

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 956 671**

51 Int. Cl.:

C01B 25/234 (2006.01)

C05B 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2014** **PCT/EP2014/001360**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2015** **WO15165481**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2014** **E 14727160 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2023** **EP 3137418**

54 Título: **Procedimiento de purificación de ácido fosfórico bruto (por ejemplo, ácido MGA) mediante la adición de cenizas procedentes de plantas de incineración de residuos, comprendiendo la obtención de ácido fosfórico puro, de sulfato de calcio, de hidrogenofosfatos de calcio solubles en agua y de una solución de sales metálicas**

30 Prioridad:

02.05.2014 DE 102014006278

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.12.2023

73 Titular/es:

REMONDIS AQUA GMBH & CO. KG (100.0%)
Brunnenstrasse 138
44536 Lünen, DE

72 Inventor/es:

LEHMKUHL, JOSEF y
LEBEK, MARTIN

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 956 671 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

5 Procedimiento de purificación de ácido fosfórico bruto (por ejemplo, ácido MGA) mediante la adición de cenizas procedentes de plantas de incineración de residuos, comprendiendo la obtención de ácido fosfórico puro, de sulfato de calcio, de hidrogenofosfatos de calcio solubles en agua y de una solución de sales metálicas

La invención se refiere a un procedimiento de purificación de ácido fosfórico bruto (por ejemplo, ácido MGA) tal como se define en la reivindicación 1.

10 Para la fabricación de fertilizantes se requieren fosfatos brutos (roca). Los grandes yacimientos se encuentran principalmente en el norte de África (Marruecos, Argelia, Israel, Jordania). En Europa no existen yacimientos importantes de fosfato natural. Para poder sustituir los fosfatos brutos finitos, es sabido que en los países industrializados europeos se aspira a la recuperación de fósforo o fosfatos a partir de residuos y aguas residuales. Esto también está indicado porque los fosfatos brutos están cada vez más contaminados con metales pesados como

15 cadmio, cobre, arsénico y uranio (en parte radiactivos) y esta contaminación se encuentra en los fertilizantes y en las aguas subterráneas. En el acuerdo de coalición de diciembre de 2013, el Gobierno Federal alemán estipuló: "La protección de las aguas contra las aportaciones de nutrientes y de contaminantes debe reforzarse y proyectarse jurídicamente de forma que se corrijan las evoluciones indeseables. Acabaremos con la aplicación de lodos de depuradora como fertilizante y recuperaremos el fósforo y otros nutrientes"

20 Uno de los principales recursos de fosfatos en Europa son las aguas residuales procedentes de las depuradoras municipales e industriales. En Alemania llegan anualmente más de 50.000 Mg (t) de fósforo a las aguas residuales, la mayor parte de los cuales se precipita en forma de sales metálicas con la ayuda de precipitantes tales como sales de hierro o aluminio y se separan con los lodos de depuradora. En la actualidad, los lodos de depuradora que contienen

25 fosfatos generalmente se incineran y las cenizas originadas durante ello se depositan en vertederos o se "malversan" de otro modo (por ejemplo, en la construcción de carreteras o el relleno de minas), ya que el fósforo que contienen no se recupera, salvo algunas excepciones en plantas experimentales.

30 De forma similar a otros procesos industriales de reciclaje, por ejemplo la recuperación de hierro a partir de chatarra, la recuperación de papel a partir de papel usado, la recuperación de cobre y otros metales a partir de aparatos eléctricos, también es posible la recuperación industrial de fósforo a partir de residuos. Un requisito esencial para ello es que los residuos que contienen fósforo tengan una concentración de fósforo suficientemente alta y una contaminación baja y que correspondan sustancialmente a los fosfatos brutos utilizados actualmente.

35 Los fosfatos se obtienen a partir de fosfato bruto (roca, con un contenido de fosfato de aprox. 30% P₂O₅ y una parte de calcio de aprox. 50% de CaO) por **digestión** con ácido sulfúrico. Las impurezas de los fosfatos brutos también se encuentran en gran parte en el ácido fosfórico bruto obtenido, que también se denomina "ácido verde" o "MGA" ("Merchant Grade Acid" / ácido de grado comercial). Debido a que en Europa, los fertilizantes fosfatados se fabrican a partir de roca importada y ácido fosfórico MGA importado, en los fertilizantes hay unas considerables cargas de

40 metales pesados. La roca y el ácido fosfórico MGA contienen, por ejemplo:

		Roca	Ácido MGA
Arsénico	As	9	5
Cadmio	Cd	26	24
Cromo	Cr	58	120
Cobre	Cu	37	46
Níquel	Ni	55	24
Uranio	U	123	210

(Indicaciones respectivamente en mg/kg de roca o ácido)

45 En la fabricación de fertilizantes, la roca y el ácido fosfórico MGA se mezclan (granulan) entre sí, convirtiendo la apatita de roca insoluble en agua (fosfato tricálcico) en dihidrogenofosfato de calcio soluble en agua. El fertilizante así obtenido también se denomina superfosfato triple):



50 En este proceso, las partes de metales pesados de roca y de ácido fosfórico MGA se suman; además, los metales pesados, en su mayoría inertes, son movilizadas por el ácido en forma de sales solubles en agua. Teóricamente, también se puede utilizar ácido fosfórico **purificado** para este proceso, pero esto encarece considerablemente la producción de fertilizante, ya que la purificación del ácido fosfórico MGA (hasta alcanzar la calidad de alimento o

55 pienso) es muy compleja.

