de depuración en la extracción de ceniza de lodos de depuración por medio de ácido fosfórico con el tiempo se disuelve muy rápidamente. Por el contrario, los metales contenidos en la ceniza de lodos de depuración como cromo (Cr), cobre (Cu), hierro (Fe), níquel (Ni) y cinc (Zn) tienen un comportamiento de extracción retardado en la extracción mediante ácido fosfórico. Solo con un tiempo de reacción más prolongado de más de 2 minutos, hay cantidades mayores de estos metales en el curso de la extracción con el ácido fosfórico en solución.

Las Figuras 1a y 1b presentan datos obtenidos experimentalmente sobre las características de extracción del fósforo y de dichos metales contenidos en cenizas de lodos de depuración en la extracción con ácido fosfórico. Se obtuvieron extrayendo una ceniza de lodos de depuración real por medio de ácido fosfórico al 7 % (H_3PO_4) a una temperatura de 75 °C. El porcentaje se refiere a % en masa, abreviado %m, así como a todos los otros porcentajes, a menos que se indique explícitamente lo contrario. Para minimizar los errores de medición, se llevaron a cabo y se evaluaron tres series de mediciones con partes de la misma ceniza de lodos de depuración real. Los datos de medición mostrados en las Figuras 1a y 1b representan los valores promedio de los datos obtenidos en las tres series de mediciones, las barras de error indican respectivamente los valores mínimo y máximo de las tres series de mediciones.

La Figura 1a representa el grado de liberación (eje x, 1,0 corresponde a una tasa de liberación del 100 %) de los metales disueltos en la reacción de ceniza de lodos de depuración con ácido fosfórico cromo (Cr), cobre (Cu), hierro (Fe), níquel (Ni) y cinc (Zn) en función del tiempo de reacción (eje y, gráfico logarítmico). Asimismo, la cantidad de calcio disuelto (Ca) dependerá del tiempo de reacción. La cantidad de calcio disuelto sirve como un indicador de la cantidad de fósforo disuelto de la ceniza de lodos de depuración, como se explica más adelante.

La figura 1a sirve como una referencia del 100 % de los elementos liberados desde la ceniza de lodos de depuración, los que se liberan en una digestión de las cenizas de lodos de depuración con la cantidad de agua regia de los elementos respectivos, la llamada "fracción real soluble en agua". El agua regia, como una mezcla de ácido clorhídrico concentrado y ácido nítrico, es un ácido fuerte que garantiza una extracción de casi el 100 % de los elementos respectivos de las cenizas de lodos de depuración. Por lo tanto, la Figura 1a muestra el grado de liberación de los elementos respectivos en relación con su contenido total en la ceniza de lodos de depuración. Un grado de liberación

del 100 % significa que el elemento correspondiente se ha disuelto completamente desde la ceniza de lodos de depuración.

La Figura 1b también muestra el grado de liberación (eje x, 1,0 corresponde a un grado de liberación del 100 %) de los metales disueltos en la reacción de ceniza de lodos de depuración con ácido fosfórico, cromo (Cr), cobre (Cu), hierro (Fe), níquel (Ni) y cinc (Zn) en función del tiempo de reacción (eje y, gráfico logarítmico). Asimismo, la cantidad de calcio (Ca) disuelto dependerá del tiempo de reacción. La cantidad de calcio disuelto a su vez sirve como un indicador de la cantidad de fósforo disuelto a partir de la ceniza del lodo de depuración, como se explicará con más detalle a continuación.

A diferencia de la Figura 1a, en la representación de la Figura 1b, no toda la cantidad de un elemento contenido en la ceniza de lodos de depuración sirve como una referencia del 100 %. Más bien, para la representación de la Figura 1b, se utiliza como referencia del 100 % la cantidad del elemento correspondiente liberado después de un tiempo de reacción de 45 minutos. Un grado de liberación del 100 % corresponde a la cantidad de elemento liberado después de 45 minutos de tiempo de reacción. Este tipo de representación de los datos medidos hace que el diferente comportamiento de extracción del fósforo (a través de su indicador Ca) y de los metales cromo (Cr), cobre (Cu), hierro (Fe), níquel (Ni) y cinc (Zn) sea aún más claramente visible en la figura 1a.

Para eliminar la influencia de la mezcla imperfecta en la medición de los niveles de liberación, en los experimentos a partir de los cuales se obtuvieron los datos de las Figuras 1a y 1b, solo una pequeña cantidad de ceniza de lodos de depuración se hizo reaccionar con una mayor cantidad de ácido fosfórico (2 g de ceniza de lodos de depuración por 100 ml de ácido fosfórico). Esta pequeña cantidad de ceniza de lodos de depuración en relación con el ácido fosfórico significa que incluso con una liberación de fósforo del 100 % de la ceniza de lodos de depuración, el aumento en la concentración del ácido fosfórico total (es decir, la diferencia entre la primera y la segunda concentración de ácido fosfórico) es solo relativamente pequeño. Esto resulta en inexactitudes de medición insatisfactorias en la determinación directa del contenido de fósforo liberado.

Las pruebas preliminares en la serie de mediciones mostradas en las Figuras 1a y 1b, en las cuales se usó ácido clorhídrico en lugar de ácido fosfórico como agente desintegrante para la ceniza de lodos de depuración, han demostrado, sin embargo, que la liberación temporal de los elementos calcio y fósforo se correlaciona muy bien entre sí. El porcentaje de calcio y fósforo liberado en el tiempo es casi idéntico. Este hallazgo fue fácilmente posible en los experimentos preliminares, ya que el ácido clorhídrico (HCl) no contiene fósforo ni calcio. En general, la cantidad de calcio liberado a lo largo del tiempo en las Figuras 1a y 1b puede entenderse así como un buen indicador de la cantidad de fósforo liberado.

Como se puede ver en los datos experimentales de las Figuras 1a y 1b, ya se extrajeron cantidades significativas de fósforo de las cenizas de lodos de depuración después de un tiempo de reacción de solo 10 segundos (0,167 min) (poco menos del 80 % en la Figura 1, más del 80 % en la Figura 2). En contraste, a un tiempo de reacción de 10 segundos, solo cantidades significativamente más pequeñas de los metales Cr, Cu, Fe, Ni y Zn se han disueltos. Por lo tanto, solo menos del 40 % (Figura 1a) o menos del 60 % (Figura 1b) de Cu, el metal de disolución más rápida se disuelve después de 10 segundos. De los metales menos solubles, Ni, después de 10 segundos, tanto en la representación de la Figura 1a como en la representación de la Figura 1b, solo se disuelven cantidades significativamente menores al 10 %.

Lo mismo se puede ver en la Figura 5, que muestra la liberación de calcio (de una ceniza de lecho fluidizado W1) a diferentes temperaturas con una relación sólido-líquido de 0,02 g/ml. Como se puede ver en la Figura 5, incluso con un tiempo de reacción más bajo de solo 25 °C, por ejemplo, después de 1 o 1,5 minutos, ya se han extraído proporciones significativas del fósforo o de los iones Ca correlacionados de las cenizas de lodos de depuración. Por lo tanto, incluso con la combinación de un tiempo de reacción muy corto y una temperatura más baja, ya se puede extraer ácido fosfórico con aditivos metálicos muy pequeños.

Con respecto al comportamiento de extracción temporal de Ni en las Figuras 1a y 1b, puede verse, por ejemplo, que la liberación intensificada de Ni comienza solo después de un tiempo de reacción de más de un minuto. Por lo tanto, un tiempo de reacción de menos de un minuto es particularmente ventajoso para evitar deliberadamente la liberación de Ni.

En conjunto, los datos de medición mostrados en las Figuras 1a y b demuestran de manera impresionante el comportamiento de liberación variable de fósforo y de los metales Cr, Cu, Fe, Ni y Zn en la extracción de ceniza de lodos de depuración que contiene fósforo por medio de ácido fosfórico.

El comportamiento de liberación variable de fósforo y los metales Cr, Cu, Fe, Ni y Zn en la extracción de cenizas de lodos de depuración que contienen fósforo por medio de ácido fosfórico también se confirma con referencia a la Figura 1c. Esto muestra el porcentaje de reducción en la liberación de los diversos elementos de las cenizas de lodos de depuración durante la extracción mediante ácido fosfórico (7 % en peso de H_3PO_4). La velocidad de liberación en un tiempo de extracción de 45 minutos se elige como una referencia del 100 % en el eje y, mientras que las barras indican una reducción en la liberación de los diversos elementos de la referencia del 100 % para un tiempo de extracción de solo 1 minuto. Una reducción del 0 % (es decir, 0,0 en el eje y) significaría que se liberará la misma fracción de la

ceniza de lodos de depuración a un tiempo de extracción de 1 minuto de como a un tiempo de reacción de 45 minutos. La reducción en el grado de liberación entre 1 minuto y 45 minutos de tiempo de reacción se representa en la Figura 1c para tres temperaturas de reacción diferentes, es decir, temperaturas del ácido fosfórico usadas para la reacción.

