

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 681**

51 Int. Cl.:

C05B 13/06 (2006.01)
C05B 1/04 (2006.01)
C05B 7/00 (2006.01)
C05B 13/00 (2006.01)
C05B 13/04 (2006.01)
C05B 13/02 (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01)
C01B 25/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2015** **PCT/EP2015/063062**
87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015** **WO15189333**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2015** **E 15730104 (5)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020** **EP 3154920**

54 Título: **Producción de fosfatos solubles en citrato mediante calcinación de fuentes de fosfato secundarias con un compuesto de sodio-sulfúrico**

30 Prioridad:

11.06.2014 DE 102014108199

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.03.2021

73 Titular/es:

OUTOTEC (FINLAND) OY (50.0%)
Rauhalaanpuisto 9
02230 Espoo, FI y
BRD, VERTR. D. DEN BUNDESMINISTER FÜR
WIRTSCHAFT & ENERGIE, DIESER VERTR. D.
DEN PRÄSIDENTEN DER BUNDESANST. F.
MATERIALFORSCH (50.0%)

72 Inventor/es:

STEMANN, JAN;
ADAM, CHRISTIAN y
HERMANN, LUDWIG

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 813 681 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

Producción de fosfatos solubles en citrato mediante calcinación de fuentes de fosfato secundarias con un compuesto de sodio-sulfúrico

- 5 La presente invención se relaciona con fertilizantes y producción de fertilizantes. En particular, la presente invención se relaciona con la recuperación de fósforo y fertilizantes de fósforo producidos a partir de materias primas secundarias, especialmente a partir de lodos de aguas residuales y, por tanto, con el tratamiento de residuos.

Los métodos conocidos de tratamiento y eliminación de lodos residuales comprenden incineración y/o combustión. Dado que las cenizas resultantes comprenden una importante corriente de residuos para la recuperación de fósforo, el agotamiento de los metales pesados es una tarea importante.

- 10 Un proceso de dos pasos para la eliminación de metales pesados de tales cenizas se describe, por ejemplo, en el documento WO 2013/190116. Las cenizas se calientan a una temperatura de entre 700 °C y 1.100 °C en un primer reactor, donde se extraen los gases de combustión. Posteriormente se transfiere el material de partida a un segundo reactor donde se añaden cloruros de metales alcalinos y alcalinotérreos. Aunque los cloruros de metales pesados formados se eliminan eficazmente, la solubilidad en citrato de los compuestos de fosfato resultantes está limitada a aproximadamente 30-40%.

- 15 De acuerdo con una modificación reportada del proceso de dos pasos, en el segundo reactor se añaden carbonatos o hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, tales como carbonatos de sodio, hidróxidos de sodio, carbonatos de potasio e hidróxidos de potasio con una preferencia por ceniza de sosa (Na_2CO_3). Además, se añaden agentes reductores carbonáceos para ajustar una atmósfera reductora con el fin de eliminar los metales pesados volátiles. Aunque la eliminación de metales pesados es menos eficaz, se logra una alta solubilidad en citrato (70-100%) de los compuestos de fosfato. Sin embargo, los aditivos mencionados comparten desventajosamente una baja eficiencia y una alta huella de CO_2 .

- 20 El documento GB 473520 describe un proceso que tiene como objetivo la producción de fertilizantes alcalinotérreos alcalinos mejorados calentando una mezcla de roca fosfórica, sulfato de metal alcalino (sal de Glauber o sulfato de potasio) y un agente reductor carbonáceo. El proceso se limita al fosfato de roca. Además, la sal de Glauber ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) importa una gran cantidad de agua al proceso térmico y, por lo tanto, requiere una cantidad considerablemente mayor de energía, lo que da como resultado una huella ambiental similar. Además, la sal de Glauber es menos eficiente que el carbonato de sodio. La alternativa concebible de sulfato de potasio "seco" (K_2SO_4) es incluso menos reactiva y más costosa que la ceniza de sosa. El documento GB 513 744 A describe un fertilizante alcalino-alcalinotérreo y un proceso para producirlo. El documento US 3 713 803 A describe la producción de fertilizantes fosfatados. Donatello S. y Cheeseman C. R. (2013) describen en Waste Management 33: 2328-2340 una revisión de las rutas de reciclaje y recuperación de cenizas de lodos de aguas residuales incinerados (AISS).

- 30 En vista de lo anterior, se sugiere un método de calcinación de acuerdo con la reivindicación 1, se sugiere el uso del método de acuerdo con la reivindicación 11, se sugiere un método para obtener un compuesto fosfato soluble en citrato a partir de una ceniza de lodo de agua residual que comprende una fase P de acuerdo con la reivindicación 12, se sugiere el uso del compuesto de fosfato soluble en citrato de acuerdo con la reivindicación 14.

De acuerdo con una realización se sugiere un método de calcinación, de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:

- 40 - proporcionar una materia prima que comprende whitlockita $\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})[\text{PO}_3(\text{OH})](\text{PO}_4)_6$, y/o fosfato de hierro FePO_4 , y/o fosfato de aluminio AlPO_4 y/o fluorapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
- proporcionar un compuesto alcalino-sulfúrico como un aditivo;
- calcinar una mezcla de la materia prima con el aditivo para obtener un producto, que comprende un compuesto fosfato soluble en citrato.

- 45 Ventajosamente, este método permite convertir las materias primas en un producto que, a diferencia de la whitlockita, el fosfato de hierro, el fosfato de aluminio y la fluorapatita, libera fácilmente un fosfato. En particular, el fosfato de las materias primas indicadas se vuelve biodisponible aplicando el método sugerido. El producto puede usarse en agricultura para mejorar la fertilidad del suelo, por ejemplo, produciendo un fertilizante. Ventajosamente, este método a diferencia de otros no requiere un segundo reactor.

El compuesto de fosfato soluble en citrato comprende CaNaPO_4 .

- 50 Ventajosamente, CaNaPO_4 es bien soluble en soluciones acuosas que comprenden citrato, lo que indica la disponibilidad de fósforo para las plantas.