Existen diversos enfoques de solución para purificar el ácido fosfórico:

- La solicitud de patente europea EP 0 023 195 A2 de Boliden AB (SE) se refiere a un procedimiento para eliminar metales pesados, en particular cadmio, del ácido fosfórico. En este proceso, el ácido fosfórico bruto se digiere con ácido sulfúrico en un proceso húmedo y se purifica precipitando los metales pesados en forma de sulfuro.
- La solicitud de patente alemana DE 32 10 575 A1 se refiere a un procedimiento para reducir el contenido de metales pesados, en particular de compuestos de cadmio, en el fosfato bruto, en el que este se somete a un tratamiento ácido. En este proceso, el pH se ajusta entre 0,2 y 3 en presencia de iones Ca y, tras la separación del fosfato bruto tratado, los metales pesados se precipitan en forma de sulfuros introduciendo sulfuro de hidrógeno en el filtrado que contiene los metales pesados.
- Así, la solicitud de patente japonesa JP-S53-75196 de Central Glass Co. Ltd (1978) tiene el objetivo de eliminar los metales pesados de una solución de ácido fosfórico añadiéndole una mezcla de un compuesto de calcio y un sulfuro y separando el precipitado.

En consecuencia, existe la necesidad de procedimientos nuevos, más sencillos y más económicos para la purificación de ácido fosfórico MGA, especialmente en lo que respecta a la eliminación de metales pesados tóxicos y perjudiciales por otros motivos. Tal procedimiento proporcionaría una posibilidad económica para la obtención / fabricación de fosfatos y sus derivados, por ejemplo, fertilizantes fosfatados, ácido fosfórico puro.

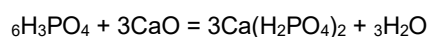
El problema se resuelve de forma muy económica y eficaz mediante el proceso aquí descrito, purificando el ácido fosfórico MGA impuro mediante la adición de cenizas procedentes de plantas de incineración de residuos, tal como se define en la reivindicación 1.

En este proceso, no solo se purifica el ácido fosfórico bruto, sino que al mismo tiempo se aumenta también su concentración de fósforo. Las cenizas de las instalaciones de incineración de residuos contienen, si, por ejemplo, se incineran lodos de depuradora o harinas animales, más de 10 % en peso de fósforo (P) que puede convertirse en H_3PO_4 . Según las relaciones molares (peso molar de fósforo / P = 30,98; peso molar de ácido fosfórico/ H_3PO_4 = 98), a partir de 10 g de fósforo se producen 31,6 g de ácido fosfórico, es decir, a partir de 100 g de cenizas con 10% de P se pueden obtener 31,6 g de H_3PO_4 .

Si la ceniza se disuelve opcionalmente en un ácido fosfórico MGA al 30% en la proporción de 1 parte de ceniza y 3 partes de ácido, la concentración de H_3PO_4 en el eluato aumenta a más de 35% de H_3PO_4 . El efecto purificador del ácido fosfórico MGA se consigue, por un lado, gracias a los componentes silicatados de la ceniza y, por otro, se mejora mediante la adición de lechada de cal (suspensión de hidróxido de calcio) y sulfuros alcalinos y/o alcalinotérreos (sulfuro de Na, sulfuro de Ba), ya que los metales pesados disueltos se precipitan adicionalmente en forma de sulfuros y se coagulan e incorporan a la matriz de la ceniza eluida, de modo que los sulfuros metálicos, que suelen ser coloidales, pueden filtrarse mucho mejor. El filtrado obtenido de este modo, o el eluato del ácido fosfórico, que además de pequeñas cantidades de iones metálicos contiene principalmente calcio en forma disuelta, puede seguir procesándose opcionalmente en **dos pasos**:

1. Fabricación de un granulado de hidrogenofosfato de Ca

Mediante la adición de sólidos que contienen fosfato tricálcico ("roca", cenizas, por ejemplo de harina animal), y/o harina de piedra caliza u óxido de calcio (cal quemada), se obtiene opcionalmente granulado de hidrogenofosfato de calcio ($Ca(H_2PO_4)_2$ (MCP), $CaHPO_4$ (DCP) o mezclas de los mismos), que puede comercializarse, por ejemplo, como fertilizante (superfosfato triple = TSP) o fosfato para piensos (MCP).



Según la estequiometría, se necesitan $6 \times 98 = 588g$ de ácido fosfórico y $3 \times 56g = 168g$ de óxido de calcio (alternativamente $3 \times 100g = 300g$ de piedra caliza / $CaCO_3$).

