

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 845 555**

51 Int. Cl.:

C05B 11/08 (2006.01)

C05B 11/10 (2006.01)

C05B 17/00 (2006.01)

C05D 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.06.2018 PCT/EP2018/064588**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2018 WO18220222**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2018 E 18729391 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2020 EP 3606888**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de fertilizantes que contienen fosfato**

30 Prioridad:

02.06.2017 EP 17174214

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

27.07.2021

73 Titular/es:

**POWER MINERALS LIMITED (100.0%)
Wrens Court, 46 South Parade
Sutton Coldfield, Birmingham, West Midlands
B72 1QY, GB**

72 Inventor/es:

GAY, MICHAEL ROBERT

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 845 555 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 de fabricación de fertilizantes que contienen fosfato

Introducción

5 La presente invención se refiere al tratamiento de polvos para producir gránulos que son útiles como fertilizantes que contienen fosfato.

Antecedentes de la invención

10 Polvos tales como los producidos a partir de la extracción de fosfatos, otros polvos que contienen fosfato, polvos de la calcinación de huesos y despojos para producir cenizas de harina de huesos, ceniza de lodo de aguas residuales incinerado, cenizas de la combustión de la cama para aves de corral y cenizas de la combustión de otras biomásas son todos ejemplos de polvos que tienen niveles potencialmente útiles de fosfato pero problemas asociados con su formato, por ejemplo consiste en o da lugar a volúmenes importantes de polvo, que crea una molestia, además de ser un peligro potencial para la salud (por ejemplo, causar problemas respiratorios por inhalación de partículas finas) y una fuente de contaminación.

15 Adicionalmente, su uso como producto agrícola, por ejemplo en el esparcimiento de la tierra, puede ser difícil, ya que no se pueden aplicar con precisión, requiriendo en cambio un equipo especializado para hacerlo. Esto puede ser un desperdicio, además de aumentar el coste de capital de su uso, siendo el resultado neto valores más bajos logrados por el producto si se usa en absoluto.

Muchas cenizas y polvos se consideran desechos y tienen poco o ningún uso posterior; por lo tanto, sería deseable convertir estos polvos en productos más útiles industrialmente.

20 La ceniza de harina de huesos se puede procesar, aunque es problemático hacerlo porque a menudo no es posible formar un gránulo a partir del polvo sin usar un aglutinante. Como ejemplo, se conoce el uso de una arcilla (por ejemplo, bentonita) en cantidades de aproximadamente el 40 % en peso en combinación con polvo de ceniza de harina de huesos. Esto produce gránulos húmedos que requieren secado, una etapa costosa y que requiere mucho tiempo, antes de que se puedan usar para esparcir. Además, el valor nutritivo de estos gránulos disminuye ya que la bentonita no tiene valor nutritivo adicional.

25 También se conoce el tratamiento de cenizas que se han contaminado, por ejemplo, con cromo (en estados de oxidación altos) de pintura para madera o tratamiento contra la lombriz de madera, en mezcla con lechadas agrícolas, con ácido en alta concentración y luego álcali en alta concentración. Esta combinación produce reacciones significativamente exotérmicas y poderosas etapas de reducción y oxidación para desintoxicar los desechos, reduciendo la incidencia de metales en alto estado de oxidación y destruyendo los contaminantes orgánicos en las lechadas. Uno de estos procedimientos es el tema del documento WO 2013/108041. Esta tecnología funciona bien pero requiere ácidos y álcalis concentrados y está diseñada para materias primas contaminadas y de otra manera desechos orgánicos tóxicos.

35 Los documentos US 2007/0062232, EP 1873132 y EP 1918226 describen un método de producción de fertilizantes a partir de cenizas incineradas de excrementos de gallinaza mediante la adición de un compuesto de metal alcalinotérreo, seguido de un ácido mineral a la ceniza. Estos documentos describen la formación de un polvo apropiado para su uso como fertilizante que luego se trata posteriormente para formar gránulos.

40 El documento EP 0937694 describe un método de tratamiento de cenizas a partir de la incineración de desechos animales con una sal de metal monoamónico y/o monoalcalino de ácido ortofosfórico para reducir la alcalinidad de la ceniza. Se dice que el aumento de la alcalinidad de la ceniza aumenta el contenido potencial de nitrógeno de la ceniza.

El documento WO 2011/137880 describe un fertilizante NPK derivado a partir de cenizas de la combustión de lodos de depuradora municipal.

45 El documento GB2272695 describe partículas formadas a partir de cenizas de desechos animales quemados, que se dice que son útiles como fertilizantes.

Los documentos GB990672 y GB1031352 describen métodos de peletización de materiales sólidos finamente divididos o productos pulverizados.

50 Nuestras solicitudes anteriores WO 2017/093570 y WO 2017/137538 describen que ciertas cenizas y polvos minerales se pueden granular agregando una mezcla de un ácido mineral y óxidos, hidróxidos y/o carbonatos de metales alcalinotérreos para dar gránulos, sin la necesidad de cualquier aglutinante adicional, el procedimiento produce un gránulo de autocurado sin la necesidad de una etapa de secado.

Sin embargo, los inventores han descubierto que, a pesar de su aparentemente alto contenido de fosfato, los niveles de liberación de fosfato de estos gránulos fueron mucho más bajos de lo esperado. Por lo tanto, un problema específico con la fabricación de gránulos a partir de cenizas y polvos con alto contenido de fosfato para su uso como fertilizantes es la baja disponibilidad de fosfato en comparación con el contenido aparente de fosfato en peso.