De acuerdo con una realización del método sugerido, la calcinación procede bajo condiciones reductoras a una temperatura de 800-1100 °C, preferiblemente a 850-1000 °C.

Ventajosamente, existen equipos industriales tales como reactores térmicos u hornos que pueden ser operados rutinariamente a las temperaturas indicadas.

CaNaPO_4 es una fase de fosfato principal en el producto.

- 5 Ventajosamente, de esta manera se puede movilizar la cantidad principal de fósforo inmovilizado en la materia prima, es decir, convertir en un compuesto que libera fosfato fácilmente. El fósforo en CaNaPO_4 está biodisponible para las plantas.

El compuesto alcalino-sulfúrico se selecciona de un compuesto de sodio-sulfúrico.

Ventajosamente, la fracción de azufre de un compuesto de sodio-sulfúrico y la fracción de potasio-sulfúrico de un compuesto de potasio-sulfúrico permanecen en el producto calcinado como valiosos macronutrientes.

- 10 La cantidad de compuesto alcalino-sulfúrico se correlaciona con un contenido de fósforo y un contenido de silicio en la materia prima. En particular, el compuesto de sodio-sulfúrico se correlaciona con un contenido de fósforo y un contenido de silicio en la materia prima. Se dan más detalles a continuación.

- 15 Ventajosamente, eso permite tener en cuenta una cantidad de iones que serán atrapados por los silicatos y, por lo tanto, no contribuyen a una reacción química. Particularmente, tales iones pueden contribuir menos a una reacción química deseada, por ejemplo, una conversión de minerales que contienen fósforo presentes en la materia prima.

- 20 El compuesto alcalino-sulfúrico se adapta con el fin de obtener en la mezcla una relación molar de sodio/fósforo, es decir, Na:P en el intervalo de 1.0 a 1.8 o 1.1-1.8, preferiblemente en el intervalo de 1.2 a 1.6 o 1.3 - 1,6, y en una realización una relación molar de sodio/silicio, es decir, Na:Si de 0.2-0.8, preferiblemente 0.3-0.5. Tales relaciones molares corresponden favorablemente a una cantidad del compuesto alcalino-sulfúrico en la mezcla del 10% en peso al 40% en peso de la mezcla, preferiblemente a una cantidad del 20% en peso al 36% en peso, de la mezcla.

Ventajosamente, tal relación molar y/o cantidad proporciona suficiente compuesto de sodio para obtener un producto rico en CaNaPO_4 .

- 25 De acuerdo con una realización del método sugerido, un primer compuesto alcalino-sulfúrico está al menos parcialmente sustituido por un segundo compuesto alcalino-sulfúrico que comprende otro metal alcalino. Un compuesto alcalino-sulfúrico puede estar sustituido -al menos en parte- por un carbonato de metal alcalino y/o por un hidróxido de metal alcalino. En consecuencia, un compuesto de sodio-sulfúrico está sustituido al menos en parte por un compuesto de sulfuro que comprende potasio, por un carbonato de metal alcalino y/o por un hidróxido de metal alcalino.

Ventajosamente, tales compuestos sulfúricos están disponibles comercialmente a un coste bajo o negativo.

- 30 El método sugerido de calcinación comprende además proporcionar un agente reductor carbonáceo como un aditivo.

Ventajosamente, la temperatura de activación del compuesto alcalino-sulfúrico puede reducirse a un intervalo económicamente factible.

De acuerdo con una modificación de esta realización anterior, el agente reductor carbonáceo comprende un material que contiene fósforo que se selecciona de lodos de aguas residuales o una biomasa.

- 35 Ventajosamente, los lodos de aguas residuales y la biomasa contienen fósforo. Por lo tanto, su presencia como un aditivo permite minimizar la dilución del producto por cenizas. Por lo tanto, se puede incrementar la eficiencia del proceso.

- 40 De acuerdo con una realización, una fracción del agente reductor carbonáceo comprende un material que contiene fósforo y es una fracción de masa dominante de todas las fracciones utilizadas en el método de calcinación. Particularmente, el agente reductor carbonáceo que contiene el fósforo comprende una masa mayor en comparación con la materia prima y en comparación con el aditivo alcalino-sulfúrico.

Ventajosamente, se obtiene una alta rata de reciclado de fósforo y una utilización efectiva de los lodos de aguas residuales.

- 45 De acuerdo con una modificación adicional del método, la materia prima que contiene whitlockita ($\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})[\text{PO}_3(\text{OH})(\text{PO}_4)_6]$), y/o fosfato de hierro (FePO_4), y/o fosfato de aluminio (AlPO_4) y/o fluorapatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) comprende una ceniza de lodo de agua residual. Dicha ceniza se puede sustituir completamente por un agente reductor carbonáceo que comprende material que contiene fósforo. Ventajosamente, la materia prima se produce durante el propio proceso de calcinación, especialmente durante sus fases iniciales. Por lo tanto, de acuerdo con esta realización, la materia prima comprende un agente reductor carbonáceo, en el que el agente reductor carbonáceo comprende un material que contiene fósforo.
- 50

Ventajosamente, se mejora la eficiencia energética del método.

- 5 El método sugerido de calcinación comprende además controlar la atmósfera durante el procesamiento de la materia prima con respecto a la concentración de oxígeno, especialmente durante la calcinación y/o durante un enfriamiento durante o después de la calcinación. El control permite prevenir la pérdida de azufre y la eliminación de metales pesados. Como resultado del control, el contenido de azufre en el producto corresponde sustancialmente al contenido de azufre en la mezcla durante la incineración.

Ventajosamente, surgen costes mínimos o nulos para la desulfuración del gas residual.

- 10 De acuerdo con una realización, el contenido de azufre se hace soluble en agua, al menos parcialmente, oxidando suavemente el producto por contacto con una atmósfera oxidante. Tal atmósfera se puede producir inyectando aire a una temperatura reducida de 300 °C-700 °C, preferiblemente a una temperatura de 400 °C - 550 °C.