5 De la Fig. 1c se puede ver que la reducción de la liberación de fósforo solo se reduce en menos del 20 %, con un acortamiento del tiempo de reacción de 45 minutos a 1 minuto. En contraste, se puede observar una reducción en la liberación de metales de poco menos del 40 % a más del 90 %, dependiendo de los metales respectivos y las temperaturas de reacción. En general, sin embargo, la Fig. 1c demuestra de manera impresionante el comportamiento de liberación variable del fósforo y de los metales Cr, Cu, Fe, Ni y Zn en la extracción de ceniza de lodos de depuración que contiene fósforo por medio de ácido fosfórico.

10 Basándose en esta diferencia en el comportamiento de liberación prolongada, los inventores han reconocido que es ventajoso seleccionar tiempos de reacción cortos para la reacción de ácido fosfórico y cenizas de lodos de depuración en un procedimiento para la recuperación de fósforo de cenizas de lodos de depuración que contienen fósforo. Como resultado, se puede extraer una alta proporción del fósforo contenido en la ceniza de lodos de depuración, mientras que solo una proporción significativamente menor de Cr, Cu, Fe Ni y Zn se libera de la ceniza de lodos de depuración.
15 De este modo, se reduce la contaminación del ácido fosfórico enriquecido en la extracción por una carga de metal y se obtiene un ácido fosfórico enriquecido de alta calidad.

Teniendo en cuenta la totalidad de las velocidades de liberación de los diversos metales a lo largo del tiempo que se muestran en las Figuras 1a a c, y considerando las condiciones técnicas de recuperación de fósforo de cenizas de lodos de depuración que contienen fósforo, los inventores han reconocido que los tiempos de reacción de la reacción
20 de cenizas de lodos de depuración con ácido fosfórico de menos de 2 minutos son particularmente ventajosos. Los tiempos de reacción de menos de 2 minutos dan como resultado un ácido fosfórico enriquecido con una baja carga de metal mientras se extrae un alto porcentaje del fósforo contenido en la ceniza de lodos de depuración.

En algunas realizaciones a modo de ejemplo, el ácido fosfórico de la primera concentración, es decir, el ácido fosfórico antes de reaccionar con la ceniza de lodos de depuración, tiene una concentración de 7 % en peso a 14 %m de H_3PO_4 . Como ya se puede ver con referencia a los datos de las Figuras 1a a c, que se obtuvieron utilizando un 7 %
25 en peso de ácido fosfórico, se extrae un alto porcentaje de fósforo de la ceniza de lodos de depuración a tal concentración incluso en tiempos de reacción cortos, mientras que solo se separan pequeñas cantidades de metal de las cenizas de lodos de depuración. Se ha encontrado que una primera concentración de ácido fosfórico entre 7 % en masa y 14 % en masa es particularmente adecuada para obtener un ácido fosfórico enriquecido de segunda
30 concentración de alta calidad y baja carga de metales.

Esto también será evidente con referencia a la Figura 2. Esto muestra en un gráfico de barras el grado de liberación basado en la totalidad (fracción disuelta en agua regia) de los metales Cr, Cu, Fe, Ni y Zn presentes en una ceniza de lodos de depuración real y de fósforo (mediante su indicador Ca) en cada caso para la reacción con ácidos fosfóricos
35 de tres concentraciones diferentes del 7 %m, 14 %m y 42,5 %m de H_3PO_4 . El tiempo de reacción de los ácidos fosfóricos con la ceniza de lodos de depuración fue en cada caso un minuto, la temperatura del ácido fue de 75 °C. Del gráfico que se muestra en la Figura 2, está claro que la tasa de liberación de fósforo, nuevamente representada por el grado de liberación del calcio indicador de fósforo, en la extracción de cenizas de lodo de depuración es casi independiente de la concentración del ácido fosfórico utilizado. Independientemente de la concentración, en cada caso, aproximadamente 80 %m del fósforo contenido en las cenizas de lodo de depuración se disuelve. De la gráfica
40 de la Figura 2 se desprende de inmediato que la cantidad de metales disueltos durante la extracción también aumenta al aumentar la concentración del ácido fosfórico. El gráfico de la figura 2 muestra así, en particular con respecto a los grados de liberación de los metales Cr, Fe, Ni y Zn, que las realizaciones a modo de ejemplo que utilizan un ácido fosfórico de la primera concentración del 7 % en peso al 14 %m de H_3PO_4 obtienen una segunda concentración de ácido fosfórico enriquecido con solo una baja carga de metal.

45 En algunas realizaciones a modo de ejemplo, el ácido fosfórico de la primera concentración, es decir, el ácido fosfórico antes de reaccionar con la ceniza de lodos de depuración tiene una concentración de 5 % en peso a 10 % en masa de H_3PO_4 en peso. Estas realizaciones a modo de ejemplo obtienen una segunda concentración de ácido fosfórico enriquecido con solo una baja carga de metal, que en particular tiene solo una proporción muy pequeña de metales de Cu, como se muestra directamente en la gráfica de la Figura 2.

50 En algunas realizaciones a modo de ejemplo, el ácido fosfórico de la segunda concentración, es decir, el ácido fosfórico obtenido al completar la reacción con la ceniza de lodos de depuración o después de la separación de los primeros sólidos, tiene una concentración entre 14 %m 21 %m de H_3PO_4 . Se ha encontrado que, dentro de esta ventana de el ácido fosfórico de la segunda concentración, es posible obtener ácidos fosfóricos de la segunda concentración cualitativos de alto grado con una baja carga de metales. Cabe señalar que la segunda concentración de ácido
55 fosfórico depende de la cantidad de ceniza de lodos de depuración que haya reaccionado, su contenido de fósforo y el ácido fosfórico de la primera concentración antes de reaccionar con la ceniza de lodos de depuración. El experto en la materia es consciente de estas relaciones y regula dichos parámetros de salida en consecuencia para ajustar la segunda concentración de ácido fosfórico en esta ventana si se desea.

En algunas realizaciones a modo de ejemplo, la temperatura de reacción, es decir, la temperatura del ácido fosfórico de la primera concentración en la que se extrae la ceniza de lodos de depuración está entre 50 °C y 100 °C, en particular entre 60 °C y 90 °C o entre 70 y 80 °C. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, se utilizan temperaturas de reacción de más de 90 °C, en particular de 90 °C a 100 °C.

5 Se ha encontrado que, a temperaturas de reacción más altas, en la extracción de cenizas de lodos de depuración que utilizan ácido fosfórico se disuelven cantidades mayores de metales que a temperaturas de reacción más bajas. Por otro lado, la diferencia en el fósforo disuelto durante la extracción es mucho menos dependiente de la temperatura. Esta relación puede, por ejemplo, también tomarse de la figura 1c. Por lo tanto, tiene sentido, especialmente a altas temperaturas de reacción, elegir tiempos de reacción cortos de menos de 2 minutos para obtener la menor carga de metal posible en el ácido fosfórico enriquecido de la segunda concentración. Las altas temperaturas de reacción pueden ser adecuadas si el procedimiento descrito se usa junto con la producción química húmeda de ácido fosfórico.

10 En otras realizaciones a modo de ejemplo adicionales, la temperatura de reacción en la extracción de fósforo de ceniza de lodos de depuración por ácido fosfórico está entre 10 °C y 60 °C, en particular entre 20 °C y 50 °C o entre 30 °C y 40 °C. Algunas realizaciones a modo de ejemplo utilizan temperaturas de reacción por debajo de 20 °C, en particular entre 5 °C y 20 °C. Otras realizaciones a modo de ejemplo en la extracción de fósforo de cenizas de lodos de depuración utilizan temperaturas de reacción de 20 °C a 40 °C o de 10 °C a 40 °C o por debajo de 50 °C.

15 Por lo tanto, en una realización a modo de ejemplo, la temperatura de reacción en la reacción de la ceniza de lodos de depuración con el ácido fosfórico está entre 30 °C y 40 °C, o por debajo de 20 °C, en particular entre 5 °C y 20 °C. La temperatura de reacción en la reacción de la ceniza de lodos de depuración con el ácido fosfórico en esta realización a modo de ejemplo, sin embargo, también puede estar entre 30 °C y 40 °C, o por debajo de 20 °C, en particular entre 5 °C y 20 °C o entre 20 °C y 40 °C.