- 5 Por lo tanto, existe la necesidad de un método mejorado de granulación de polvos que contengan niveles potencialmente útiles de fosfato para producir fertilizantes con mejores propiedades de liberación de fosfato.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento alternativo, preferiblemente mejorado y económicamente viable, mediante el cual los polvos se pueden tratar produciendo productos granulados que tienen propiedades mejoradas de liberación de fosfato para su uso como fertilizantes.

- 10 Otro objeto de la presente invención es que estos polvos se pueden granular sin el uso de aglutinantes adicionales tales como arcillas o polímeros, produciendo un gránulo de autocurado.

La invención

De acuerdo con lo anterior, la invención proporciona un método de procesamiento de un polvo que comprende cenizas, comprendiendo el método ya sea:

- 15 (i)
(a) combinar un polvo que comprende cenizas y uno o más óxidos, carbonatos y/o hidróxidos de metales alcalinotérreos con ácido sulfúrico o fosfórico o una mezcla de los mismos; y

(b) mezclar y granular la combinación de (a) para formar gránulos,

- 20 en el que la combinación de (a) tiene un pH de hasta 7, y en el que la reacción entre el ácido y el óxido, carbonato y/o hidróxido de metal alcalinotérreo produce gránulos de autocurado y genera calor que seca al menos parcialmente los gránulos; o

(ii)

(a) combinar un polvo que comprende cenizas con ácido sulfúrico o fosfórico o una mezcla de los mismos;

- 25 (b) aumentar el contenido de óxido, carbonato y/o hidróxido de metal alcalinotérreo del polvo agregando uno o más óxidos, carbonatos, hidróxidos de metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos; y

(c) mezclar y granular la combinación de (b) para formar gránulos,

en el que la combinación de (b) tiene un pH de hasta 7, y en el que la reacción entre el ácido y el óxido, carbonato y/o hidróxido de metal alcalinotérreo produce gránulos de autocurado y genera calor que seca al menos parcialmente los gránulos.

- 30 Los gránulos resultantes son útiles como fertilizantes y se encuentra que muestran una buena disponibilidad de fosfato.

Muchos polvos, debido a su pequeño tamaño, forma irregular o características superficiales, son cohesivos y no fluyen bien. Otros polvos, debido a su baja viscosidad de sedimentación, son difíciles de manipular y no se pueden procesar con un equipo automático, sino solo con cuidado y lentamente a mano. Sin embargo, los gránulos producidos a partir de un sistema cohesivo de la invención pueden ser más grandes, más densos y más isodiamétricos, todos factores que contribuyen a mejorar las propiedades de flujo.

- 35 Los gránulos resultantes son útiles porque se pueden manipular con un equipo de manipulación de gránulos convencional o usarse en máquinas que procesan material granular. Las cenizas en polvo, por el contrario, son difíciles y en algunos casos prácticamente imposibles de manipular de esta forma. Los gránulos formados por los métodos de la invención se pueden esparcir mediante maquinaria de distribución de fertilizantes agrícolas

- 40 Los gránulos resultantes son útiles porque se pueden manipular con un equipo de manipulación de gránulos convencional o usarse en máquinas que procesan material granular. Las cenizas en polvo, por el contrario, son difíciles y en algunos casos prácticamente imposibles de manipular de esta forma. Los gránulos formados por los métodos de la invención se pueden esparcir mediante maquinaria de distribución de fertilizantes agrícolas convencional o manualmente si forman parte de productos fertilizantes domésticos.

Las cenizas por lo general son cenizas que contienen fosfato y, por consiguiente, los polvos que se van a procesar también contienen fosfato. Los polvos que contienen fosfato apropiados para su uso en la invención se describen con más detalle a continuación.

- 45 Los métodos preferidos usan polvos que incluyen cenizas de incineradores u hornos, o de otras fuentes industriales como material de partida, y en los métodos de la invención, el polvo es generalmente sustancialmente solo ceniza y se puede denominar ceniza en polvo. En los métodos preferidos, el 80 % o más en peso del material de partida en polvo consiste en la ceniza, opcionalmente complementada con otros aditivos beneficiosos descritos con más detalle a continuación, pero por ejemplo, incluyendo nutrientes inorgánicos y/o carbonatos, óxidos o hidróxidos de metales

alcalinotérreos. Más preferiblemente 85 % o más, 90 % o más o 95 % o más en peso, o sustancialmente todo el peso del material de partida en polvo es ceniza. Se pueden mezclar cenizas de diferentes fuentes.

El método de procesamiento del polvo puede comprender pretratar el polvo con agua y mezclar, antes de los métodos descritos anteriormente.

- 5 El pretratamiento se puede llevar a cabo con suficiente agua para mojar o humedecer el polvo en lugar de tanto que la mezcla forme una lechada.

Alternativamente, el ácido se puede agregar al polvo seco. Esto puede resultar ventajoso cuando el material de partida contiene contaminantes que se pueden eliminar mediante la adición de ácido concentrado (por ejemplo, dioxinas). A continuación, se puede agregar más agua durante la granulación de la combinación, si es necesario.