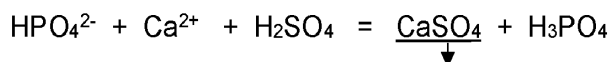
En un grupo de mezcla, preferiblemente en una mezcladora de reja de arado o de paletas, el óxido de calcio se añade como polvo reactivo al ácido fosfórico bruto (concentración de H_3PO_4 30 a 35%). Este proceso es altamente exotérmico y conduce a un granulado húmedo caliente que en un proceso de maduración y enfriamiento conduce a un granulado secado al aire que puede comercializarse preferiblemente como superfosfato triple (TSP). A diferencia de los fertilizantes habituales, que se producen a partir de fosfatos brutos y ácido MGA, el producto está considerablemente menos contaminado con metales pesados:

Superfosfato triple	antiguo	nuevo
% P ₂ O ₅	49,5	48,6
% CaO	23,1	23,8
ppm Cu	39	6
ppm Cr	120	35
ppm Cd	18	<1
ppm U	184	38

Este procedimiento tiene un valor ecológico extraordinario. Hasta ahora, la roca (fosfato de calcio) y el ácido fosfórico se importaban a Europa y a partir de ellos se fabricaban fertilizantes. Según el procedimiento de la invención, ahora pueden utilizarse materias primas cálcicas europeas (calizas, cenizas de harina de carne y huesos), así como materias primas fosfatadas (cenizas de lodos de depuradora, cenizas de harina de carne y huesos). En la figura 1 se muestra una comparación entre el procedimiento convencional basado en roca y el procedimiento basado en cenizas según la invención.

2. Fabricación de ácido fosfórico puro y solución ácida de sales metálicas.

Opcionalmente, el sulfato de calcio (yeso) se precipita primero a partir del eluato de cenizas de ácido fosfórico añadiendo ácido sulfúrico y el ácido fosfórico se obtiene por protólisis.

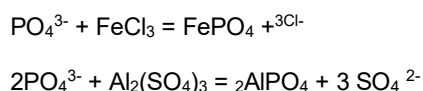


El precipitado de sulfato de calcio (yeso) se filtra de manera conocida. El ácido bruto así obtenido contiene todavía metales disueltos, sobre todo hierro y aluminio, que cristalizan en forma de sales a medida que avanzan el tiempo de reposo y la concentración. Por esta razón, el ácido bruto debe estar libre de iones metálicos interferentes. Son adecuados para este fin, en principio, todos los procesos de separación que puedan "desintegrar" soluciones ácidas de sales metálicas con membranas, por electrodiálisis, ósmosis o con resinas intercambiadoras de iones en soluciones purificadas (pobres en metales) de sales metálicas ácidas y concentradas. El ácido bruto pobre en metales puede concentrarse ahora hasta una concentración superior al 70% de H₃PO₄ mediante evaporación al vacío, por ejemplo, sin que se produzca cristalización.

Según la invención, para la purificación de ácido fosfórico pueden utilizarse preferiblemente resinas de intercambio iónico y las resinas cargadas de iones metálicos pueden regenerarse opcionalmente con ácido clorhídrico, sulfúrico o nítrico. Aunque el ácido nítrico con un valor pKS de -1,3 es menos fuerte que el ácido clorhídrico con un valor pKS de -6, el ácido sulfúrico de -3 (pKS = constante ácida), sorprendentemente se manifiesta un efecto de regeneración suficiente, es decir, los iones metálicos, sustancialmente hierro y aluminio, se redisuelven como nitratos y la resina de intercambio iónico se carga de nuevo con iones H. Según la invención, la solución de nitrato que contiene hierro y aluminio puede utilizarse ahora como agente precipitante de los fosfatos disueltos en las aguas residuales en plantas depuradoras que estén equipadas con una etapa de desnitrificación biológica adecuada. El anión nitrato es convertido en nitrógeno atmosférico por desnitrificantes y sirve de fuente de oxígeno y energía para las bacterias anaerobias.

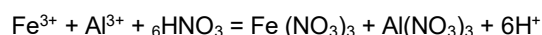
A diferencia del uso de cloruros o sulfatos de hierro o aluminio, que suelen utilizarse como precipitantes de fosfatos en las depuradoras, el uso de nitratos metálicos no provoca ninguna salinización indeseable del agua por residuos ácidos (aniones). Las siguientes ecuaciones de reacción química ilustran el efecto:

a) Precipitación habitual de fosfatos en las plantas depuradoras:

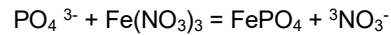


b) Precipitación innovadora de fosfatos:

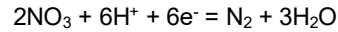
Paso 1: Regeneración de intercambiadores de iones con HNO₃



Paso 2: Precipitación de fosfatos



Paso 3: Desnitrificación en biología



El uso de nitrato de hierro o aluminio en la purificación de aguas residuales no ha sido común hasta ahora (excepto en aplicaciones especiales para el control de olores) porque los nitratos son considerablemente más caros que los cloruros o sulfatos correspondientes. Según la invención, la solución de nitrato puede obtenerse "in situ" como subproducto de una purificación de ácido fosfórico y utilizarse como soluciones diluidas para la precipitación de fosfatos y como proveedor de oxígeno para la purificación biológica de aguas residuales. Si la planta de tratamiento de aguas residuales no está equipada para la desnitrificación, se puede utilizar ácido clorhídrico o sulfúrico para la regeneración de la resina.

En la figura 2 se muestra el proceso completo para la purificación de ácido fosfórico de roca y la generación de sulfato de calcio, hidrogenofosfato de calcio, ácido fosfórico puro y soluciones de sales metálicas ácidas.

Aquí, es llamativo en particular que el procedimiento según la invención tiene una estructura cuasi modular, y permite inicialmente la purificación del "ácido verde" o del MGA a partir de metales pesados por precipitación de sulfuro según la invención.

Descripción de las figuras

La **figura 1** muestra una comparación esquemática del estado de la técnica con el procedimiento según la invención.