Ventajosamente, el azufre penetra en la mezcla y se distribuye homogéneamente permitiendo una conversión eficiente.

De acuerdo con una realización, la calcinación se lleva a cabo a una temperatura de 800-1100 °C, preferiblemente 850-1000 °C.

- 15 Ventajosamente, eso permite una operación de proceso eficiente con equipos ya disponibles.

De acuerdo con una realización del método sugerido, la materia prima es una ceniza, seleccionada entre una ceniza de lodo de agua residual o una ceniza de biomasa.

Estas cenizas deben eliminarse de forma segura. El proceso descrito permite así reciclar el fósforo de las aguas residuales y la biomasa.

- 20 De acuerdo con una realización del método sugerido, comprende además eliminar un metal pesado contenido en la materia prima por vaporización y sublimación de las especies reducidas de metales pesados y separarlas del producto por posterior condensación y retención de la fase gaseosa de la fase gaseosa en un filtro de gas caliente.

Ventajosamente, por lo tanto, se puede minimizar la liberación de metales tóxicos.

- 25 De acuerdo con una realización de la invención, se logra la eliminación de metales pesados sugerida, en particular de Hg, Pb y Cd. En particular, se puede eliminar del 30 al 90% del contenido de Hg, Pb y Cd en el educto manteniendo una atmósfera reductora. Más específicamente, la reducción de un metal pesado se logra añadiendo un 10-20% de un agente reductor carbonoso que contiene fósforo. De ese modo, se elimina el 30-50% de los contenidos de Pb, Cd y Hg.

- 30 Ventajosamente, la atmósfera reductora se adapta a la magnitud requerida de eliminación de metales pesados. Se logran tasas de eliminación más altas mediante relaciones más altas de agente reductor carbonáceo que contiene fósforo. Ventajosamente, la atmósfera reductora se mantiene mediante la adición de un 10-20% en peso de agente reductor carbonáceo que contiene fósforo. En este caso, se logra una eliminación de Pb, Cd y Hg de 30 a 50%.

- 35 En caso de que se requiera una mayor eliminación de metales pesados, se pueden añadir relaciones más altas relaciones de Na:P definidas anteriormente. En este caso, se puede eliminar del 40 al 70% de dichos metales pesados. Si se requiere una eliminación muy alta de metales pesados, la ceniza de lodos de aguas residuales se sustituye completamente por un agente reductor carbonáceo que contiene fósforo manteniendo las relaciones de Na: P definidas anteriormente. En este caso, se puede eliminar del producto del 50 al 90% de los metales pesados. De manera ventajosa, los metales pesados Cd, Hg y Pb ecotoxicológicamente más relevantes pueden eliminarse eficazmente de la materia prima.

- 40 De acuerdo con una realización del método sugerido, el compuesto alcalino-sulfúrico se selecciona de un subproducto de un proceso industrial seleccionado entre una producción de fibra de rayón, una fabricación de pulpa, una fabricación de papel. También se puede utilizar como compuesto alcalino-sulfúrico una ceniza obtenida por incineración de biomasa o lodos o combustible o desechos derivados de desperdicios.

- 45 Mediante la incineración de los subproductos indicados se producen las cenizas. Estas cenizas deben eliminarse. Ventajosamente, incluso se pueden reciclar mediante el uso. Típicamente, tales subproductos y/o cenizas contienen cantidades conocidas del compuesto alcalino-sulfúrico. Además, estos subproductos y/o cenizas pueden estar disponibles a un coste negativo.

De acuerdo con una realización, el compuesto alcalino-sulfúrico se selecciona de la producción de rayón.

Ventajosamente, tales productos están disponibles a un coste negativo.

De acuerdo con una realización, el tratamiento de un gas, es decir, el tratamiento de un gas, comprende un paso de desulfuración en un sistema de control de la contaminación de un incinerador, en particular de un incinerador adaptado a la incineración de lodos de aguas residuales, biomasa, combustibles derivados de desechos y/o desperdicio.

5 Ventajosamente, se pueden diseñar ciclos de proceso que minimicen los costes. En particular, si el método sugerido se ejecuta en paralelo a la incineración indicada, las capacidades de almacenamiento se pueden minimizar.

El método descrito anteriormente se utiliza para obtener un fertilizante que contiene fosfato y/o para la utilización de lodos de aguas residuales, es decir, reciclado.

10 Ventajosamente, el fósforo se puede recuperar de forma segura de las principales fuentes secundarias convirtiéndolo en fertilizantes de fósforo eficaces. Al mismo tiempo, los lodos de aguas residuales y/o las cenizas de los lodos de aguas residuales se pueden utilizar reciclándolos de manera ecológica.

Se obtiene un fertilizante que contiene fosfato con el método sugerido, y se obtiene a partir de cenizas de lodos de aguas residuales aplicando el método de calcinación de acuerdo con el proceso descrito anteriormente y a continuación.

Las ventajas corresponden a las ya mencionadas.

15 Se sugiere un método para obtener un compuesto de fosfato soluble en citrato, que se obtiene a partir de una materia prima que contiene P que comprende una fase P como la whitlockita $\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})[\text{PO}_3(\text{OH})](\text{PO}_4)_6$, fosfato de hierro FePO_4 , fosfato de aluminio AlPO_4 y fluorapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. El proceso utilizado para obtener el compuesto de fosfato, que comprende un fosfato soluble en citrato, comprende los pasos del proceso:

- determinar en la materia prima una relación molar de Na/Si y una relación molar de Na/P;

20 - determinar una cantidad de un compuesto de sodio-sulfúrico con base en las relaciones molares determinadas;

- calcinar bajo condiciones reductoras la materia prima junto con la cantidad determinada de compuesto de sodio-sulfúrico para obtener el compuesto de fosfato soluble en citrato.

El proceso permite la recuperación de P de lodos de aguas residuales que son ricos en cualquiera de los siguientes: whitlockita, FePO_4 y/o AlPO_4 . Las ventajas ya se han mencionado y se detallan más adelante.