- 10 En la etapa de combinación de (i)(a) o (ii)(a), la reacción del ácido con el polvo generalmente genera calor y da como resultado (en presencia de agua) la formación de compuestos que pueden incluir hidratos y hemihidratos que eliminan la humedad de la mezcla. Durante esta combinación, la mezcla cura por consiguiente, permitiéndose que este curado continúe adecuadamente durante un tiempo suficiente para que la mezcla fragüe en gránulos de autocurado. El término "gránulo de autocurado", como se usa en este documento, significa un gránulo que cura y
15 seca para formar un gránulo duro, fraguado químicamente sin la necesidad de aglutinantes adicionales (excluyendo los compuestos de metales ácidos y alcalinotérreos). Como se analiza con más detalle en este documento, el gránulo de autocurado por lo general se cura sin necesidad de calor externo (esto es, calor que no surge de la reacción de neutralización entre el ácido y los compuestos de metales alcalinotérreos) para eliminar el exceso de humedad de los gránulos para que se endurezcan.

- 20 El calor puede ayudar a eliminar el exceso de humedad y, por lo tanto, el secado es una etapa opcional y, a menudo, no es necesario en absoluto. Por lo tanto, la invención también proporciona un método más eficiente (tanto en términos de tiempo como de costes de energía) para producir gránulos ácidos (esto es, pH menor que 7) a partir de cenizas.

- 25 Se plantea la hipótesis de que el ácido reacciona con los compuestos de metales alcalinotérreos (ya sea presentes en la ceniza o agregados al polvo) para formar una matriz de sal de metal alcalinotérreo insoluble que hace que los gránulos se solidifiquen. Por lo tanto, la invención proporciona gránulos con propiedades beneficiosas sobre otros gránulos (tales como gránulos aglomerados) tales como mayor resistencia y resistencia al agua.

- 30 En contraste con los gránulos curados, los productos aglomerados tienen por lo general una menor resistencia al aplastamiento. Por lo tanto, los productos aglomerados son menos estables durante el almacenamiento, transporte y distribución. En particular, en presencia de humedad, los productos aglomerados se rehidratan de manera que pierden su fuerza y vuelven a una suspensión y/o se aglomeran juntos además para producir grandes racimos. Esto claramente limita su uso en agricultura.

- 35 Los gránulos resultantes por lo general son ácidos y tienen un pH de 7 o menos de 7, preferiblemente menos de 6, preferiblemente menos de 5, cuando se miden rompiendo un gránulo en agua de pH neutro. La mezcla acuosa de polvo y ácido antes de la granulación preferiblemente tiene un pH de 3 a 6, preferiblemente de 4 a 6 o de 4 a 5, y preferiblemente los gránulos cuando se preparan y luego se miden producen una solución de pH entre 3 y 6, más preferiblemente pH entre 4 y 6. Los valores de pH indicados son los valores de pH medidos en una solución o suspensión al 10 % (en peso). Se cree que la naturaleza ácida de los gránulos imparte mayores propiedades de liberación de fosfato en los gránulos, ya que a niveles de pH entre 2.2 y 7.2, especialmente dentro de los intervalos
40 de pH preferidos indicados anteriormente, el fósforo puede existir en mayor medida en forma de anión de dihidrógeno fosfato (H_2PO_4^-), que muestra buena solubilidad en agua.

Los métodos comprenden opcionalmente combinar los gránulos húmedos con más polvo, que es igual o diferente al polvo de la etapa (i)(a) o (ii)(a), para evitar que se pegue y formar gránulos que fluyan libremente. Esto también puede ayudar cuando el curado de los gránulos es incompleto y/o los gránulos se pegan.

- 45 Como se discutió anteriormente, un objetivo de la invención es tomar polvos difíciles de procesar que comprenden cenizas y convertirlos en un formato útil. Los polvos son generalmente de tamaño muy pequeño. Por lo general, estos tienen un MMD de hasta 1 mm, y muy a menudo por debajo de este, por ejemplo, un MMD de hasta 0.5 mm o hasta 0.3 mm. Los polvos son a menudo el resultado de la combustión de desechos particulares y pueden contener trazas de elementos que no han sido completamente quemados (también denominados no completamente incinerados),
50 por ejemplo, una ceniza de una harina puede contener piezas de dientes identificables. Estos pueden ser frágiles o no. Los tamaños de partícula medios enumerados para los polvos excluyen estas trazas incidentales del residuo original.

- Los polvos de este tipo también se caracterizan por su baja densidad, también medible como una velocidad de sedimentación relativamente baja en el aire. Por ejemplo, estos polvos pueden tener una velocidad de sedimentación
55 de 3ms^{-1} o menos, o de 2ms^{-1} o menos.

El tamaño de partícula de los gránulos producidos por el método de la invención puede variar según el uso final particular y se puede fraccionar, en particular con el uso previsto. Los métodos pueden comprender especialmente la formación de gránulos de diámetro medio de masa (MMD) de 1 a 10 mm. Las partículas de este intervalo son generalmente fáciles de manipular. En realizaciones preferidas, el método comprende formar gránulos de 2 mm o más de MMD, preferiblemente hasta 5 mm, y en particular en el intervalo desde 2 a 5 mm. Preferiblemente, el método comprende formar gránulos que tienen un diámetro medio de masa de 2 mm a 3.5 mm. Se ha encontrado que tales tamaños funcionan bien en fertilizantes y otras máquinas esparcadoras agrícolas conocidas. Las partículas más grandes de fertilizante no son favorecidas por agricultores, ya que pueden generar zonas locales de alta concentración de nutrientes en el campo. El tamaño de partícula de los gránulos se mide de forma apropiada usando un tamiz o un método basado en malla, por ejemplo, usando tamices y equipos de calibración relacionados de Endecotts Ltd de Londres. Tamaños de partículas para otros usos, por ejemplo, en fertilizantes domésticos, puede ser hacia los extremos más pequeños de estos intervalos.