La **figura 2** muestra una secuencia de proceso esquemático del procedimiento según la invención.

En el **aspecto A1** reivindicado, la presente invención se refiere por tanto a un procedimiento de purificación de ácido fosfórico bruto, caracterizado porque

a) el ácido fosfórico bruto se hace reaccionar con cenizas, hidróxido de calcio y al menos un sulfuro,

b) la parte de los sólidos insolubles en el ácido fosfórico bruto se separa de modo que se obtenga un filtrado.

Las cenizas se obtienen incinerando lodos de depuradora que contienen fosfatos, residuos biodegradables, residuos orgánicos y/o residuos animales en una planta de incineración de residuos.

Como ya se ha descrito en detalle anteriormente y se ilustra en la figura 2, el filtrado o eluato obtenido según el aspecto A1 (un ácido fosfórico bruto sustancialmente pobre en metales pesados) es adecuado para su posterior procesamiento, o para la recuperación (generación) adicional de las sustancias valiosas contenidas en el mismo.

El filtrado o eluato obtenido tras la separación del silicato de hierro y los sulfuros metálicos (pesados) puede utilizarse ahora, por ejemplo, para la recuperación de hidrogenofosfatos de calcio solubles en agua, por ejemplo, fertilizante = superfosfato triple. Opcionalmente, el filtrado o eluato puede purificarse adicionalmente previamente añadiendo ácido sulfúrico para formar un precipitado de sulfato de calcio. Curiosamente, se ha descubierto que para precipitar fosfato ácido de calcio, además de óxido de calcio y/o carbonato de calcio, también pueden utilizarse sólidos que contengan fosfato tricálcico, como roca o cenizas de residuos animales (harina de carne y huesos) procedentes de plantas incineradoras de residuos.

Por consiguiente, en un segundo **aspecto A2** (no reivindicado), la presente descripción se refiere a un procedimiento para purificar ácido fosfórico bruto, que comprende además la obtención (generación) de ácido fosfórico puro, sales metálicas, hidrogenofosfatos de calcio y sulfato de calcio (CaSO_4), comprendiendo el procedimiento al menos la obtención (generación) de hidrogenofosfatos de calcio, por ejemplo superfosfato triple, caracterizado porque

a) el ácido fosfórico bruto se hace reaccionar con cenizas, hidróxido de calcio y al menos un sulfuro,

b) se separa la parte insoluble en ácido de los sólidos,

c) opcionalmente, mediante la adición de ácido sulfúrico al filtrado o eluato se ajusta un valor de pH <1, y se obtiene y separa el precipitado de sulfato de calcio,

d) opcionalmente, el filtrado o eluato se reconduce, al menos parcialmente, para su uso en el paso a),

e) mediante la adición de sólidos que contengan fosfato tricálcico, y/o mediante la adición de óxido de calcio y/o carbonato de calcio al filtrado o eluato del paso b) o c), se obtiene y separa el precipitado de hidrogenofosfato de calcio,

realizándose preferiblemente los pasos a), b) y e).

En otra forma de realización alternativa del aspecto A2, se realizan preferiblemente los pasos a), b), c) y e).

En otra forma de realización alternativa del aspecto A2, se realizan preferiblemente los pasos a), b), c), d) y e).

En otra realización del aspecto A2, el sólido que contiene fosfato tricálcico es ceniza.

En una forma de realización preferible del aspecto A2, el sólido que contiene fosfato tricálcico es ceniza que contiene fosfato.

En otra forma de realización preferible del aspecto A2, el sólido que contiene fosfato tricálcico es una ceniza que contiene compuestos de calcio, de hierro y de aluminio en forma de sus fosfatos y silicatos.

En una forma de realización particularmente preferible del aspecto A2, el sólido que contiene fosfato tricálcico es ceniza procedente de la incineración de residuos biodegradables, residuos orgánicos, lodos de depuradora y/o residuos animales en una planta de incineración de residuos.

Alternativamente, el filtrado o eluato obtenido tras la separación del silicato de hierro y los sulfuros metálicos (pesados) puede utilizarse ahora para obtener ácido fosfórico puro (opcionalmente, el filtrado o eluato puede purificarse antes mediante la adición de ácido sulfúrico para formar un precipitado de sulfato de calcio).

Por consiguiente, en un tercer **aspecto A3** (no reivindicado), la presente descripción se refiere a un procedimiento de purificación de ácido fosfórico bruto, que comprende además la obtención (generación) de ácido fosfórico puro, solución de sales metálicas, hidrogenofosfato de calcio y sulfato de calcio (CaSO_4), comprendiendo el procedimiento al menos la obtención (generación) de ácido fosfórico puro, caracterizado por que

- a) el ácido fosfórico bruto se hace reaccionar con ceniza, hidróxido de calcio y al menos un sulfuro,
- b) se separa la parte insoluble en ácido de los sólidos,
- c) opcionalmente, se ajusta un pH <1 mediante la adición de ácido sulfúrico al filtrado o eluato, y se obtiene y separa el precipitado de sulfato de calcio,
- d) opcionalmente, el filtrado o el eluato se reconduce, al menos parcialmente, al uso en el paso a),
- e) los iones metálicos disueltos en el filtrado o eluato del paso b) o c) se eliminan mediante resinas de intercambio iónico preferiblemente H o mediante diálisis de difusión y el eluato se concentra, preferiblemente por evaporación al vacío, para obtener ácido fosfórico puro,
- f) opcionalmente, tras el paso e), se regenera la resina de intercambio iónico y se obtiene la solución de sales metálicas,

realizándose preferiblemente los pasos a), b) y e).