25 La determinación de la cantidad para la obtención del compuesto comprende:

determinar una cantidad de sodio requerida para obtener el fosfato CaNaPO_4 soluble en citrato calcinando la materia prima que contiene P, en la que el CaNaPO_4 se produce convirtiendo fases de P tales como whitlockita, fosfato de hierro, fosfato de aluminio y/o fluorapatita; y

30 calcular una cantidad del compuesto de sodio-sulfúrico correspondiente a la cantidad de sodio determinada, en la que el compuesto de sodio-sulfúrico se selecciona entre Na_2S , Na_2SO_3 y/o Na_2SO_4 .

Ventajosamente, el conocimiento completo de los posibles reactivos permite diseñar condiciones de reacción óptimas para la conversión de fósforo, por ejemplo, a partir de los minerales indicados a fosfatos extraíbles y/o biodisponibles.

La cantidad de sodio utilizada en el proceso de calcinación para obtener CaNaPO_4 se determina de acuerdo con la fórmula:

35
$$n_{\text{Me}} = x \cdot n_{\text{P}} + y \cdot n_{\text{Si}}.$$

donde n_{Me} es la cantidad de sodio expresada en moles, n_{P} es la cantidad de fósforo en la materia prima expresada en moles, n_{Si} es la cantidad de sílice en la materia prima expresada en moles, mientras que x e y son coeficientes que expresan el consumo de metales alcalinos en reacciones de consumo de metales alcalinos durante la calcinación.

40 Ventajosamente, aplicando tal fórmula, el proceso puede adaptarse a diferentes materias primas que comprenden diferentes composiciones, es decir, diferentes concentraciones de sílice y fósforo.

x en la fórmula se selecciona entre 0.8–1.8, preferiblemente entre 1.0–1.7, particularmente entre 1.2–1.6 o 1.5–1.8; e y se selecciona de 0.25 a 0.6, preferiblemente de 0.3 a 0.5, en particular de 0.4 a 0.45. Allí, la solubilidad del citrato se detecta con citrato de amonio alcalino acuoso o citrato de amonio neutro y comprende 35-100 %, preferiblemente 40-95%, en particular 70-90% de un contenido total de P.

45 Ventajosamente, la fórmula se puede adaptar a cualquier materia prima.

El compuesto se obtiene mediante un proceso que comprende, además:

- controlar una atmósfera con respecto a la concentración de oxígeno durante la calcinación y/o durante un enfriamiento.

Ventajosamente, se puede minimizar la pérdida de reactivos, especialmente de compuestos de azufre.

- 5 De acuerdo con una especificación, tal control está particularmente adaptado para evitar la acumulación de un compuesto de hierro-azufre de tipo pirita Fe_7S_8 , para evitar la combustión completa del compuesto de hierro-azufre de tipo pirita Fe_7S_8 y/o para obtener un compuesto sulfúrico soluble en agua con un sulfato de metal como fase principal.

Ventajosamente, se mejora el rendimiento del producto deseado.

De acuerdo con una realización adicional, el compuesto descrito anteriormente se usa para la recuperación de fosfato.

- 10 Allí, la recuperación de fosfato puede tener lugar bajo condiciones ambientales, es decir, mediante una actividad biológica en el suelo u otro sustrato para el crecimiento de las plantas. Además, la recuperación puede proceder en un proceso de extracción técnica. En vista de que el fósforo es un elemento esencial pero limitado en la naturaleza, las ventajas son evidentes. En particular, el fósforo se puede extraer fácilmente del compuesto de fosfato soluble en citrato obtenido, es decir, del producto del método de calcinación descrito.

- 15 Por consiguiente, se sugiere en otra realización más usar el compuesto de fosfato soluble en citrato para obtener un fertilizante que contiene fósforo.

El fósforo en un fertilizante de este tipo no es soluble en agua y, por lo tanto, se libera más lentamente en comparación con los fertilizantes con base en ácido fosfórico. El fertilizante que contiene fósforo resultante es especialmente adecuado para la agricultura ecológica.

- 20 De acuerdo con otra realización, se añade un componente que contiene nitrógeno al compuesto de fosfato soluble en citrato. El componente que contiene nitrógeno puede seleccionarse, por ejemplo, de una sal sólida o de una solución. Típicamente, el componente que contiene nitrógeno comprende aniones de amonio y/o urea. Se agrega al compuesto de fosfato soluble en citrato para obtener el fertilizante que contiene fósforo. La mezcla obtenida se puede procesar adicionalmente, por ejemplo, molido.

- 25 En cuanto a la composición química del componente fosfato soluble en citrato, es decir, el producto del proceso de incineración sugerido, se caracteriza por un alto contenido de azufre. Debido a la menor deposición de azufre en la atmósfera en las últimas décadas, los fertilizantes que contienen azufre son fertilizantes secundarios cada vez más importantes. El producto también contiene pequeñas cantidades de Mg como fertilizante secundario. El producto contiene nutrientes traza como Zn y Cu. El producto contiene además magnetita, hematita, sulfuro de hierro y óxido de aluminio. Mediante la adición de CaO , se pueden producir fosfatos de silico-calcio. Por lo tanto, los fertilizantes que se pueden obtener comprenden al menos fertilizantes NPKS-, NPKCaS- , NPKSCu- , NPKMgCu y NPKCaSCu- .

- 30 Con respecto a la estructura fina del compuesto de fosfato obtenido, se hacen las siguientes observaciones: En comparación con el fosfato de roca, las cenizas de los lodos de aguas residuales no contienen fluorapatita. Por lo tanto, se pueden aplicar temperaturas más bajas durante la calcinación en comparación con el proceso de Rhenania porque no es necesario extraer HF. Por lo tanto, no se forma fusión durante el proceso. Por lo tanto, el producto comprende pequeñas partículas que sólo se aglomeran ligeramente mediante una ligera sinterización durante el proceso. Por lo tanto, el producto puede pulverizarse fácilmente al tamaño de partícula deseado requerido por la regulación europea de fertilizantes.