Una gama de polvos que contienen fosfato es apropiada para su uso en la invención, incluidos polvos tales como los producidos a partir de la extracción de fosfato, otros polvos que contienen fosfato de procedimientos industriales, polvos de la calcinación de huesos y despojos para producir cenizas de harina de huesos, cenizas de lodos de aguas residuales incinerado, cenizas de la combustión de la cama para aves de corral, cenizas de la combustión de otras biomásas. Las cenizas pueden ser cenizas de combustión o cenizas de fondo.

Se puede usar especialmente una gama de cenizas en polvo en los métodos y, de este modo, el polvo puede comprender cenizas de la combustión de una o más de harina de huesos y/o carne (específicamente cenizas de harina de carne y huesos (MBMA)), biomasa, arena para animales, arena para aves de corral (específicamente cenizas de cama para aves de corral (PLA)), lodos de aguas residuales (específicamente cenizas de lodos de aguas residuales incineradas (ISSA)), despojos y residuos de crematorios, y puede incluir mezclas de uno o más o todos estos.

Los polvos preferidos comprenden MBMA e ISSA, debido a su contenido de fósforo relativamente alto, siendo de nuevo útiles en un producto fertilizante. Los polvos aún más preferidos comprenden PLA, que contiene una mezcla útil de ambos fósforo y también de potasio. Otros polvos preferidos comprenden combinaciones de estos.

El método de la invención puede comprender además la adición de uno o más óxidos, hidróxidos o carbonatos de metales alcalinotérreos o mezclas de los mismos. La adición de óxidos, hidróxidos o carbonatos de metales alcalinotérreos o mezclas de los mismos se realiza por lo general después de que el ácido se agregue a la ceniza o una mezcla de ceniza y agua, pero antes de que la mezcla se procese para formar gránulos. Los compuestos de metales alcalinotérreos se pueden agregar para proporcionar un pH final deseado del producto granulado. Alternativamente, o adicionalmente, se pueden agregar compuestos de metales alcalinotérreos para aumentar el calor producido durante la combinación de ceniza, agua y ácido y/o para ayudar en el curado de los gránulos, por ejemplo, mejorando y formando la matriz mineral granular.

En algunos casos, dependiendo de su fuente, el material de partida en polvo puede comprender ya uno o más compuestos de metales alcalinotérreos y, por lo tanto, no es necesario agregarlos durante el método de la invención. Este puede ser particularmente el caso cuando el polvo es o comprende ceniza donde se han agregado compuestos de metales alcalinotérreos para su eliminación durante la incineración o cuando las propias cenizas son una fuente de compuestos de metales alcalinotérreos (por ejemplo, compuestos de calcio de huesos y dientes en cenizas de harina carne y hueso). Por lo tanto, los métodos de la invención comprenden opcionalmente la etapa de aumentar el contenido de óxido, carbonato y/o hidróxido de metal alcalinotérreo del polvo agregando uno o más óxidos, carbonatos, hidróxidos de metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos. El método puede comprender aumentar el contenido de óxido, carbonato y/o hidróxido de metal alcalinotérreo del polvo a al menos 5 % p/p, preferiblemente al menos 10 % p/p o más preferiblemente al menos 15 % p/p en relación con el peso total del polvo.

Los materiales alcalinotérreos apropiados incluyen: cal quemada (principalmente óxido de calcio), óxido de calcio, óxido de magnesio, cal dolomítica quemada (óxidos de magnesio y calcio), piedra caliza (principalmente carbonato de calcio), piedra caliza dolomítica (carbonatos de magnesio y calcio), carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio y otros minerales que contienen óxidos, carbonatos o hidróxidos de calcio y/o magnesio.

Los métodos pueden comprender mezclar el polvo con, o usar un polvo que contenga, un óxido o hidróxido de calcio o magnesio, o mezclas de los mismos. En ejemplos particularmente preferidos, los métodos comprenden combinar el polvo con, o proporcionar un polvo que contiene óxido de calcio (II) (CaO). El CaO está fácilmente disponible y agrega calcio al contenido nutricional. La adición de minerales de tipo dolomítico aumenta el contenido de magnesio de los gránulos resultantes, aunque existe un coste adicional asociado con el fertilizante final.

En otras realizaciones, la invención proporciona un método que no implica la adición de óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinotérreos u otros materiales alcalinos, incluyendo amoníaco o sales o soluciones de amonio.

Haciendo referencia a la descripción anterior, los polvos también pueden tener otros materiales beneficiosos incluidos con ellos o agregados según se desee para producir un producto más beneficioso, que por ejemplo puede ser material nutritivo vegetal que incluye materiales que contienen nitrógeno o potasio. Otros ejemplos de tales materiales incluyen sales de potasio (por ejemplo, sulfato de potasio) o incluso ceniza de paja para aumentar el contenido de potasio de los gránulos finales y materiales que aumentan la retención de humedad de los gránulos finales (tales como lignito). Estos se agregan generalmente, pero no necesariamente, al polvo antes de la adición del ácido. Como alternativa, estos materiales se pueden agregar al ácido (por ejemplo, disueltos en la solución ácida) y la mezcla resultante del ácido y estos materiales se ponen en contacto luego con el polvo.