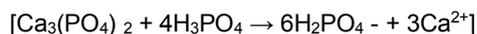
20 Por lo tanto, en una realización a modo de ejemplo, la temperatura de reacción en la reacción de la ceniza de lodos de depuración con el ácido fosfórico está entre 10 °C y 60 °C, en particular entre 20 °C y 50 °C o 50 °C. La temperatura de reacción en la reacción de ceniza de lodos de depuración con el ácido fosfórico en esta realización a modo de ejemplo sin embargo, también puede estar entre 10 °C y 60 °C, en particular entre 20 °C y 50 °C, 20 °C y 40 °C o 50 °C.

25 Si bien la diferencia en el comportamiento de extracción entre metales y fósforo para altas temperaturas, como se mencionó anteriormente, aumenta, cuanto más baja sea la temperatura de reacción elegida, menor será la cantidad absoluta de metales liberados (véase Fig. 1c). Por esta razón, en realizaciones a modo de ejemplo destinadas a obtener una segunda concentración de ácido fosfórico con una carga de metal muy baja, se eligen temperaturas de reacción más bajas.

30 En algunas realizaciones a modo de ejemplo, la reacción de la ceniza de lodos de depuración con el ácido fosfórico de la primera concentración y la separación de los primeros sólidos se incluye en un primer procedimiento parcial. Un segundo procedimiento parcial en estas realizaciones comprende hacer reaccionar el mineral de fosfato (Ca₃(PO₄)₂ apatita) con ácido fosfórico. En este caso, el ácido fosfórico utilizado en el segundo procedimiento parcial comprende al menos parte de el ácido fosfórico de la segunda concentración restante del primer procedimiento parcial. Además, el segundo procedimiento parcial comprende separar los segundos sólidos dejando una tercera concentración de ácido fosfórico, siendo la tercera concentración más alta que la segunda concentración.

Con respecto al primer procedimiento parcial, se puede hacer referencia a las declaraciones anteriores.

35 En el segundo procedimiento parcial, el mineral de fosfato se hace reaccionar con ácido fosfórico. La reacción del mineral de fosfato con ácido fosfórico también se conoce como digestión con mineral de fosfato, extracción de fósforo del mineral de fosfato o disolución del fósforo del mineral de fosfato. La reacción del mineral de fosfato y del ácido fosfórico se basa esencialmente en la siguiente reacción química:



40 El experto en la materia sabe que la ecuación de reacción anterior es una gran simplificación de los procedimientos reales que tienen lugar.

45 El fósforo extraído del mineral de fosfato -como se puede ver desde la fórmula anterior- pasa a la solución con el ácido fosfórico. Esto aumenta la concentración de ácido fosfórico, se "enriquece". La concentración actual de ácido fosfórico después de completar la reacción con el mineral de fosfato se denomina tercera concentración. Al disolver el fósforo extraído del fosfato, la tercera concentración es más alta que la segunda concentración.

50 Parte del mineral de fosfato puede no reaccionar con el ácido fosfórico. Asimismo, pueden formarse productos de reacción sólidos en el curso de la reacción. Este es el caso en particular en realizaciones a modo de ejemplo en las que, además del ácido fosfórico, otros ácidos, por ejemplo ácido sulfúrico, están implicados en la reacción con el mineral de fosfato. Los sólidos totales posteriores a la reacción de mineral de fosfato y productos de reacción sólidos se conocen como "segundos sólidos".

Los segundos sólidos se separan. Se entiende generalmente que separación significa que las sustancias separadas ya no están involucradas en el procedimiento después de la separación. Esto se puede hacer eliminando físicamente los primeros sólidos del dispositivo en el que se realiza el procedimiento. La separación tiene lugar después de la finalización de la reacción del mineral de fosfato con el ácido fosfórico. Por el procedimiento de separación se mantiene el ácido fosfórico de la tercera concentración en el procedimiento. La tercera concentración es, como ya se mencionó, más alta que la segunda concentración.

En algunas realizaciones a modo de ejemplo, la separación de los segundos sólidos comprende una separación sólido-líquido, por ejemplo, filtración, sedimentación o separación por centrifugación. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, la separación de los segundos sólidos tiene lugar en el mismo reactor en el que ha tenido lugar la reacción del mineral de fosfato con el ácido fosfórico. Entonces, el ácido fosfórico de la tercera concentración puede permanecer en el reactor.

En otras realizaciones a modo de ejemplo, un agregado de componentes sólidos y líquidos se transfiere del reactor a la reacción de mineral de fosfato y ácido fosfórico de segunda concentración en un dispositivo de precipitación separado espacialmente. En este dispositivo de precipitación, entonces tiene lugar la separación de los segundos sólidos, por ejemplo mediante la separación sólido-líquido ya mencionada. Después de completar el procedimiento de separación, el ácido fosfórico de la tercera concentración puede permanecer en el separador.

En algunas realizaciones a modo de ejemplo, en el segundo procedimiento parcial, solo el ácido fosfórico de la segunda concentración del primer procedimiento parcial, en su totalidad o en parte, se usa como el ácido de partida para extraer fósforo del mineral de fosfato.

En otras realizaciones a modo de ejemplo, el ácido fosfórico de la segunda concentración, en su totalidad o en parte, se combina con ácido fosfórico adicional. La segunda mezcla parcial de ácido fosfórico del primer procedimiento parcial y el ácido fosfórico adicional se utilizan como el ácido de partida para la extracción de fósforo del mineral de fosfato en el segundo procedimiento parcial.

En algunas realizaciones a modo de ejemplo, la concentración del ácido fosfórico adicional corresponde a la concentración del ácido fosfórico de la segunda concentración del primer procedimiento parcial. En otras realizaciones a modo de ejemplo, la concentración del ácido fosfórico adicional difiere de la concentración del ácido fosfórico de la segunda concentración del primer procedimiento parcial. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, la concentración y/o la cantidad de ácido fosfórico adicional se selecciona de modo que la concentración de la mezcla del ácido fosfórico adicional y el ácido fosfórico de la segunda concentración del primer procedimiento parcial tenga una concentración del 21 % en masa al 42 % en masa H_3PO_4 . En algunas realizaciones a modo de ejemplo, se agrega agua a el ácido fosfórico de la segunda concentración o a el ácido fosfórico de la segunda concentración más mezcla de ácido fosfórico para ajustar la concentración del ácido fosfórico resultante.

En algunas realizaciones a modo de ejemplo, el ácido fosfórico de la tercera concentración obtenido en la segunda parte del procedimiento por la extracción de fósforo del mineral de fosfato tiene una concentración entre 42 % en masa y 46 % en masa. Cabe señalar que la concentración del ácido fosfórico de tercera concentración depende de la cantidad de mineral de fosfato reaccionado en el segundo procedimiento parcial, de su contenido de fósforo, así como de la concentración de ácido fosfórico o el ácido fosfórico de la segunda concentración que comprende la mezcla, que se usa como el ácido de partida para la extracción de fósforo del mineral de fosfato en la segunda parte del procedimiento. El experto en la materia es consciente de estas relaciones y ajusta los parámetros de salida correspondientes para ajustar la tercera concentración de ácido fosfórico en esta ventana, si lo desea.

En algunas realizaciones a modo de ejemplo, en la segunda parte del procedimiento, el mineral de fosfato se hace reaccionar con otro ácido, en particular ácido sulfúrico, junto con el ácido fosfórico. En particular, si se usa una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico, se puede formar sulfato de calcio dihidrato (yeso de fósforo) como un producto de reacción sólido en el curso de la reacción. Esto es inmediatamente evidente a partir de la ecuación de reacción subyacente:



El experto en la materia sabe que la ecuación de reacción anterior es una gran simplificación de los procedimientos reales que tienen lugar.

En algunas realizaciones a modo de ejemplo, el yeso de fósforo resultante se separa como parte de los segundos sólidos del procedimiento.

En algunas realizaciones a modo de ejemplo, las reacciones del primer y segundo procedimiento parcial se llevan a cabo en diferentes reactores. Para este propósito, la extracción de fósforo de ceniza de lodos de depuración mediante el ácido fosfórico de la primera concentración tiene lugar en un primer reactor. El ácido fosfórico enriquecido de la segunda concentración obtenido como resultado de la extracción se transfiere luego, junto con los primeros sólidos o después de que los primeros sólidos se hayan separado, en un segundo reactor. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, en el curso de la transferencia o en el segundo reactor, se añade ácido fosfórico adicional al ácido fosfórico

de la segunda concentración para formar una mezcla ácida. En el segundo reactor tiene lugar la extracción de fósforo del mineral de fosfato. Posteriormente, se separan los primeros y/o segundos sólidos restantes.