En otra forma de realización alternativa del aspecto A3, se realizan preferiblemente los pasos a), b), c) y e).

En otra forma de realización alternativa del aspecto A3, se realizan preferiblemente los pasos a), b), e) y f).

En otra forma de realización alternativa del aspecto A3, se realizan preferiblemente los pasos a), b), c), e) y f).

En otra forma de realización alternativa del aspecto A3, se realizan preferiblemente los pasos a), b), c), d), e) y f).

Evidentemente, también es posible realizar el procedimiento de tal manera que el sulfato de calcio (CaSO_4), el hidrogenofosfato de calcio y/o el ácido fosfórico puro y la solución de sales metálicas puedan producirse en paralelo.

Por consiguiente, en un cuarto **aspecto A4** (no reivindicado), la presente descripción se refiere a un procedimiento de purificación de ácido fosfórico bruto, que comprende además la obtención (generación) de ácido fosfórico puro, solución de sales metálicas, hidrogenofosfato de calcio y sulfato de calcio (CaSO_4), caracterizado porque

- a) ácido fosfórico bruto se hace reaccionar con ceniza, hidróxido de calcio y al menos un sulfuro,
- b) se separa la parte insoluble en ácido de los sólidos,
- c) mediante la adición de ácido sulfúrico al filtrado o eluato se ajusta un pH <1, y se obtiene y separa el precipitado de sulfato de calcio,
- d) opcionalmente, el filtrado o el eluato se reconduce, al menos parcialmente, al uso en el paso a),

e) los iones metálicos disueltos en el filtrado o eluato del paso b) o c) se eliminan mediante resinas de intercambio iónico preferiblemente H o mediante diálisis de difusión, y el eluato se concentra, preferiblemente por evaporación al vacío, para obtener ácido fosfórico puro,

f) tras el paso e) se regenera la resina de intercambio iónico y se obtiene la solución de sales metálicas, y/o

5 g) mediante la adición de sólidos que contengan fosfato tricálcico y/o óxido de calcio y/o carbonato de calcio al filtrado o eluato del paso b) o c), se obtiene y separa el precipitado de hidrogenofosfato de calcio (por ejemplo, superfosfato triple),

realizándose preferiblemente los pasos a), b), c), e), f) y/o g).

10 En otra forma de realización alternativa del aspecto A4, se realizan preferiblemente los pasos a), b), c), d), e), f) y/o g).

En otra forma de realización alternativa del aspecto A4, se realizan preferiblemente los pasos a), b), c), d), e), f) o g).

15 En otra forma de realización alternativa del aspecto A4, se realizan preferiblemente los pasos a), b), c), d), e), f) y g).

Si en una forma de realización de los **aspectos A2 a A4 y en las formas de realización asociadas anteriores**, se realiza el paso d), preferiblemente al menos el 10% del filtrado / eluato se reconduce al uso en el paso a), más preferiblemente al menos el 20%, incluso más preferiblemente del 20% al 80%, y lo más preferiblemente del 40% al 60%, referido a la cantidad total de filtrado obtenido.

20 En una forma de realización de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el ácido fosfórico bruto está contaminado al menos con metales.

25 En una forma de realización preferible de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el ácido fosfórico bruto está contaminado al menos con metales pesados.

En otra forma de realización preferible de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el ácido fosfórico bruto está contaminado con al menos un metal pesado seleccionado del grupo formado por arsénico, cadmio, cromo, cobre, níquel o uranio.

30 En una forma de realización particularmente preferible de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el ácido fosfórico bruto es "ácido verde" o "MGA" (ácido de grado comercial).

35 En otra forma de realización de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el ácido fosfórico bruto, tal como se ha definido anteriormente, se diluye con agua hasta una concentración del 10% al 50% en peso de H_3PO_4 , preferiblemente del 10% al 30% en peso de H_3PO_4 .

40 En una forma de realización particularmente preferible de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, la ceniza se mezcla con ácido fosfórico bruto en un reactor, ascendiendo la parte de ceniza a entre el 10% y el 75% en peso, referido al ácido fosfórico bruto diluido.

45 En una forma de realización particularmente preferible de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, la ceniza se mezcla con ácido fosfórico bruto en un reactor, ascendiendo la cantidad de ceniza a entre el 10% y el 55% en peso, referido al ácido fosfórico bruto diluido.

50 En otra forma de realización de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, la ceniza se mezcla en un reactor con ácido fosfórico bruto, ascendiendo la parte de ceniza a entre el 5% y el 50% en peso, preferiblemente a entre el 20% y el 40% en peso, más preferiblemente a entre el 20% y el 30% en peso, y más preferiblemente al 25% en peso, referido al ácido fosfórico bruto diluido.

55 En otra forma de realización de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el tiempo de reacción de la reacción de ácido fosfórico bruto y cenizas es de 2 a 300 minutos, preferiblemente de 10 a 60 minutos.

En otra forma de realización de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, la temperatura de reacción de la reacción de ácido fosfórico bruto y cenizas es de 20°C a 90°C, preferiblemente de 40° a 60°C.

60 En otra forma de realización de los **aspectos A2 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, la ceniza es una ceniza que contiene fosfato.