En realizaciones preferidas de la invención, el material de partida es ceniza que es inherentemente apropiada, en términos de valor nutritivo, para su uso como fertilizante, pero no puede estar en una forma que se pueda manipular o esparcir mediante maquinaria agrícola estándar. Por consiguiente, el material de partida preferiblemente está sustancialmente libre de componentes tóxicos que se sabe que no son apropiados para su uso como productos agroquímicos. Por ejemplo, los polvos pueden estar sustancialmente libres de iones de metales de transición de alto estado de oxidación (por ejemplo, iones de cromo (VI)), compuestos cíclicos halogenados (por ejemplo, dibenzofuranos policlorados y dibenzodioxinas), esteroides y hormonas.

Como se describe con más detalle en los ejemplos siguientes, la invención usa soluciones ácidas en combinación con las cenizas. El procedimiento genera calor, que ayuda en el curado de los gránulos. Los ácidos usados en los métodos de la invención por lo general son ácidos de alta concentración y se pueden agregar en forma sustancialmente pura. Por lo general, los ácidos tienen una concentración del 60 % o más, preferiblemente del 70 % o más, más preferiblemente del 80 % o más, incluso más preferiblemente del 90 % o más. En una realización, los ácidos se agreguen en forma pura (esto es, sin diluir). Las concentraciones anteriores se expresan como concentraciones en peso, por consiguiente 600 g de ácido sulfúrico en 400 g de agua es una solución al 60 %. Los ácidos se agregan de forma apropiada al polvo, al polvo humedecido o mojado o a una mezcla de polvo/agua si se usa más agua en una etapa inicial.

El ácido usado es adecuadamente ácido fosfórico, ácido sulfúrico o una mezcla de ácidos fosfórico y sulfúrico. Aunque se prefiere el ácido sulfúrico debido a su menor coste, el ácido fosfórico se puede usar en cenizas con un contenido de fosfato más bajo (por ejemplo, ceniza de cama para aves de corral) para aumentar el contenido de fosfato del producto granulado. De acuerdo con lo anterior, en una realización preferida, el ácido es o comprende ácido sulfúrico. En otra realización preferida, el ácido es una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico. El ácido puede ser una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico en el que la mezcla comprende del 1 % al 60 % p/p de ácido fosfórico, por ejemplo del 5 % al 50 % p/p de ácido fosfórico, preferiblemente del 10 % al 40 % de ácido fosfórico, siendo la cantidad de ácido restante, ácido sulfúrico. El ácido es por lo general una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico donde la mezcla comprende al menos 3 veces, preferiblemente al menos 4 veces, incluso más preferiblemente al menos 5 veces más ácido sulfúrico que ácido fosfórico.

La proporción de componentes contribuye al valor nutritivo en un producto fertilizante final y afecta las condiciones del procedimiento, por ejemplo, temperatura generada (que ayuda al curado de los gránulos).

La cantidad de agua requerida dependerá del contenido de humedad de la ceniza usada en el procedimiento. Por lo general, el método comprende poner en contacto la ceniza con agua en una relación en peso de ceniza: agua de 1: 1 a 7: 1. Preferiblemente, el método comprende poner en contacto la ceniza con agua en una relación en peso de ceniza: agua de 2:1 a 5: 1.

Los métodos comprenden de manera apropiada combinar la ceniza o la mezcla de ceniza/agua con el ácido en una relación en peso desde ceniza: ácido 1:1 a 15:1, más preferiblemente combinar la ceniza con el ácido en una relación en peso desde ceniza:ácido 2:1 a 12:1. Cuando la ceniza es ceniza de harina de carne y huesos, el método por lo general comprende combinar la ceniza de harina de carne y huesos con el ácido en una relación en peso de 2:1 a 4:1. Cuando la ceniza es ceniza de cama para aves de corral, el método por lo general comprende combinar la ceniza de cama para aves de corral con el ácido en una relación en peso de 7:1 a 12:1. Cuando la ceniza se trata con agua antes de ser tratada con ácido, en las relaciones anteriores, el peso de la ceniza es el peso de la ceniza en la mezcla de ceniza y agua y no el peso total de la ceniza y el agua en la mezcla.

La granulación del producto se realiza con equipo estándar. Preferiblemente, al llevar a cabo los métodos, la combinación húmeda de polvo más ácido (más otros componentes opcionales y preferidos) se granula en una etapa. Durante la granulación, el producto de curado se puede humedecer, por ejemplo, usando una neblina de agua. De este modo, preferiblemente no hay producto intermedio curado y seco que se granula por separado y posteriormente.

El procedimiento se lleva a cabo por lo general en un solo aparato que tanto mezcla como luego granula como un procedimiento continuo. Las propiedades de los gránulos se pueden variar ajustando la velocidad y la dirección del recipiente y el rotor. Un ejemplo de un aparato para usar en la realización del método de la invención es un granulador mezclador de alta intensidad.

La invención proporciona una manera conveniente y eficaz de convertir polvos que contienen fósforo/fosfato capaces de ser procesados, especialmente en fertilizantes, dando un producto con alta disponibilidad de fosfato. El producto

final se puede usar directamente como fertilizante, aunque opcionalmente con otros nutrientes agregados. Se prefiere llevar a cabo el método con cenizas en polvo que sean relativamente no tóxicas, de modo que no se necesiten etapas especiales de desintoxicación; esto agregaría complicaciones y costes. Los métodos evitan preferiblemente residuos orgánicos tales como lechadas agrícolas por las mismas razones.