5 En algunas realizaciones a modo de ejemplo, el procedimiento descrito está diseñado como un procedimiento continuo. Los materiales de partida de la reacción se proporcionan continuamente. Asimismo, al menos parte del ácido fosfórico se retira continuamente del procedimiento.

10 En algunas realizaciones a modo de ejemplo, el procedimiento continuo como se describe anteriormente tiene un primer procedimiento parcial y un segundo procedimiento parcial. Por estos, la ceniza de lodos de depuración y el ácido fosfórico de la primera concentración se alimentan continuamente al primer procedimiento parcial o al reactor del primer procedimiento parcial. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, la concentración del ácido fosfórico involucrado en la extracción de ceniza de lodos de depuración se ajusta primero a una primera concentración en el propio reactor, por ejemplo, agregando agua. Del mismo modo, el segundo procedimiento parcial o el reactor del segundo procedimiento parcial se proporciona continuamente con mineral de fosfato y ácido fosfórico. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, el ácido fosfórico proporcionado para el segundo procedimiento parcial comprende al menos una parte del ácido fosfórico de la segunda concentración del primer procedimiento parcial. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, el ácido fosfórico de segunda concentración del primer procedimiento parcial se proporciona al segundo procedimiento parcial por medio de una conexión de flujo, que puede estar formada, por ejemplo, por tuberías, canales o similares. Este puede ser el caso si las reacciones del primer y del segundo procedimiento parcial no tienen lugar en el mismo reactor. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, la concentración del ácido fosfórico utilizado en el segundo procedimiento parcial se establece solo en el propio reactor, por ejemplo mediante la adición de agua.

20 En algunas realizaciones a modo de ejemplo que tienen primer y segundo procedimiento parcial como se describió anteriormente, al menos parte de el ácido fosfórico de la tercera concentración obtenido después de completar el segundo procedimiento parcial se retira continuamente del procedimiento. En algunas realizaciones a modo de ejemplo al menos parte de el ácido fosfórico de la tercera concentración que no se retira del procedimiento se encuentra en el ácido fosfórico de la primera concentración, que se suministra al primer procedimiento parcial con el fin de extraer fósforo de las cenizas de lodos de depuración. Al utilizar al menos una porción del ácido fosfórico de la tercera concentración en el ácido fosfórico de la primera concentración del primer procedimiento parcial, el procedimiento en su conjunto forma un ciclo. En realizaciones a modo de ejemplo en las que los materiales de partida se alimentan continuamente a las reacciones, el procedimiento forma un ciclo continuo. Los dispositivos individuales necesarios para los pasos del procedimiento son fluidos en la comunicación. Esto se puede hacer, por ejemplo, a través de un sistema de tuberías, un sistema de canales o similares.

25 En algunas realizaciones a modo de ejemplo que forman un ciclo, al menos una porción del ácido fosfórico de tercera concentración que no se elimina del procedimiento, por ejemplo, al agregar agua en la concentración, se modifica de modo que se corresponda con la concentración de el ácido fosfórico de la primera concentración de la primera parte del procedimiento. Por lo tanto, esta porción del ácido fosfórico de la tercera concentración se convierte en el ácido fosfórico de la primera concentración. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, la conversión del ácido fosfórico de la tercera concentración en ácido fosfórico de la primera concentración, por ejemplo mediante la adición de agua, tiene lugar solo en el reactor del primer procedimiento parcial.

30 En algunas realizaciones a modo de ejemplo, como se describió anteriormente, que comprenden el primer y segundo procedimiento parcial y que forman un ciclo, al menos una porción del ácido fosfórico de tercera concentración que no se retira del procedimiento se combina con más ácido fosfórico. Al menos parte de la mezcla resultante de ácido fosfórico de la tercera concentración y el ácido fosfórico adicional se convierte, por ejemplo mediante la adición de agua, en ácido fosfórico de la primera concentración y se alimenta al primer procedimiento parcial para la extracción de fósforo de cenizas de lodos de depuración. En algunas realizaciones, el ácido fosfórico adicional tiene una concentración entre el 21 % en masa y el 42 % en masa de H_3PO_4 .

35 La presente invención se refiere en un segundo aspecto a un dispositivo para la recuperación de fósforo a partir de cenizas de lodos de depuración que contienen fósforo.

40 El dispositivo según la invención comprende un primer reactor para hacer reaccionar la ceniza de lodos de depuración con un ácido fosfórico de la primera concentración. Además, comprende un primer dispositivo de separación para separar los primeros sólidos. Al depositarse en el separador, una segunda concentración de ácido fosfórico permanece en este. El primer reactor y el primer dispositivo de separación pueden coincidir espacialmente. En algunas realizaciones, el primer reactor también forma un primer dispositivo de separación. Sin embargo, en otras realizaciones, el primer reactor y el primer dispositivo de separación son componentes separados y están separados espacialmente. Sin embargo, luego se conectan entre sí a través de una conexión de flujo, por ejemplo, un canal o una tubería.

45 Además, el dispositivo de acuerdo con la invención comprende un segundo reactor que es diferente del primer reactor. Este segundo reactor es adecuado para hacer reaccionar mineral de fosfato con ácido fosfórico en su interior. El segundo reactor está configurado de tal manera que el ácido fosfórico comprende al menos parte del ácido fosfórico de la segunda concentración que permanece en el primer dispositivo de separación. El primer dispositivo de

separación y el segundo reactor están conectados entre sí a través de una conexión de flujo, por ejemplo, un canal o una tubería. A través de la conexión de flujo, el ácido fosfórico de la segunda concentración se puede transferir desde el primer separador al segundo reactor.

5 Según la invención, también se proporciona un segundo dispositivo de separación. Esto sirve para la separación de segundos sólidos. La separación de segundos sólidos deja una tercera concentración de ácido fosfórico en este. El segundo reactor y el segundo dispositivo de separación pueden coincidir espacialmente. En algunas realizaciones, el segundo reactor también forma un segundo dispositivo de separación. Sin embargo, en otras realizaciones a modo de ejemplo, el segundo reactor y el segundo dispositivo de separación son componentes separados y están separados espacialmente. Sin embargo, luego se conectan entre sí a través de una conexión de flujo, por ejemplo, un canal o una tubería.

10 También se incluye un dispositivo de extracción en el dispositivo de acuerdo con la invención. Esto sirve para la eliminación al menos parcial del ácido fosfórico de la tercera concentración. El dispositivo de extracción está en comunicación fluida con el segundo dispositivo de separación, por ejemplo, a través de una tubería o un canal. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, el dispositivo de extracción comprende una tubería/sistema de tubería de desviación o un canal/sistema de canal de drenaje, que está dispuesto directamente en el segundo dispositivo de separación.

15 En general, el primer reactor, el primer separador, el segundo reactor, el segundo separador y el dispositivo de extracción del dispositivo de acuerdo con la invención están en comunicación fluida entre sí. Por lo tanto, el dispositivo de acuerdo con la invención forma un circuito a lo largo del cual los líquidos, en particular el ácido fosfórico, y/o los sólidos pueden fluir al menos parcialmente entre los dispositivos individuales. El circuito formado del dispositivo hace posible, en particular, que al menos parte del ácido fosfórico de tercera concentración remanente en el segundo dispositivo de separación se alimente al primer reactor a través de las conexiones de flujo formadas. Por lo tanto, el ácido fosfórico de primera concentración del primer reactor puede comprender al menos una porción del ácido fosfórico de tercera concentración no extraído en el dispositivo de extracción del segundo dispositivo de separación.

20 Volviendo a las figuras, las Figuras 3 o 4 ilustran una realización de un procedimiento para la recuperación de fósforo o un dispositivo para la recuperación de fósforo.

25 La figura 3 muestra una realización de un procedimiento para la recuperación de fósforo a partir de cenizas de lodos de depuración que contienen fósforo. En la Fig. 3-1, la ceniza de lodos de depuración de la cual se va a recuperar el fósforo reacciona en un primer reactor, el Reactor 1, con una primera concentración de ácido fosfórico. La primera concentración está entre el 7 % en masa y el 14 % en masa. El tiempo de reacción de las cenizas de lodos de depuración con el ácido fosfórico es inferior a dos minutos.

30 Después de la reacción de las cenizas de lodos de depuración y del ácido fosfórico la totalidad de los productos de reacción presentes en el primer reactor y los constituyentes sin reaccionar (denominados "slurry" o "lechada"), que se componen de componentes sólidos y líquidos, se transfieren al primer separador, que está en comunicación fluida con el primer reactor (no mostrado en la Figura 3).