Puede obtenerse un fertilizante que contiene fósforo usando el método definido. El método comprende:

- 40 - proporcionar un compuesto de fosfato soluble en citrato de acuerdo con las reivindicaciones 25 a 30 o un producto de acuerdo con las reivindicaciones 1-22;
- moler, es decir triturar y/o machacar el compuesto de fosfato soluble en citrato;
- añadir un componente que contiene nitrógeno, que contiene un anión de amonio y/o urea, al compuesto de fosfato soluble en citrato para obtener una mezcla;
- granular la mezcla a un tamaño de grano específico.

- 45 En particular, todos los componentes añadidos a la mezcla se mezclan a fondo homogeneizando la mezcla con respecto a la composición. Ventajosamente, se obtiene un valioso fertilizante. Al analizar la composición química del producto resultante del proceso de incineración sugerido (es decir, si se conoce la composición elemental del compuesto de fosfato soluble en citrato con respecto a elementos tales como, por ejemplo, Cu, Mg), se pueden agregar micronutrientes al material mezclado para obtener un valioso fertilizante.

- 50 En vista de que las aguas residuales y, por lo tanto, los lodos de aguas residuales son los principales portadores de fósforo, se prestó atención a su tratamiento para la eliminación del fósforo. El fósforo en las cenizas de los lodos de aguas residuales se encuentra principalmente como whitlockita ($(\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})[\text{PO}_3(\text{OH})](\text{PO}_4)_6]$), fosfato de hierro

(FePO₄) y fosfato de aluminio (AlPO₄), mientras que en la roca fosfórica está presente principalmente como fluorapatita (Ca₅(PO₄)₃F). Sin embargo, la biodisponibilidad del fósforo de estas fuentes es limitada. Por lo tanto, el uso directo de cenizas de lodos de aguas residuales o roca fosfórica como fertilizante es ineficaz. Además, el uso directo de cenizas como fertilizante es limitado debido al alto contenido de metales pesados.

- 5 Para evaluar la biodisponibilidad del fósforo para las plantas, se utilizan sus concentraciones en extractos de solución de citrato de amonio de la muestra considerada, en la que una alta solubilidad en citrato indica una alta disponibilidad de plantas en tierras de cultivo.

Con base en la hipótesis de que el CaNaPO₄ por su excelente solubilidad en solución de citrato de amonio podría considerarse como el fertilizante de fósforo ideal producido a partir de cenizas, a través del conocimiento de la composición elemental de determinados usos de las cenizas como materia prima se podrían comprender los aditivos necesarios para llegar a este.

En el documento GB 473520, el consumo de metal alcalino (Me) por la roca de fosfato se indica como una relación molar con respecto al contenido de fosfato. A diferencia de la roca de fosfato, las cenizas de los lodos de aguas residuales contienen fracciones considerables de óxidos de Fe, Al y Si además de los compuestos que contienen fósforo. Sus concentraciones varían en un amplio intervalo dependiendo del origen de las aguas residuales y las tecnologías de tratamiento de agua.

En vista de lo anterior, se analizaron cenizas de lodos de aguas residuales de diferente origen con respecto al contenido molar de Na/Si, contenido molar de Na/P y solubilidad del fósforo en solución de citrato de amonio.

Con el fin de comprender mejor la influencia del equilibrio elemental en la materia prima, se elevó una ceniza de lodo de agua residual completamente definida con cantidades variables de metal alcalino, es decir, componentes de sodio. En particular, se añadió sodio como Na₂CO₃ o Na₂SO₄ o ambos y la mezcla se trató bajo condiciones reductoras. Los datos experimentales correspondientes se representan en la Fig. 1. Allí, la solubilidad del fósforo en citrato de amoniaco alcalino acuoso (P_{AAC}) de las muestras reducidas, es decir, mezclas de cenizas modelo, se representa frente a las relaciones molares Na:Si (Na/Si) y Na:P (Na/P).

Se observó una región de aumento lineal de la solubilidad del fósforo (véase la Fig. 1). Además, esta región corresponde a la formación de compuestos de fósforo que son idénticos o similares al compuesto modelo CaNaPO₄ que se verificó mediante análisis XRD. El ajuste de la curva revela que la cantidad total de metal alcalino (Me) necesaria para la reacción se puede expresar como

$$n_{Me} = x \cdot n_P + y \cdot n_{Si}, \quad (1)$$

donde n_{Me} es la cantidad (mol) de metal alcalino necesaria para lograr la solubilidad total del citrato, n_P es la cantidad (mol) de P en la ceniza del lodo de agua residual, n_{Si} es la cantidad (mol) de Si en la ceniza del lodo de agua residual, mientras que x e y son coeficientes que expresan el consumo de metal alcalino en las dos reacciones de consumo de metal alcalino.

Por lo tanto, se ha encontrado que los valores preferibles para la solubilidad total del citrato están dentro de los intervalos de x = 0.8-1.8, preferiblemente en el intervalo x = 1.0-1.7, en particular en el intervalo x = 1.2-1.6, incluso en el intervalo de x = 1.5-1.8; y para y = 0.25-0.6, preferiblemente en el intervalo y = 0.3-0.5, en particular en el intervalo y = 0.4-0.45.

En vista de lo anterior, la correlación del consumo de metales alcalinos con el contenido tanto de Si como de P de las cenizas de los lodos de aguas residuales comprende una primera característica técnica identificada, con base en la hipótesis anterior. Permite predecir el consumo de aditivos para el tratamiento reductor de una amplia gama de cenizas de lodos de aguas residuales, otras cenizas de biomasa y materias primas relacionadas para la eliminación de fósforo.

Para estudiar la influencia del azufre sobre la formación de CaNaPO₄, se han utilizado diferentes sulfatos de metales alcalinos para una muestra de ceniza determinada. La muestra estaba compuesta de: 16.5% en peso de Fe, 13.7% en peso de Si, 12.2% en peso de Ca, 7.1% en peso de P, 3.4% en peso de Al. Así, 1 kg de esta ceniza comprende aproximadamente 4.8 moles de Si y 2.3 moles de P.