- 5 Un método particular de la invención para procesar cenizas que comprenden o consisten en MBMA, PLA, ISSA o mezclas de los mismos, comprende
 - (a) mezclar las cenizas con agua en una relación en peso de 7-1 partes de cenizas: 1 parte de agua;
 - (b) poner en contacto la ceniza y el agua con ácido sulfúrico o fosfórico o una mezcla de los mismos en una relación en peso de 12-2 partes de ceniza: 1 parte de ácido; y
- 10 (c) mezclar y granular la combinación de (b) para formar gránulos,

en el que la combinación de (b) tiene un pH de hasta 7, preferiblemente pH de 3 a 6, y en el que la reacción entre el ácido y el óxido, carbonato y/o hidróxido de metal alcalinotérreo produce gránulos de autocurado y genera calor que seca al menos parcialmente los gránulos.
- 15 en el que las etapas de mezcla y granulación de (b) y (c) se llevan a cabo en un solo aparato que mezcla y granula en un solo procedimiento.

Otro método particular de la invención para procesar cenizas que comprenden o consisten en MBMA, PLA, ISSA o mezclas de las mismas, comprende

 - (a) mezclar la ceniza con agua en una relación en peso de 7-1 partes de ceniza: 1 parte de agua;
 - (b) poner en contacto la ceniza y, si está presente, el agua con ácido sulfúrico o fosfórico o una mezcla de los mismos en una relación en peso de 12-2 partes de ceniza: 1 parte de ácido; y
- 20 (c) aumentar el contenido de óxido, carbonato y/o hidróxido de metal alcalinotérreo del polvo agregando uno o más óxidos, carbonatos, hidróxidos de metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos; y
- (d) mezclar y granular la combinación de (b) para formar gránulos,

en el que la combinación de (c) tiene un pH de hasta 7, preferiblemente pH de 3 a 6, y en el que la reacción entre el ácido y el óxido, carbonato y/o hidróxido del metal alcalinotérreo produce gránulos de autocurado y genera calor que seca al menos parcialmente los gránulos.
- 25 en el que las etapas de mezcla y granulación de (b), (c) y (d) se llevan a cabo en un solo aparato que mezcla y granula en un solo procedimiento.
- 30 La invención también proporciona un método de preparación de un fertilizante, que comprende un método de la invención como se describe. La preparación de un fertilizante puede comprender complementar el polvo con un nutriente deseado en el fertilizante. Puede comprender complementar la solución ácida con un nutriente deseado en el fertilizante, por ejemplo, disolviendo el nutriente en el ácido.
- La invención se ilustra ahora con ejemplos específicos.
- Ejemplos
- 35 Ejemplo 1A - Ceniza de harina de carne y huesos

A 325 g de ceniza de harina de carne y huesos (MBMA) se le agregaron 95 g de agua y luego la masa se mezcló vigorosamente hasta obtener una pasta homogénea. A esta pasta se le agregó luego una mezcla de 50 g de ácido sulfúrico al 98 % y 60 g de ácido fosfórico al 65 %, agitando la mezcla continuamente hasta que resultó una pasta húmeda. Esta pasta se granuló luego para producir gránulos duros de autocurado.
- 40 La liberación de fosfato se determinó mediante el método del azul de molibdeno descrito en W.I.M. Holman, "A New Technique for the Determination of Phosphorus by the Molybdenum Blue Method", J. Biochem (1943), 37 pp. 256-259. Los niveles relativos de fósforo se pueden determinar mediante colorimetría.
- El pH de los gránulos también se midió en una solución/suspensión al 10 % en agua.
- 45 La tabla 1 muestra los niveles de absorción a una longitud de onda de 625 nm (indicativo de los niveles de fosfato) y el pH del polvo de MBMA no granulado y los gránulos de MBMA preparados por los métodos de la invención, en comparación con una muestra de control.

Tabla 1

Muestra	Absorción a una longitud de onda de 625nm	pH (medido en una solución/suspensión al 10 %)
Blanco (Control)	0.159	
Polvo de MBMA	0.327	11
Gránulos de MBMA	1.788	6

Ejemplo 1B - Ceniza de harina de carne y huesos

- 5 A 294 g de ceniza de harina de carne y huesos (MBMA) se le agregó una mezcla de 45 g de ácido fosfórico al 65 % y 56 g de ácido sulfúrico al 98 % mezclando vigorosamente. Esto dio como resultado un polvo húmedo y caliente al que se agregaron 102 g de agua. A continuación, se redujo inmediatamente la severidad de la mezcla para facilitar la granulación, produciendo gránulos duros de autocurado. Se encontró que los gránulos tenían un pH de 5.8 cuando se midieron en una solución/suspensión al 10 % en agua.

Ejemplo 2A - Ceniza de cama para aves de corral

- 10 Primero se trataron directamente 400 g de ceniza de cama para aves de corral (PLA) con 50 g de ácido sulfúrico al 98 % y al principio se mezclaron vigorosamente, luego de este primer procedimiento de mezcla, luego se agregaron 100 g de agua y se continuó mezclando vigorosamente hasta que resultó una pasta húmeda, después de lo cual esta pasta se granuló luego usando tecnología de granulación convencional. El gránulo resultante, aunque húmedo y blando, continuó curando y secándose para producir un gránulo duro, a partir del calor restante de la reacción exotérmica anterior.

- 15 La liberación de fosfato se determinó mediante el método del azul de molibdeno descrito en W.I.M. Holman, "A New Technique for the Determination of Phosphorus by the Molybdenum Blue Method", J. Biochem (1943), 37 pp. 256-259. Los niveles relativos de fósforo se pueden determinar mediante colorimetría.

El pH de los gránulos también se midió en una solución o suspensión al 10 % en agua.