35 En 3-2, en el primer dispositivo de separación, los componentes sólidos de la lechada se separan de los líquidos por medio de una separación sólido-líquido, y todos los constituyentes sólidos, llamados primeros sólidos, se precipitan. Esto deja una segunda concentración de ácido fosfórico en el segundo separador. Al extraer el fósforo de la ceniza del lodo de depuración, la segunda concentración del ácido fosfórico que queda es más alta que la primera concentración del ácido fosfórico.

40 El ácido fosfórico de la segunda concentración que queda se transfiere luego a un segundo reactor, el reactor 2, que está en comunicación de flujo con el primer separador (no mostrado en la Figura 3). El ácido fosfórico de la segunda concentración se combina durante la transferencia con un ácido fosfórico adicional. La mezcla del ácido fosfórico de la segunda concentración y ácido fosfórico adicional se elige de modo que tenga una concentración total de 21 % en masa a 42 % en masa.

45 En 3-3, la mezcla de ácido fosfórico que comprende el ácido fosfórico de la segunda concentración se hace reaccionar con el mineral de fosfato en el segundo reactor. El ácido sulfúrico también se alimenta al reactor de manera que un total de una mezcla ácida de ácido fosfórico y ácido sulfúrico se hace reaccionar con el mineral de fosfato. Al reaccionar se extrae el fósforo del mineral de fosfato. Además, el yeso de fósforo puede formarse como un producto de acoplamiento sólido de la reacción. La suspensión formada en el segundo reactor después de la reacción se transfiere a un segundo separador, el separador 2, después de la reacción.

50 En 3-4, en el segundo dispositivo de separación, los componentes sólidos de la suspensión se separan del líquido por medio de una separación sólido-líquido y la totalidad de los componentes sólidos, llamados segundos sólidos, se precipitan. Esto deja un ácido fosfórico de tercera concentración en el segundo separador. Al extraer el fósforo de la ceniza de lodos de depuración, la tercera concentración restante de ácido fosfórico es más alta que la segunda concentración de ácido fosfórico. La concentración del tercer ácido fosfórico está entre el 42 % en masa y el 46 % en masa.

En 3-5, parte del ácido fosfórico de la tercera concentración se elimina del procedimiento mediante un dispositivo de extracción. El dispositivo de extracción está dispuesto directamente en el segundo dispositivo de separación y está en comunicación fluida con este.

- 5 En 3-6, al menos una porción de la tercera parte del ácido fosfórico que queda en el procedimiento se diluye con agua. Se agrega tanta agua hasta que la concentración de ácido fosfórico de la tercera concentración se reduce al 7 % en masa al 14 % en masa. Mediante la adición de agua, el ácido fosfórico de la tercera concentración se convierte así en un ácido fosfórico de la primera concentración.

En general, el procedimiento de la Figura 3 forma un ciclo continuo.

- 10 Esto se logra dado que en el procedimiento 3-1 b, la ceniza de lodos de depuración se proporciona continuamente desde el exterior para la reacción descrita en 3-1 y en el paso 3-3a, el procedimiento se proporciona continuamente con fósforo mineral y ácido sulfúrico externos.

- 15 De manera similar, el ácido fosfórico de la tercera concentración diluido en 3-6, que se ha convertido por la dilución en un ácido fosfórico de la primera concentración, regresa continuamente a la reacción mostrada en 3-1. Como resultado de este reciclaje, el procedimiento según la Figura 1 forma un ciclo. La dilución del ácido fosfórico de tercera concentración solo puede tener lugar en el primer reactor.

La Figura 4 muestra una realización a modo de ejemplo de un dispositivo para la recuperación de fósforo de cenizas de lodos de depuración que contienen fósforo. El dispositivo comprende una pluralidad de componentes, que se describen con más detalle a continuación.

- 20 Todos los componentes del dispositivo están en comunicación fluida entre sí a través de un sistema de tuberías; el sistema de tuberías comprende una pluralidad de conexiones de tuberías. Los líquidos y/o los sólidos pueden transferirse de un componente a otro a través del sistema de tuberías. En general, el sistema de tuberías forma un circuito, junto con los componentes del dispositivo, a lo largo de los cuales pueden circular fluidos y/o sólidos. El circuito tiene un punto de extracción para el ácido fosfórico, a través del cual se puede eliminar el ácido fosfórico del dispositivo. Algunas realizaciones a modo de ejemplo también proporcionan varios puntos de extracción. El dispositivo mostrado en la Figura 4 es adecuado para llevar a cabo en él el procedimiento para la recuperación de fósforo a partir de cenizas de lodos de depuración que contienen fósforo, descrito con referencia a la Figura 3. En general, el dispositivo que se muestra en la Figura 4 forma un ciclo continuo para la recuperación de fósforo.

- 30 El número de referencia 4-1 denota un primer reactor. Esto se configura de modo que se pueda alimentar desde el exterior tanto con ceniza de lodos de depuración como con agua, como se muestra en las flechas correspondientes en la Figura 4. Del mismo modo, el reactor 4-1 está configurado de modo que se le pueda suministrar ácido fosfórico a través de la conexión de la tubería 4-1a. El suministro de ceniza de lodos de depuración y ácido fosfórico sirve para generar una reacción entre estos materiales de partida en el reactor 4-1. La concentración del ácido fosfórico que reacciona con la ceniza de lodos de depuración debe tener un primer valor, inicialmente llamado la primera concentración. La posibilidad de suministrar agua al reactor 4-1 sirve para permitir el ajuste del ácido fosfórico alimentado en el reactor 4-1 a través de la conexión de la tubería 4-1a a esta primera concentración. Si el ácido fosfórico suministrado a través del sistema de tubería 4-1a tiene una concentración mayor que la prevista, el agua puede alimentarse al reactor hasta que la concentración del ácido fosfórico se ajuste al valor deseado de la primera concentración del ácido fosfórico. Como resultado de la reacción en el primer reactor, se obtienen tanto una segunda concentración enriquecida de ácido fosfórico así como primeros sólidos.

- 40 El primer reactor 4-1 está conectado al primer dispositivo de separación 4-2 a través de una conexión de tubería 4-2a. Esto incluye un dispositivo para la separación sólido-líquido. En algunas realizaciones, el dispositivo para la separación sólido-líquido está diseñado como un dispositivo de filtración, dispositivo de sedimentación o centrifugadora. El dispositivo de separación 4-2 es adecuado para separar los primeros sólidos obtenidos a través de la conexión de tubería 4-2a del ácido fosfórico de segunda concentración, también obtenido a través de la conexión de tubería, así como cualquier otro líquido que pueda estar presente, y para separar los primeros sólidos. Después de la separación de los primeros sólidos del dispositivo permanece en este el ácido fosfórico de segunda concentración.

- 45 El primer separador 4-2 está conectado a través de una conexión de tubería 4-3a a un separador de metal 4-3. El dispositivo de separación de metales 4-3 es adecuado para separar y precipitar metales del ácido fosfórico de segunda concentración, que recibe a través de la conexión de tubería 4-3a. Por lo tanto, el dispositivo de separación de metal 4-3 es adecuado para producir un ácido fosfórico de segunda concentración purificado con cargas de metal. En algunas realizaciones, el dispositivo de separación de metal 4-3 está integrado en el primer dispositivo de separación 4-2.

- 50 El dispositivo de separación de metal 4-3 está conectado a un segundo reactor 4-4 a través de una conexión de tubería 4-4a. En este caso, otra tubería 4-10a se abre en la conexión de tubería 4-4a, como se muestra en la Figura 4. Así fluye a través de la conexión de la tubería 4-4a, después de la desembocadura del conducto 4-10a en esta, una mezcla de los fluidos que antes de de la desembocadura eran transportados por los sistemas de tubería 4-4a y 4-10a respectivos por separado. Con respecto al conducto 4-10a será discutido por separado en un momento posterior.

El segundo reactor 4-4 está configurado para ser suministrado tanto con fosfato mineral como ácido sulfúrico externos, como se muestra en las flechas correspondientes en la Figura 4. Del mismo modo, el ácido fosfórico se puede suministrar al reactor 4-4 a través de la conexión de la tubería 4-4a. El suministro de mineral de fosfato, ácido fosfórico y ácido sulfúrico sirve para generar una reacción entre estos reactivos en el reactor 4-4. Debido a la reacción llevada a cabo en el reactor 4-4, se obtiene como producto de reacción un ácido fosfórico enriquecido de la tercera concentración. Asimismo, el producto de la reacción puede ser yeso de fósforo.