En las formas de realización preferibles de los **aspectos A2 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, la ceniza que contiene fosfato se obtiene mediante la incineración de lodos de depuradora, residuos biodegradables, residuos orgánicos y/o residuos animales en una planta de incineración de residuos.

- 5 En una forma de realización particularmente preferible de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, la ceniza es ceniza que contiene compuestos de calcio, hierro y aluminio en forma de sus fosfatos y silicatos.
- 10 En otra forma de realización de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el hidróxido de calcio y al menos un sulfuro se añaden a la suspensión de cenizas y ácido fosfórico bruto después de 1 a 300 minutos, preferiblemente después de 10 a 30 minutos.
- 15 En otra forma de realización de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, se añade al menos un sulfuro a la suspensión de ceniza-ácido fosfórico bruto en una concentración de 0,1 g a 10 g de sulfuro-azufre por 100 g de ceniza.
- 20 En otra forma de realización de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el al menos un sulfuro es un sulfuro metálico.
- 25 En una forma de realización preferible de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el al menos un sulfuro es al menos un sulfuro de metal alcalino seleccionado del grupo formado por sulfuro de litio, sulfuro de sodio y sulfuro de potasio, o mezclas de los mismos.
- 30 En una forma de realización preferible de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el al menos un sulfuro es al menos un sulfuro de metal alcalinotérreo seleccionado del grupo formado por sulfuro de magnesio, sulfuro de calcio y sulfuro de bario.
- 35 En una forma de realización particularmente preferible de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el al menos un sulfuro es sulfuro de sodio.
- En una forma de realización particularmente preferible de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el al menos un sulfuro es sulfuro de bario.
- 40 En una forma de realización particularmente preferible de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el al menos un sulfuro es una mezcla de sulfuro de sodio y sulfuro de bario.
- 45 En otra forma de realización de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el hidróxido de calcio se añade en forma de lechada de cal (lechada de hidróxido de calcio en agua).
- En otra forma de realización de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, la lechada de cal se añade a un pH de 1,5 a 3,0, preferiblemente de 1,5 a 2,0.
- 50 En otra forma de realización de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, en primer lugar, de la suspensión de cenizas y ácido fosfórico bruto se separan los sólidos insolubles mediante tecnologías de filtración (por ejemplo, filtros de banda de vacío, filtros prensa, centrifugadoras).
- 55 En formas de realización preferibles de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, en primer lugar, de la suspensión de ceniza-ácido fosfórico bruto se eliminan los sólidos insolubles con grupos de deshidratación (por ejemplo, filtro de banda de vacío, filtro prensa de cámara, filtro prensa de membrana, filtro prensa de banda, centrifugadora).
- 60 En una forma de realización opcional de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, tras la separación de los sólidos insolubles en ácido, opcionalmente del 20% al 80% del filtrado o eluato del paso b), o del paso c) con respecto a los aspectos A2 a A4, preferiblemente del 40% al 60%, se reutiliza para el enriquecimiento de calcio para la digestión de las cenizas.
- 65 En otra forma de realización de los **aspectos A2 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el precipitado de hidrogenofosfato de calcio se obtiene y separa añadiendo sólidos que contienen fosfato tricálcico, y/o añadiendo óxido de calcio y/o carbonato de calcio al filtrado o eluato del paso b) o c).
- En otra forma de realización de los **aspectos A2 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el precipitado de hidrogenofosfato de calcio se obtiene y deposita en forma de un granulado.