- 20 La tabla 2 muestra los niveles de absorción a una longitud de onda de 625 nm (indicativo de los niveles de fosfato) y el pH del polvo de PLA no granulado y los gránulos de PLA preparados mediante los métodos de la invención, en comparación con una muestra de control.

Tabla 2

Muestra	Absorción a una longitud de onda de 625nm	pH (medido en una solución/suspensión al 10 %)
Blanco (Control)	0.159	
Polvo de PLA	0.502	8
Gránulos de PLA	1.093	6.5

Ejemplo 2B - Ceniza de cama para aves de corral

- 25 En primer lugar, se trataron directamente 320 g de ceniza de cama para aves de corral (PLA) con 24 g de ácido sulfúrico al 98 % y 48 g de ácido fosfórico al 65 % mientras se mezclaban vigorosamente. Después de este primer procedimiento de mezcla, se agregaron 8 g de CaO mientras continuaba la mezcla vigorosa. A continuación, se agregaron 88 g de agua y se redujo la intensidad de la mezcla para estimular la granulación para formar gránulos duros de autocurado. Se encontró que el pH de los gránulos tenía un pH de 6 cuando se midió en una solución/suspensión al 10 % en agua.

Ejemplo 3 - Ceniza de harina de carne y huesos (gran escala)

- 35 A un granulador mezclador de alta intensidad se le agregó ceniza de harina de carne y huesos (29.2 kg) y sulfato de potasio (0.6 kg). Se agregó una mezcla de ácido sulfúrico al 98 % (5.6 kg) y ácido fosfórico al 65 % (4.5 kg) a la ceniza y sulfato de potasio. A continuación, la mezcla se mezcló durante 2:06 minutos con una velocidad del rotor de 500 rpm y una velocidad del cuenco de 40 rpm.

A continuación, se agregó agua como una pulverización fina a una velocidad de 4 L por minuto durante un período de 2:18 minutos y luego se puso el mezclador para granular con una velocidad del rotor de -500 rpm y una velocidad del cuenco de 20 rpm. Una velocidad de rotor negativa se refiere a la dirección de rotación (esto es, rotación en la dirección opuesta al cuenco).

- 5 La granulación se detuvo en un tiempo total transcurrido de 6:28 min desde el inicio del procedimiento.

Rendimiento:

Finos con un diámetro < 3 mm: 16.47 kg

Gránulos con un diámetro de 3-5 mm: 14.07 kg

Gránulos con un diámetro > 5 mm: 10.41 kg

- 10 Los gránulos resultantes tenían una clasificación de NPK de 0:21:4. El primer número representa el porcentaje de nitrógeno en el producto; el segundo número el porcentaje de P_2O_5 y el tercero representa el porcentaje de K_2O . Aunque los fertilizantes no contienen P_2O_5 o K_2O , por convención, se usan las cantidades equivalentes de P_2O_5 y K_2O en lugar del porcentaje en peso de fósforo o potasio elemental. Se encontró que los gránulos tenían un pH de 5.4 cuando se midieron en una solución/suspensión al 10 % en agua.

- 15 Ejemplo 4 - Ceniza de cama para aves de corral (gran escala)

A un granulador mezclador de alta intensidad se le agregó ceniza de cama para aves de corral (32 kg). Se agregó a la ceniza una mezcla de ácido sulfúrico al 98 % (4.6 kg) y ácido fosfórico al 65 % (2.4 kg). A continuación, la mezcla se mezcló durante 3 minutos con una velocidad del rotor de 500 rpm y una velocidad del cuenco de 40 rpm. A continuación se agregó cal (0.8 kg) y se continuó mezclando durante 1:18 minutos más.

- 20 A continuación, se puso el mezclador para granular con una velocidad del rotor de -250 rpm y una velocidad del cuenco de 49 rpm y se agregó agua como una pulverización fina a una velocidad de 4 L por minuto durante un período de 1:45 minutos. Una velocidad de rotor negativa se refiere a la dirección de rotación (esto es, rotación en la dirección opuesta al cuenco).

A continuación, se continuó la granulación durante 6:26 minutos más.

- 25 Rendimiento:

Finos con un diámetro de < 3 mm: 16.8 kg

Gránulos con un diámetro de 3-5 mm: 19.25 kg

Gránulos con un diámetro de > 5 mm: 8.67 kg

- 30 Los gránulos resultantes tenían una clasificación de NPK de 0:16:12. El primer número representa el porcentaje de nitrógeno en el producto; el segundo número el porcentaje de P_2O_5 y el tercero representa el porcentaje de K_2O . Aunque los fertilizantes no contienen P_2O_5 o K_2O , por convención, se usan las cantidades equivalentes de P_2O_5 y K_2O en lugar del porcentaje en peso de fósforo o potasio elemental. Se encontró que los gránulos tenían un pH de 5.7 cuando se midieron en una solución/suspensión al 10 % en agua.

- 35 Opcionalmente, se pueden agregar pequeñas cantidades de óxidos, hidróxidos o carbonatos alcalinotérreos, u otros materiales tales como finos de procedimiento de esta reacción como medio de espolvoreo para reducir la adhesión y ayudar en la manipulación de los gránulos "verdes". Sin embargo, la adición de demasiados óxidos, hidróxidos o carbonatos alcalinotérreos reducirá la disponibilidad de fosfato.

De acuerdo con lo anterior, la invención proporciona métodos de preparación de gránulos a partir de cenizas con alta disponibilidad de fosfato cuando se usan como fertilizantes.