El segundo reactor 4-4 está conectado a través de una conexión de tubería 4-5a con un dispositivo para la cristalización 4-5. A través de la tubería 4-5a, el dispositivo de cristalización 4-5 recibe los productos de reacción y los componentes sin reaccionar del reactor 4-4. El dispositivo de cristalización 4-5 está dispuesto para crear condiciones que permitan una cristalización óptima del yeso de fósforo posiblemente formado debido a la reacción en el reactor 4-4. En algunas realizaciones, el dispositivo de cristalización está integrado en el segundo reactor 4-4.

El dispositivo de cristalización 4-5 está conectado a través de una conexión de tubería 4-6a a un segundo separador 4-6. La conexión de tubería 4-6a está configurada para dirigir componentes sólidos y líquidos desde el dispositivo de cristalización al segundo dispositivo de separación 4-6. El segundo dispositivo de separación 4-6 comprende un dispositivo para la separación sólido-líquido. En algunas realizaciones, el dispositivo para la separación sólido-líquido está diseñado como un dispositivo de filtración, dispositivo de sedimentación o centrifugadora. El dispositivo de separación 4-6 está dispuesto para separar los segundos sólidos, que regularmente comprenden yeso de fósforo, de la conexión de tubería 4-6a también obtenida a través de la tercera conexión de tubería 4-6a y para separar los segundos sólidos sobre la conexión de tubería 4-6a. Después de la separación de los segundos sólidos del separador 4-6 el ácido fosfórico de la tercera concentración permanece en este.

1. El dispositivo de extracción 4-7 está dispuesto directamente en el segundo dispositivo de separación 4-6. El dispositivo de separación 4-6 y el dispositivo de extracción 4-7 están en comunicación fluida. El dispositivo de eliminación se configura de manera que al menos parte del ácido fosfórico de la tercera concentración se pueda eliminar del dispositivo con él. En la realización de la figura 4, el dispositivo de extracción comprende un dispositivo de descarga 4-7a para descargar el ácido fosfórico de tercera concentración del dispositivo. El dispositivo de descarga 4-7a puede estar formado como un tubo, manguera o similar.

El segundo dispositivo de separación 4-6 está conectado a través de una conexión de tubería 4-8a con un dispositivo para el lavado de la torta de filtro 4-8, 4-9. En la realización mostrada en la figura 4, esto comprende dos etapas de filtro, 4-8 y 4-9. Otras realizaciones tienen un número diferente de etapas de filtro. Las dos etapas de filtro están conectadas entre sí a través de una conexión de tubería 4-9a. Las conexiones de tubería 4-8a y 4-9a están dispuestas para pasar a través de ellas los segundos sólidos separados del segundo separador 4-6 al dispositivo de lavado de torta de filtro 4-8, 4-9.

La etapa de filtro 4-9 está configurada de modo que se pueda suministrar desde el agua exterior, como se muestra en la Figura 4 por medio de la flecha correspondiente. Por medio del agua, los residuos sólidos ubicados en la etapa 4-9 del filtro, llamados torta de filtración, que están compuestos por los segundos sólidos, se pueden lavar. Al lavar la torta del filtro, el ácido fosfórico restante puede liberarse de la torta del filtro, de modo que el agua se enriquece con ácido fosfórico.

La etapa de filtro 4-9 está conectada a la etapa de filtro 4-9 a través de una conexión de tubería 4-9b. La conexión de tubería 4-9b está configurada para que el agua de la etapa 4-9 del filtro pueda fluir a través de ella. Mediante el agua del filtro se puede lavar en la etapa 4-8 del filtro de forma análoga a la del ácido fosfórico de la etapa 4-9 del filtro, de modo que el agua se vuelva a enriquecer con ácido fosfórico. Desde la etapa de filtro 4-8, una conexión de tubería 4-10a se aleja. La conexión de tubería 4-10a está dispuesta de manera que el agua de la etapa del filtro 4-8 se pueda descargar a través de ella. En el curso del lavado de la torta de filtración, el agua a descargar puede haber sido enriquecida con ácido fosfórico, de modo que el agua es un ácido fosfórico.

En la conexión de tubería 4-10a se abre la conexión de tubería 4-7b desde el segundo separador 4-6. A través de la conexión de tubería 4-7b, el ácido fosfórico de tercera concentración no extraído del dispositivo puede fluir fuera del dispositivo de separación 4-6 a la conexión de tubería 4-10a. Por lo tanto, en la conexión de tubería 4-10a después de la desembocadura en esta de la conexión de tubería 4-7b fluye ácido fosfórico, su concentración está determinada por la de los líquidos contenidos en las dos conexiones de tuberías 4-7b y 4-10-a antes de la fusión.

Desde la conexión de tubería 4-10a, la conexión de tubería 4-1a se desvía. Esta está, como se describió anteriormente, conectado al primer reactor 4-1. Así, a través de las conexiones de tubería 4-7b, 4-10a y 4-1a, se puede suministrar ácido fosfórico al primer reactor en su totalidad, el ácido fosfórico que comprende al menos una parte del ácido fosfórico de tercera concentración no eliminado en el dispositivo de eliminación.

Al agregar agua en el reactor 4-1, se puede ajustar la concentración del ácido fosfórico suministrado a través de la conexión de tubería 4-1a a la primera concentración prevista para la reacción.

En general, el dispositivo que se muestra en la Fig. 4 forma un circuito a través de los componentes individuales y conexiones de tubería a lo largo de las cuales puede fluir ácido fosfórico de diversas concentraciones. Al suministrar continuamente los materiales de partida, cenizas de lodos de depuración, agua, fosfato y ácido sulfúrico y una

eliminación continua de una porción del ácido fosfórico, el dispositivo de la Figura 4 es capaz de proporcionar una recuperación continua de fósforo a partir de cenizas de lodos de depuración.

5 La conexión de tubería 4-10a finalmente termina en la conexión de tubería 4-4a, como ya se describió anteriormente. En general, el ácido fosfórico enriquecido en las conexiones de tubería 4-7b, 4-10a y 4-1a se devuelve al reactor 4-1, y por lo tanto, el ácido fosfórico que fluye en estas conexiones de tubería a menudo se denomina "ácido de retorno". El ácido fosfórico reciclado al reactor 4-1 a través de la tubería 4-1a se utiliza para extraer fósforo de cenizas de lodos de depuración. Por lo tanto, el dispositivo que se muestra en la Fig. 4 también se conoce colectivamente como "dispositivo para la extracción por reflujo", el procedimiento que se lleva a cabo en el mismo se puede referir simplemente como "extracción por reflujo".

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la recuperación de fósforo de cenizas de lodos de depuración que contienen fósforo, que comprende:
 - hacer reaccionar las cenizas de lodos de depuración con una primera concentración de ácido fosfórico,
 - 5 - la separación de los primeros sólidos, mediante lo cual queda una segunda concentración de ácido fosfórico, en donde la segunda concentración es más alta que la primera concentración,
 en el que el tiempo de reacción de la reacción de la ceniza de lodos de depuración con el ácido fosfórico es inferior a 2 minutos.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el tiempo de reacción de la reacción de la ceniza de lodos de depuración con el ácido fosfórico es inferior a 1,5 minutos.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la temperatura de reacción de la reacción de la ceniza de lodos de depuración con el ácido fosfórico está entre 30 °C a 40 °C, o es inferior a 20 °C, en particular está entre 5 °C y 20 °C o entre 20 °C y 40 °C.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la temperatura de reacción de la reacción de la ceniza de lodos de depuración con el ácido fosfórico está entre 10 °C y 60 °C, en particular entre 20 °C y 50 °C, 20 °C y 40 °C o 50 °C.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido fosfórico de la primera concentración tiene una concentración de entre el 7 % en masa y el 14 % en masa de H₃PO₄.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido fosfórico de la segunda concentración tiene una concentración de entre el 14 % en masa y el 21 % en masa de H₃PO₄.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que
 - hacer reaccionar la ceniza de lodos de depuración con el ácido fosfórico de la primera concentración
 - y
 - la separación de los primeros sólidos
 se incluyen en un primer procedimiento parcial,
 - 25 en donde un segundo procedimiento parcial comprende:
 - hacer reaccionar el mineral de fosfato con ácido fosfórico, en donde el ácido fosfórico comprende al menos parte del ácido fosfórico de la segunda concentración restante de la primera parte del procedimiento,
 - 30 - la separación de segundos sólidos, dejando una tercera concentración de ácido fosfórico, en donde la que la tercera concentración es más alta que la segunda concentración.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el ácido fosfórico de la tercera concentración tiene una concentración de entre el 42 % en masa y el 46 % en masa.
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 8, en el que, en el segundo procedimiento parcial, el mineral de fosfato se hace reaccionar con un ácido adicional, en particular ácido sulfúrico, junto con el ácido fosfórico.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, en el que las reacciones del primer procedimiento parcial y del segundo procedimiento parcial tienen lugar en diferentes reactores.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10, en donde el procedimiento está en forma de un procedimiento continuo, proporcionándose continuamente materias primas de las reacciones y retirándose el ácido fosfórico de tercera concentración continuamente del procedimiento.
- 45 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el ácido fosfórico de primera concentración comprende al menos una porción de ácido fosfórico de tercera concentración no retirado, en el que la concentración de la porción de ácido fosfórico de la tercera concentración no retirado se ajusta mediante la adición de líquidos, especialmente agua, y en donde el procedimiento forma un ciclo.