- En otra forma de realización de los **aspectos A2 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el precipitado de hidrogenofosfato de calcio es $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (MCP).
- 5 En otra forma de realización de los **aspectos A2 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el precipitado de hidrogenofosfato de calcio es CaHPO_4 (DCP).
- En otra forma de realización de los **aspectos A2 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el precipitado de hidrogenofosfato de calcio es una mezcla de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (MCP) y CaHPO_4 (DCP).
- 10 En otra forma de realización de los **aspectos A2 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el sólido que contiene fosfato tricálcico es fosfato de roca, la denominada "roca", preferiblemente en forma triturada, preferiblemente en polvo, a granel, como material granular, sémola, etc.
- 15 En otra forma de realización de los **aspectos A2 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el sólido que contiene fosfato tricálcico es ceniza.
- En una forma de realización preferible de los **aspectos A2 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el sólido que contiene fosfato tricálcico es ceniza que contiene fosfato.
- 20 En otra forma de realización preferible de los **aspectos A2 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el sólido que contiene fosfato tricálcico es ceniza procedente de la incineración de residuos biodegradables, lodos de depuradora, residuos orgánicos y/o residuos animales en una planta de incineración de residuos, preferiblemente ceniza procedente de la incineración de residuos animales.
- 25 En una forma de realización particularmente preferible de los **aspectos A2 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el sólido que contiene fosfato tricálcico es una ceniza que contiene compuestos de calcio, hierro y aluminio en forma de sus fosfatos y silicatos.
- 30 En otra forma de realización de los **aspectos A2 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, tras la separación de los sólidos insolubles en ácido, del 20% al 80% del filtrado/eluato del paso b) o c), preferiblemente del 40% al 60%, se mezcla con sólidos que contienen fosfato tricálcico y/o con piedra caliza y/o con cal quemada (óxido de calcio) para producir un precipitado de hidrogenofosfato de calcio, por ejemplo superfosfato triple.
- 35 En otra forma de realización de los **aspectos A2 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el sólido que contiene fosfato tricálcico, preferiblemente cenizas de harina de carne y huesos, se añade en una proporción en peso de 0,5 a 2, preferiblemente de 0,8 a 1,4, más preferiblemente de 1 con respecto a la parte de H_3PO_4 en el ácido fosfórico bruto tal como se ha definido anteriormente.
- 40 En otra forma de realización de los **aspectos A2 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, la piedra caliza o cal quemada se añaden en una relación molar de 0,3 a 1,8, preferiblemente de 0,7 a 1,5, más preferiblemente de 0,8 a 1,2 de CaO a 2,0 de P (fósforo) del ácido fosfórico bruto, como se ha definido anteriormente.
- 45 En una forma de realización preferible de los **aspectos A2 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, como sólidos que contienen fosfato tricálcico se añade ceniza de harina de carne y huesos en una proporción en peso de 0,5 a 2, preferiblemente de 0,8 a 1,4, de forma particularmente preferible de 1 con respecto a la proporción de H_3PO_4 en el ácido fosfórico bruto como se ha definido anteriormente, y la piedra caliza o la cal quemada se añade en una relación molar de 0,3 a 1,8, preferiblemente de 0,7 a 1,5, de forma particularmente preferible de 0,8 a 1,2 de CaO por 2,0 de P (fósforo) del ácido fosfórico bruto tal como se ha definido anteriormente.
- 50 En una forma de realización particularmente preferible de los **aspectos A2 y A4, así como en las realizaciones asociadas anteriores**, se añaden cenizas de harina animal en una proporción de peso de 1 con respecto a la proporción de H_3PO_4 en el ácido fosfórico bruto tal como se ha definido anteriormente, y se añade piedra caliza o cal quemada en una proporción molar de 0,8 a 1,2 de CaO por 2,0 de P (fósforo) al ácido fosfórico bruto tal como se ha definido anteriormente.
- 55 En otra forma de realización de los **aspectos A2 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, los sólidos que contienen fosfato tricálcico, o la piedra caliza, o la cal quemada, se mezclan en una mezcladora de reja de arado o en una mezcladora de paletas.
- 60 En otra forma de realización de los **aspectos A2 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, mediante la adición de ácido sulfúrico se obtiene y se separa el precipitado de sulfato de calcio (yeso).
- 65 En otra forma de realización de los **aspectos A2 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el ácido sulfúrico se añade en una relación molar correspondiente a la concentración de calcio disuelto de 0,5 de Ca a 1,5 de SO_4 (sulfato), preferiblemente 1,0 de Ca a 1,0 de SO_4 (sulfato).

- En otra forma de realización de los **aspectos A2 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, la precipitación del precipitado de sulfato de calcio (yeso) se lleva a cabo en un reactor, preferiblemente en un reactor agitador.
- 5 En otra forma de realización de los **aspectos A2 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el tiempo de permanencia en el reactor agitado es de 5 a 60 minutos, preferiblemente de 10 a 30 minutos.
- 10 En otra forma de realización de los **aspectos A2 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, la temperatura de reacción en el reactor agitado es de 20° a 90°C, preferiblemente de 60° a 90°C.
- En otra forma de realización de los **aspectos A2 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el precipitado de sulfato de calcio (yeso) se separa mediante tecnologías de filtración (por ejemplo, filtros de banda de vacío, filtros prensa, centrifugadoras).
- 15 En otra forma de realización de los **aspectos A2 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el precipitado de sulfato de calcio (yeso) se separa mediante procedimientos de filtración mecánica y/o de deshidratación.
- 20 En formas de realización preferibles de los **aspectos A2 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el precipitado de sulfato de calcio (yeso) se separa con grupos de deshidratación, por ejemplo, con un filtro de banda de vacío, un filtro prensa de cámara, un filtro prensa de membrana, un filtro prensa de banda o una centrifugadora.
- 25 En formas de realización preferibles de los **aspectos A2 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el precipitado de sulfato de calcio (yeso) se separa con un filtro de banda al vacío.
- En otra forma de realización de los **aspectos A3 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el filtrado/eluato del paso b) o c) se libera de iones metálicos, preferiblemente iones de aluminio, hierro y magnesio, mediante intercambiadores de iones H o por diálisis u ósmosis.
- 30 En una forma de realización preferible de los **aspectos A3 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el filtrado o eluato del paso b) se libera de iones metálicos, preferiblemente iones de aluminio, hierro y magnesio, mediante intercambiadores de iones H.
- 35 En una forma de realización particularmente preferible de los **aspectos A3 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el filtrado o eluato del paso c) se libera de iones metálicos, preferiblemente iones de aluminio, hierro y magnesio, mediante intercambiadores de iones H.
- 40 En una forma de realización preferible de los **aspectos A3 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el eluato (ácido diluido) obtenido del intercambiador de iones se concentra por evaporación a un contenido de ácido del 40% al 80% en peso de H_3PO_4 , preferiblemente del 50 al 70 % en peso de H_3PO_4 (RePacid).
- 45 En una forma de realización preferible de los **aspectos A3 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, la resina de intercambio iónico H se regenera con ácidos minerales diluidos originando una solución diluida de sal metálica.
- En una forma de realización preferible de los **aspectos A3 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, como ácido mineral se usa ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico diluidos.
- 50 En una forma de realización preferible de los **aspectos A3 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, la solución de sales metálicas diluida se separa en un concentrado de sal metálica ácida y un ácido mineral libre de metal mediante diálisis de difusión.
- 55 En una forma de realización particularmente preferible de los **aspectos A3 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el concentrado de sal metálica ácida comprende al menos un nitrato metálico.
- En otra realización particularmente preferible de los **aspectos A3 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el concentrado de sal metálica ácida comprende al menos un nitrato metálico seleccionado del grupo formado por nitrato de aluminio y nitrato de hierro.
- 60 En otra realización particularmente preferible de los **aspectos A3 y A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, el concentrado de sal metálica ácida comprende al menos nitrato de aluminio y nitrato de hierro.
- 65 En otra realización particularmente preferible de los **aspectos A3 y A4, así como en las realizaciones asociadas**