Así, se añaden entre 1.2-2.9 moles, preferiblemente entre 1.4-2.4 moles y en particular entre 1.9-2.2 moles de Na con respecto al contenido de Si en la ceniza y entre 1.8-4.1 moles, preferiblemente entre 2.3-3.9 moles y en particular se añaden entre 2.8-3.7 moles e incluso 3.5-4.1 moles de Na con respecto al contenido de P en la ceniza y, por lo tanto, en total entre 3.0-7.0 moles, preferiblemente entre 3.7-6.3 moles y en particular entre 4.7-5.9 moles e incluso 5.4-6.3 moles de Na se añaden a 1 kg de ceniza.

Considerando el uso de Na₂S como un compuesto alcalino-sulfúrico, entre 117-273 g, preferiblemente entre 144-246 g y en particular entre 183-230 g e incluso 211-246 g de Na₂S serían necesarios agregar con el fin de alcanzar fosfatos biodisponibles.

Teniendo en cuenta el uso de Na_2SO_3 como compuesto alcalino-sulfúrico, sería necesario añadir entre 189-441 g, preferiblemente entre 233-397 g, y en particular entre 296-372 g e incluso 341-397 g de Na_2SO_3 para cada kg de ceniza bruta con el fin de llegar a fosfatos biodisponibles.

5 Teniendo en cuenta el uso de Na_2SO_4 como un compuesto alcalino-sulfúrico, sería necesario añadir entre 213-497 g, preferiblemente entre 263-447 g, y en particular entre 334-419 g e incluso 384-447 g de Na_2SO_4 para cada kg de ceniza bruta para llegar a fosfatos biodisponibles.

Se aplicarían relaciones similares a compuestos de potasio equivalentes, es decir, K_2S , K_2SO_3 y K_2SO_4 .

10 Los experimentos han demostrado que para alcanzar > 85% de solubilidad en citrato, se necesitan 3.5-4 moles de Na por mol de P, correspondiente al 40-50% en peso de un material de partida fosfórico promedio si se usa la ceniza de sosa de fuente alcalina preferida. Si la ceniza de sosa se sustituye por un compuesto álcali-sulfúrico, se alcanza una solubilidad en citrato > 85% también con relaciones considerablemente más bajas de Na:P.

15 Sin embargo, el uso de algunos compuestos de sodio-sulfúricos como aditivos presenta la desventaja de que se requiere un aditivo carbonáceo para reducir la temperatura de activación a intervalos económicamente factibles. Por ejemplo, con sulfato de sodio a 1000 °C no tiene lugar la formación de fosfato soluble en citrato si no se añade agente reductor. Por lo tanto, la activación reductora de sulfatos o sulfitos es obligatoria para iniciar la reactividad del metal alcalino para la reacción con silicatos y compuestos de fósforo.

20 No obstante, las fracciones de óxidos metálicos contenidas en las cenizas de los lodos de aguas residuales (tal como Fe_2O_3) también influyen en la cantidad de agente reductor necesaria para la activación de sulfatos o sulfitos de metales alcalinos. Por tanto, el consumo del agente reductor también debe ajustarse a la composición dada de la materia prima, por ejemplo, una ceniza de lodo de agua residual.

25 Sin embargo, el uso de aditivos carbonáceos tales como combustibles fósiles sólidos como un agente reductor puede disminuir el contenido de P en el fertilizante resultante por dilución con ceniza resultante del agente reductor. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se sugiere un agente reductor que contiene fósforo como por ejemplo lodos de aguas residuales. Preferiblemente, el agente reductor se seca o deshumidifica. El uso de cenizas de lodos de aguas residuales representa así una segunda característica técnica para mantener altos contenidos de P en el producto.

30 Los lodos de aguas residuales y las cenizas de los lodos de aguas residuales contienen fracciones considerables de metales pesados. Para ser utilizado como fertilizante, el producto debe cumplir con los valores límite legales. El agotamiento de los metales pesados también es importante para otros usos del producto. Durante el proceso de tratamiento, los metales pesados se transfieren a la fase gaseosa y se pueden separar del producto. Esto se logra mediante la reducción del óxido de metal pesado a su forma elemental mediante un agente reductor, la evaporación o sublimación de dicho metal pesado y la abstracción del metal pesado con la fase gaseosa. Las fracciones de metales pesados que deben eliminarse dependen de la concentración de metales pesados en los lodos de aguas residuales y/o cenizas de los lodos de aguas residuales.

35 Se puede eliminar una fracción mayor de metales pesados mediante ya sea temperaturas más altas o concentraciones incrementadas del agente reductor. Sin embargo, el apelmazamiento del material en el horno rotatorio utilizado limita la temperatura máxima aplicable. Dependiendo de la composición de las cenizas de los lodos de aguas residuales, el compuesto de metal alcalino y su fracción de masa, se encontró que una temperatura de 850-1000 °C lograba mejores resultados tanto para la eliminación de metales pesados como para una operación estable.

40 En vista de las observaciones anteriores, se sugiere reemplazar la ceniza de sosa o la sal de Glauber, al menos parcialmente, por un compuesto seco de sodio-sulfúrico tal como Na_2S , Na_2SO_3 o Na_2SO_4 . Estos compuestos secos de sodio-sulfúrico se obtienen preferiblemente como subproductos de procesos industriales (por ejemplo, producción de rayón) o como productos de reacción de procesos de desulfuración de gases con base en NaHCO_3 o NaOH . El uso sugerido de compuestos secos de sodio-sulfúrico comprende una tercera característica técnica de la presente invención.