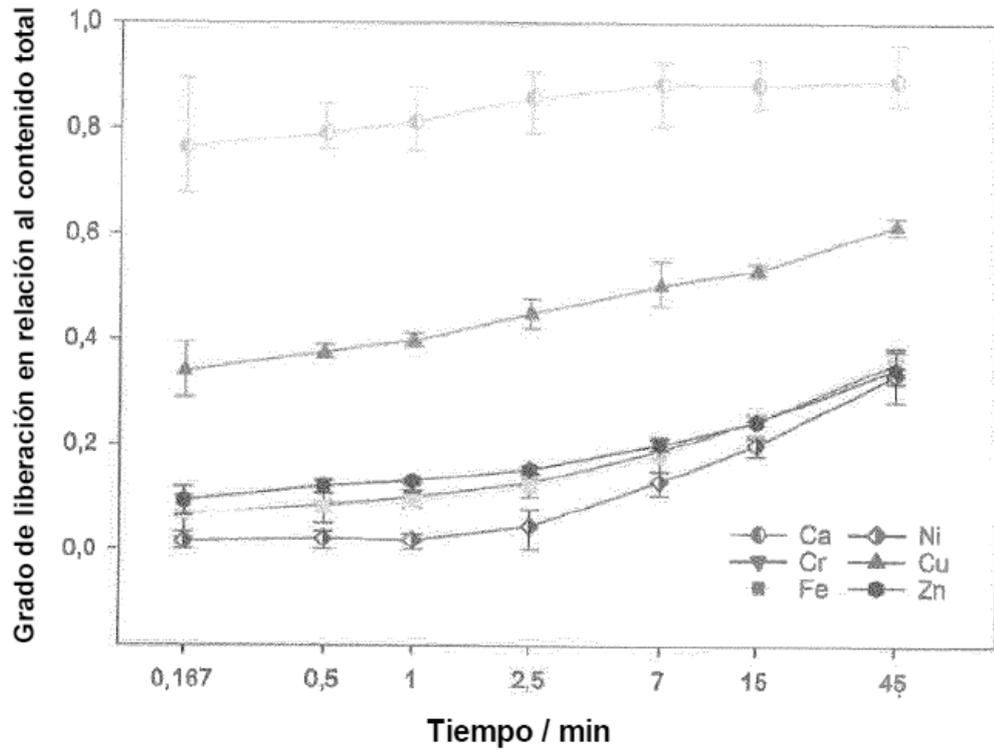


Figura 1a

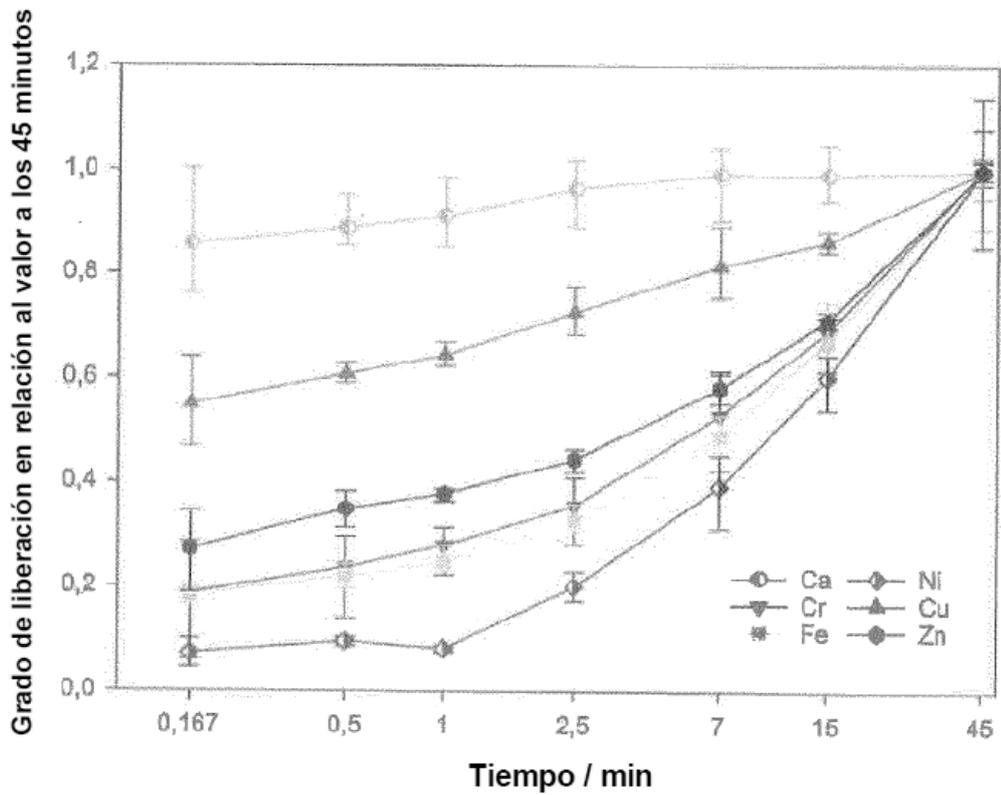


Figura 1b

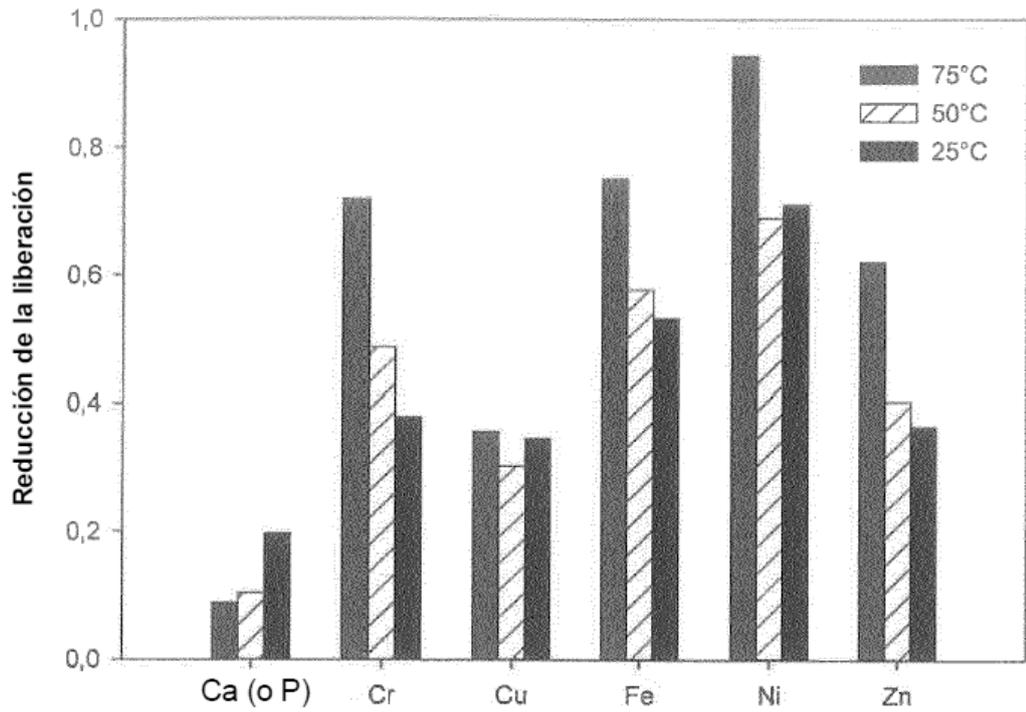


Figura 1c