- 40

REIVINDICACIONES

1. Un método de procesamiento de un polvo que comprende cenizas, comprendiendo el método ya sea:
 - (i)
 - 5 (a) combinar un polvo que comprende cenizas y uno o más óxidos, carbonatos y/o hidróxidos de metales alcalinotérreos con ácido sulfúrico o fosfórico o una mezcla de los mismos; y
 - (b) mezclar y granular la combinación de (a) para formar gránulos, en el que la combinación de (a) tiene un pH de hasta 7, y en el que la reacción entre el ácido y el óxido, carbonato y/o hidróxido de metal alcalinotérreo produce gránulos de autocurado y genera calor que seca al menos parcialmente los gránulos; o
 - 10 (ii)
 - (a) combinar un polvo que comprende cenizas con ácido sulfúrico o fosfórico o una mezcla de los mismos;
 - (b) aumentar el contenido de óxido, carbonato y/o hidróxido de metal alcalinotérreo del polvo agregando uno o más óxidos, carbonatos, hidróxidos de metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos; y
 - (c) mezclar y granular la combinación de (b) para formar gránulos,
- 15 en el que la combinación de (b) tiene un pH de hasta 7, y en el que la reacción entre el ácido y el óxido, carbonato y/o hidróxido de metal alcalinotérreo produce gránulos de autocurado y genera calor que seca al menos parcialmente los gránulos.
2. Un método según la reivindicación 1, en el que la combinación de (i)(a) o la combinación de (ii)(b) tiene un pH en el intervalo de 3 a 6.
- 20 3. Un método según la reivindicación 1 o 2, en el que una solución al 10 % o solución en peso de los gránulos en agua tiene un pH de hasta 7.
4. Un método según la reivindicación 3, en el que una solución al 10 % en peso de los gránulos en agua tiene un pH en el intervalo de 4 a 6.
- 25 5. Un método según cualquier reivindicación anterior, que comprende, antes de la etapa (i)(a) o (ii)(a), poner en contacto el polvo que comprende cenizas con agua y mezclar.
6. Un método según cualquier reivindicación anterior, que comprende aumentar el contenido de óxido, carbonato y/o hidróxido de metal alcalinotérreo del polvo hasta al menos 5 % p/p del peso del polvo.
7. Un método según cualquier reivindicación anterior, que comprende formar gránulos de diámetro medio de masa (MMD) desde 2 to 10mm.
- 30 8. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que la ceniza en polvo comprende ceniza de harina de carne y huesos, ceniza de lodo de aguas residuales incinerado, ceniza de cama para aves de corral o mezclas de las mismas.
9. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que el 80 % o más en peso del polvo consiste en cenizas.
- 35 10. Un método según cualquier reivindicación anterior, que comprende poner en contacto la ceniza y el agua con una solución del ácido al 60 % en peso o más.
11. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que el método se lleva a cabo en un aparato que puede tanto mezclar como luego granular posteriormente la mezcla en un solo procedimiento.
12. Un método según cualquier reivindicación anterior que comprende combinar la ceniza con agua en una relación en peso desde 1:1 a 7:1 de ceniza:agua.
- 40 13. Un método según cualquier reivindicación anterior, que comprende combinar la ceniza con el ácido en una relación en peso desde 2:1 a 12:1 de ceniza:ácido.
14. Un método de procesamiento de cenizas que comprenda al menos el 85 % en peso de, o consista en, (i) ceniza de harina de carne y huesos, (ii) ceniza de cama para aves de corral, (iii) ceniza de lodo de aguas residuales incinerado o (iv) mezclas de una o más de las mismas, en el que el método comprende ya sea:
- 45 (i)

- (ai) opcionalmente mezclar cenizas que comprenden uno o más óxidos, carbonatos y/o hidróxidos de metales alcalinotérreos con agua en una relación en peso de 7-1 partes de ceniza: 1 parte de agua;
- (a) combinar la ceniza y, si está presente, agua con un 70 % o más de ácido sulfúrico o ácido fosfórico o una mezcla de los mismos en una relación en peso de 12-2 partes de ceniza: 1 parte de ácido; y
- 5 (b) mezclar y granular la combinación de (a) para formar gránulos,
- en el que la combinación de (a) tiene un pH de hasta 6, y en el que la reacción entre el ácido y el óxido, carbonato y/o hidróxido de metal alcalinotérreo produce gránulos de autocurado y genera calor que seca al menos parcialmente los gránulos; o
- (ii)
- 10 (ai) opcionalmente mezclar la ceniza con agua en una relación en peso de 7-1 partes de ceniza: 1 parte de agua;
- (a) combinar la ceniza y, si está presente, agua con un 70 % o más de ácido sulfúrico o ácido fosfórico o una mezcla de los mismos en una relación en peso de 12-2 partes de ceniza: 1 parte de ácido;
- (b) aumentar el contenido de óxido, carbonato y/o hidróxido de metal alcalinotérreo del polvo agregando uno o más óxidos, carbonatos, hidróxidos de metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos; y
- 15 (c) mezclar y granular la combinación de (b) para formar gránulos,
- en el que la combinación de (b) tiene un pH de hasta 6, y en el que la reacción entre el ácido y el óxido, carbonato y/o hidróxido de metal alcalinotérreo produce gránulos de autocurado y genera calor que seca al menos parcialmente los gránulos; y
- 20 en el que las etapas de mezcla y granulación de (i)(b) y (ii)(c) se llevan a cabo en un solo aparato que mezcla y granula en un solo procedimiento.
15. Un método de preparación de un fertilizante, que comprende incorporar gránulos preparados mediante un método según cualquier reivindicación anterior en un fertilizante.