45 A diferencia de la sal de Glauber, los compuestos sulfúricos propuestos están disponibles como material seco, ahorrando así energía de evaporación y agente reductor carbonáceo. Además, el SO_2 liberado de Na_2S , Na_2SO_3 o Na_2SO_4 se combina con el CaO liberado. Por lo tanto, a diferencia de la ceniza de sosa usada anteriormente, se sugiere el uso de compuestos sulfúricos de sodio para producir compuestos de fosfato completamente solubles en citrato en una relación molar mucho más baja de Na por mol P. Si están disponibles como materiales de desperdicio, los costes de dichos compuestos sulfúricos de sodio son comparativamente bajos. De manera ventajosa, el material sulfúrico de sodio puede incluso estar disponible a un coste negativo.

55 De acuerdo con una realización del proceso propuesto, el tratamiento térmico de las materias de partida fosfóricas con el reactivo de sodio-sulfúrico y un agente reductor carbonáceo se puede realizar en dos etapas: una etapa de reducción seguida de una etapa de oxidación.

La etapa de reducción es necesaria para provocar las reacciones químicas mediante las cuales se descomponen los compuestos de partida y se construyen los compuestos de fosfato deseados. Sin embargo, bajo condiciones reductoras, el azufre se incorpora en compuestos de hierro-azufre de tipo pirita (Fe_7S_8), poco solubles.

5 De acuerdo con la invención se sugiere introducir una etapa de oxidación corriente abajo de la etapa reductora en el mismo reactor para la obtención de compuestos sulfúricos solubles en agua con sulfato de sodio como una fase principal. Además, el proceso propuesto tiene la ventaja de evitar que se forme una cámara de postcombustión separada para oxidar el CO en la etapa reductora del reactor, es decir, el horno.

10 Ventajosamente, la etapa de oxidación se controla cuidadosamente en términos de concentración de oxígeno para evitar la combustión completa de los compuestos de hierro-azufre de tipo pirita. Podría utilizarse el suministro de aire u oxígeno al reactor. Esto implicaría la liberación desfavorable de SO_2 a la fase gaseosa y su arrastre con los gases de escape.

15 El proceso se realiza en un reactor térmico, preferiblemente en un horno rotatorio, a temperaturas de 700-1100 °C, preferiblemente a 850-1000 °C. El material que contiene compuestos de sodio-sulfúrico se añade en una cantidad del 10-40% en peso, preferiblemente del 20-36% en peso del material de partida. La cantidad exacta depende del grado de solubilidad en ácido del citrato que se va a alcanzar (70-100%) y de la composición química, en particular la concentración de P y Si, de los materiales de partida de acuerdo con la fórmula (1) anterior.

REIVINDICACIONES

1. Un método de calcinación, que comprende:
 - proporcionar una materia prima que comprende whitlockita $\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})[\text{PO}_3(\text{OH})](\text{PO}_4)_6$ y/o fosfato de hierro FePO_4 , y/o fosfato de aluminio AlPO_4 y/o fluorapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$;
- 5
 - proporcionar un compuesto alcalino-sulfúrico como un aditivo, en el que el compuesto alcalino-sulfúrico se selecciona de un compuesto de sodio-sulfúrico;
 - proporcionar un agente reductor carbonáceo como un segundo aditivo.
 - calcinar una mezcla de la materia prima con los aditivos que comprenden la activación reductora del compuesto alcalino-sulfúrico;
- 10
 - obtener un producto, en el que el producto comprende un compuesto de fosfato soluble en citrato, en el que el compuesto de fosfato soluble en citrato comprende CaNaPO_4 que es una fase de fosfato principal,
 - en el que proporcionar el compuesto alcalino-sulfúrico se adapta para obtener en la mezcla una relación molar de Na:P de 1,1-1,8, en el que el silicio está contenido como una impureza en la materia prima, donde el método comprende, además:
- 15
 - controlar una atmósfera con respecto a la concentración de oxígeno durante la calcinación y/o durante un enfriamiento, en la que un contenido de azufre en el producto corresponde sustancialmente al contenido de azufre en la mezcla.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la calcinación se realiza bajo condiciones reductoras a una temperatura de 800-1100°C.
- 20 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que un primer compuesto alcalino-sulfúrico está al menos parcialmente sustituido por un segundo compuesto alcalino-sulfúrico que comprende otro metal alcalino, y/o por un carbonato de metal alcalino, y/o por un hidróxido de metal alcalino.
4. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente reductor carbonáceo comprende un material que contiene fósforo, seleccionado entre un lodo de agua residual o una biomasa y/o en el que
- 25 una fracción del agente reductor carbonáceo comprende un material que contiene fósforo y es una fracción de masa dominante.
5. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que una ceniza de lodo de agua residual contenida en la materia prima se sustituye completamente por un agente reductor carbonáceo que comprende material que contiene fósforo.
- 30 6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de azufre se hace soluble en agua, al menos parcialmente, oxidando suavemente el producto por contacto con una atmósfera de oxidación que puede ser aire a una temperatura reducida de 300-700 °C.
7. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la materia prima es una ceniza, seleccionada entre una ceniza de lodo de agua residual o una ceniza de biomasa.
- 35 8. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además:
 - eliminar un metal pesado, que comprende Pb, Cd y Hg contenido en la materia prima por vaporización y sublimación de las especies de metales pesados reducidos.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la reducción de un metal pesado se logra agregando un 10-20% de un agente reductor carbonoso que contiene fósforo y de ese modo eliminando el 30-50% de los contenidos
- 40 de Pb, Cd y Hg y/o en el que la reducción de un metal pesado se consigue añadiendo un 25-75% de un agente reductor carbonáceo que contiene fósforo y eliminando así el 40-70% de los contenidos de Pb, Cd y Hg.
10. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto alcalino-sulfúrico se selecciona de un subproducto de un proceso industrial seleccionado entre una producción de fibra de rayón, una fabricación de pulpa, una fabricación de papel, y/o el compuesto alcalino-sulfúrico se selecciona de biomasa, lodo, combustible derivado de desperdicios e incineración de desechos y/o en el que el compuesto alcalino-sulfúrico se selecciona de un producto de tratamiento de un gas, un agua residual, un ácido de batería o de producción de rayón,
- 45 en el que el tratamiento de un gas comprende una desulfuración relacionada con un sistema de control de la contaminación de un lodo de aguas residuales, biomasa, combustible derivado de desechos y/o incinerador de desechos.