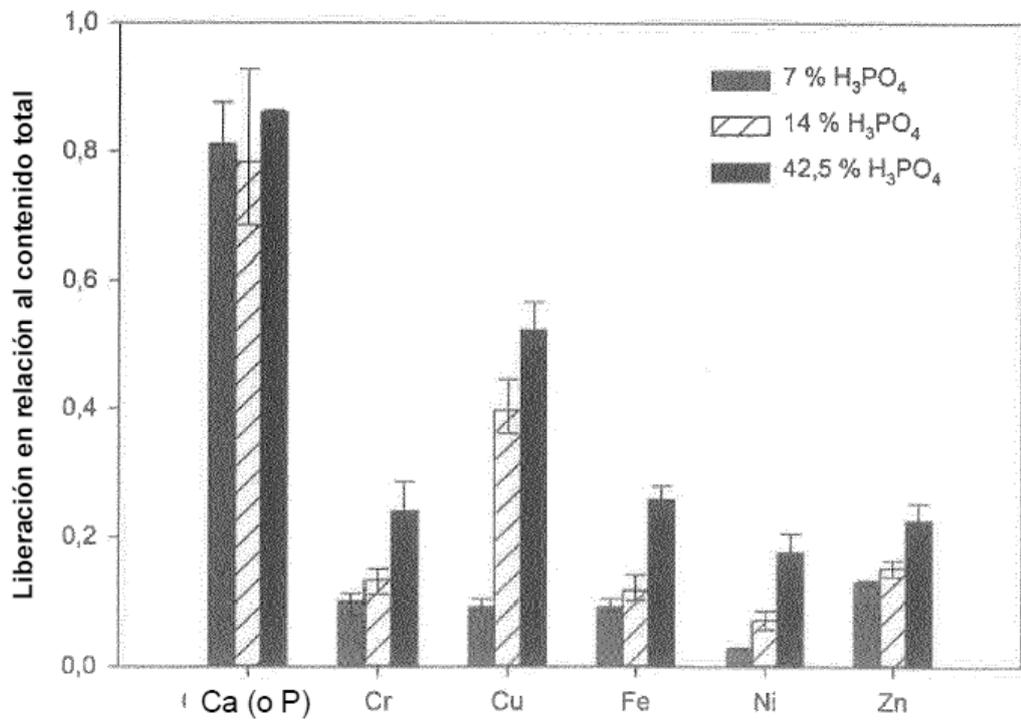


Figura 2

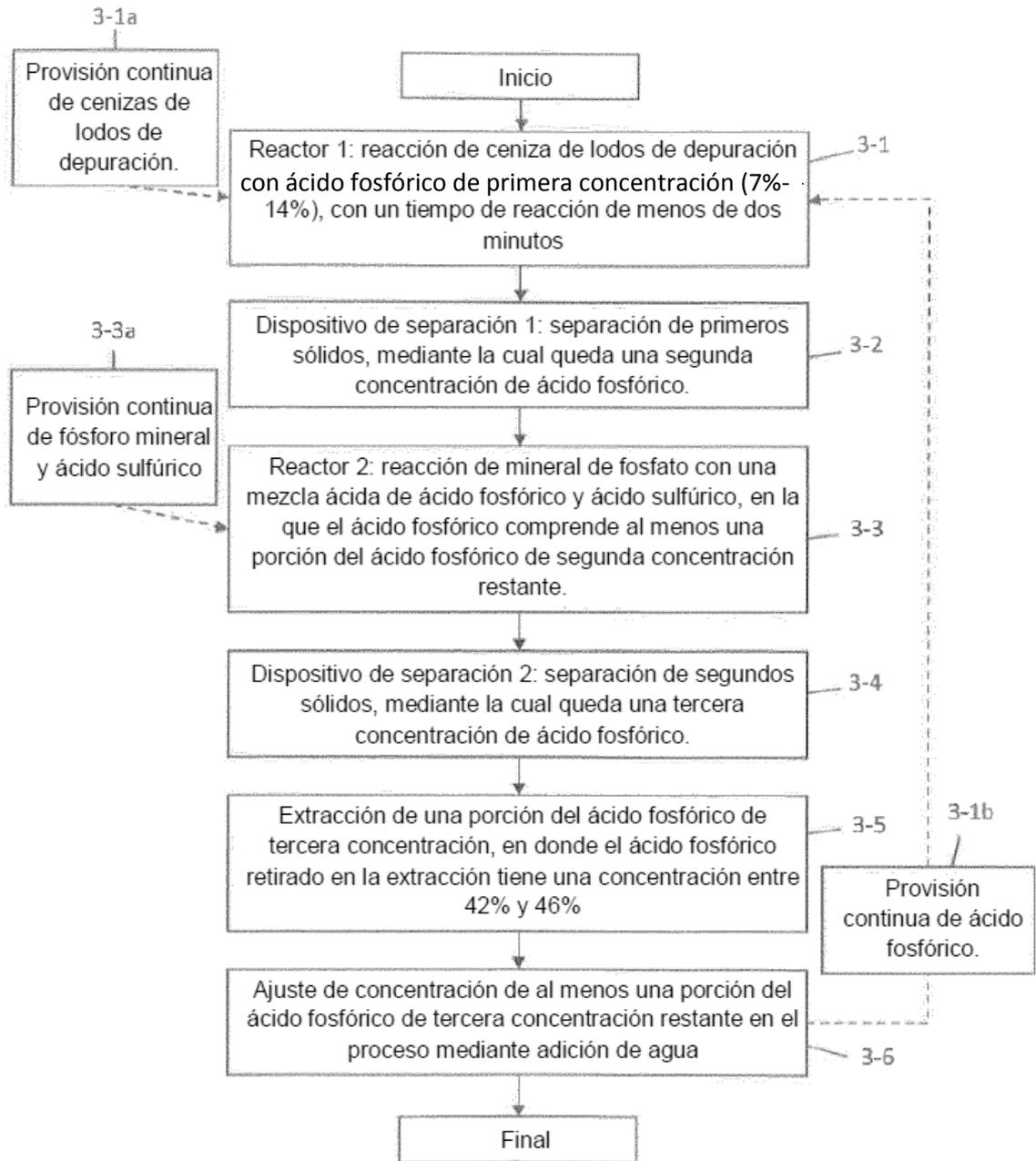


Figura 3

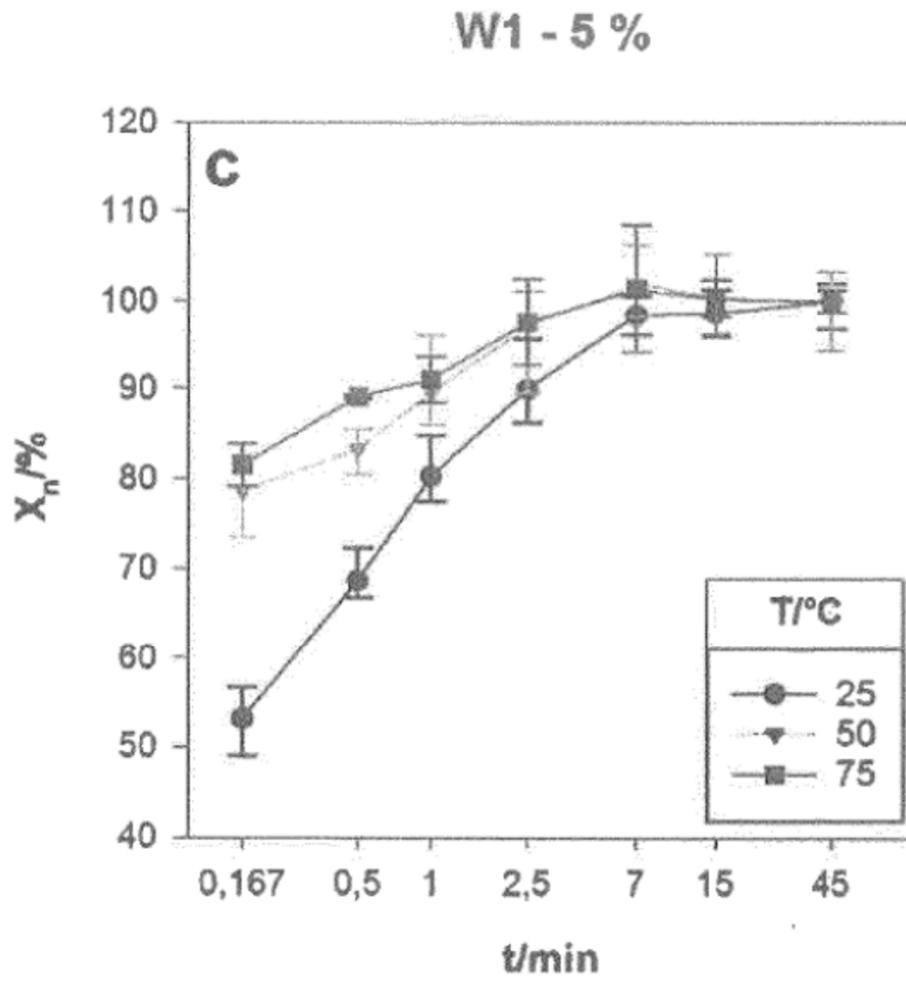


Figura 5