11. Un uso del método de acuerdo con las reivindicaciones 1-10 para producir un fertilizante que contiene fosfato y/o para la utilización de lodos de aguas residuales.

12. Un método para obtener un compuesto de fosfato soluble en citrato a partir de una ceniza de lodo de aguas residuales que comprende una fase P seleccionada de whitlockita $\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})[\text{PO}_3(\text{OH})](\text{PO}_4)_6$, fosfato de hierro FePO_4 , fosfato de aluminio AlPO_4 y/o fluorapatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, en el que el silicio está contenido como una impureza en las cenizas de los lodos de aguas residuales, comprendiendo el método:

- determinar en las cenizas de lodos de aguas residuales una relación molar de Na/Si y una relación molar de Na/P;
- determinar una cantidad de un compuesto de sodio-sulfúrico con base en las relaciones molares determinadas;

- calcinación bajo condiciones reductoras de las cenizas de lodos de aguas residuales junto con la cantidad determinada de compuesto de sodio-sulfúrico para obtener el compuesto de fosfato soluble en citrato,

en el que la determinación de la cantidad comprende:

- determinar la cantidad de sodio necesaria para obtener por calcinación de las cenizas de lodos de aguas residuales el compuesto de fosfato soluble en citrato CaNaPO_4 por conversión de la fase P; y

- calcular una cantidad del compuesto de sodio-sulfúrico correspondiente a la cantidad de sodio determinada, en la que el compuesto de sodio-sulfúrico se selecciona entre Na_2S , Na_2SO_3 y/o Na_2SO_4 ,

en el que la cantidad de sodio añadida a las cenizas de los lodos de aguas residuales se determina de acuerdo con la fórmula

$$n_{Me} = x \cdot n_P + y \cdot n_{Si}.$$

en el que n_{Me} es la cantidad de sodio expresada en moles, n_P es la cantidad de fósforo en la ceniza de lodo de depuradora expresada en moles, n_{Si} es la cantidad de sílice en la ceniza de lodo de aguas residuales expresada en moles, mientras que x e y son coeficientes que expresan el consumo de metales alcalinos en reacciones de consumo de metales alcalinos durante la calcinación,

en el que x se selecciona entre 0.8 y 1.8; e y se selecciona entre 0.25 y 0.6,

y en el que la solubilidad del citrato se detecta con citrato de amonio acuoso y comprende del 35 al 100% del contenido total de P;

el proceso comprende, además:

- controlar una atmósfera con respecto a la concentración de oxígeno durante la calcinación y/o durante un enfriamiento.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el control está adaptado:

para evitar la acumulación de un compuesto de hierro-azufre de tipo pirita Fe_7S_8 ;

para evitar la combustión completa del compuesto de hierro-azufre tipo pirita Fe_7S_8 y/o para obtener un compuesto sulfúrico soluble en agua con sulfato de sodio como fase principal.

14. Un uso del compuesto de fosfato soluble en citrato obtenido por el método de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13 para la recuperación de fosfato y/o para producir un fertilizante que contiene fósforo.

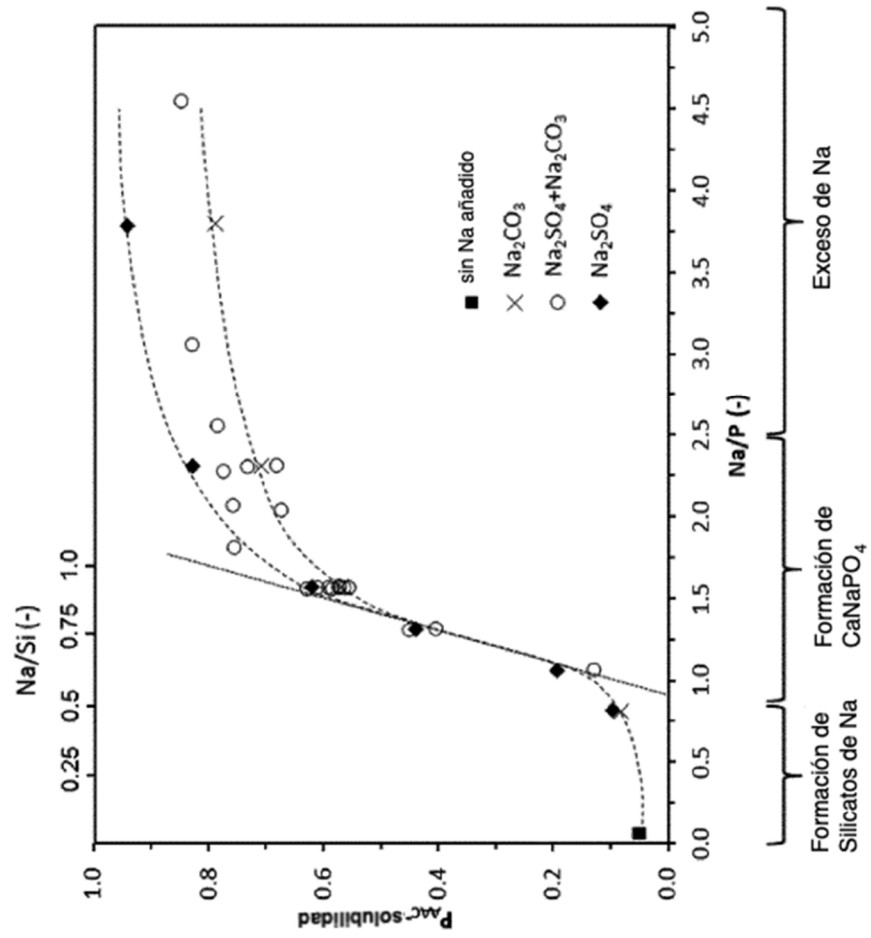


FIG. 1