anteriores, el concentrado ácido de sales metálicas, tal como se ha definido anteriormente, se usa para la precipitación de fosfatos disueltos en un líquido como fosfatos metálicos.

En otra realización particularmente preferible de **los aspectos A3 y A4, así como en las realizaciones asociadas anteriores**, el concentrado ácido de sales metálicas, tal como se ha definido anteriormente, se usa para la precipitación de fosfatos disueltos en las aguas residuales como fosfatos metálicos.

En otra realización particularmente preferible de los **aspectos A3 y A4, así como en las realizaciones asociadas anteriores**, la precipitación de los fosfatos disueltos en las aguas residuales con el concentrado de sales metálicas ácidas, tal como se ha definido anteriormente, se lleva a cabo dentro de una etapa de desnitrificación biológica de una planta depuradora.

El término **"roca"** en el sentido de la invención se refiere a cualquier sustancia mineral, un "fosfato bruto", que contenga apatita.

El término **"ácido fosfórico bruto"** en el sentido de la invención se refiere a cualquier líquido que contenga H_3PO_4 en una concentración de al menos 10%, preferiblemente de al menos 25%, y que contenga además impurezas, preferiblemente impurezas con metales. En particular, el término "ácido fosfórico bruto" en el sentido de la invención se refiere al "ácido de grado comercial" o MGA, al denominado "ácido verde" y a otros productos obtenidos mediante el tratamiento de la roca, tal como se ha definido anteriormente, con ácido sulfúrico.

El término **"precipitado"** en el sentido de la invención se refiere a la precipitación de una sustancia disuelta como sólido a partir de una solución, habitualmente provocada por adiciones de sustancias adecuadas (precipitantes). En particular, el término incluye cualquier precipitación total o parcialmente insoluble en forma de copos, o material cristalino, en cualquier forma microcristalina, cristalina o amorfa. El término "precipitado" incluye expresamente cualquier transformación posterior, modificación, refinado, etc., de los precipitados obtenidos en el procedimiento según la invención formando polvo, polvos, material a granel, materiales granulares, sémolas, etc.

El término **"hidrogenofosfatos de calcio"** en el sentido de la invención incluye el mono-hidrogenofosfato de calcio ($Ca(H_2PO_4)_2$) y el di-hidrogenofosfato de calcio ($CaHPO_4$) que son ambos más solubles en agua que el fosfato tricálcico ($Ca_3(PO_4)_2$) y, por tanto, se aplican como fertilizantes y piensos (fosfato para piensos). En forma de fertilizante, también se denominan superfosfato triple (TSP).

El término **"ceniza"** en el sentido de la invención se refiere a cualquier residuo sólido procedente de la incineración de materia orgánica, por ejemplo, lodos de depuradora, residuos biodegradables, residuos orgánicos y/o residuos animales, residuos de matadero, por ejemplo, harina de carne y huesos. La ceniza se compone principalmente de óxidos y silicatos de diversos metales, por ejemplo, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , MnO , P_2O_5 , P_4O_{10} , K_2O , SiO_2 , Na_2SiO_3 , $CaSiO_3$, etc.

El término **"ceniza que contiene fosfato"** en el sentido de la invención se refiere a cenizas tal como se definen aquí, que contienen al menos un fosfato, tal como se define aquí.

El término **"fosfatos"** tal como se utiliza en la invención se refiere, en primer lugar, a P_2O_5 y a P_4O_{10} . Además, el término "fosfatos" se refiere a las sales y los ésteres del ácido ortofosfórico (H_3PO_4), e incluye explícitamente también los condensados (polímeros) del ácido ortofosfórico y sus ésteres. En particular, el término "fosfatos" se refiere a sales metálicas del ácido fosfórico con la fórmula general $X(Y)_m(PO_4)_n$, donde X, y opcionalmente Y, es un metal seleccionado del grupo formado por aluminio, berilio, bismuto, plomo, cadmio, cromo, hierro, galio, indio, potasio, cobalto, cobre, magnesio, manganeso, molibdeno, sodio, níquel, osmio, paladio, rodio, rutenio, estroncio, titanio, vanadio, wolframio, zinc, estaño.

El término **"plantas de incineración de residuos"** en el sentido de la invención se refiere a todas las plantas, equipos y similares adecuados para incinerar las fracciones combustibles atmosféricas de cualquier tipo de residuo.

El término **"lodo de depuradora"** en el sentido de la invención se refiere a cualquier suspensión de partículas finamente distribuidas de una sustancia sólida en un líquido, preferiblemente un líquido, procedente de una planta de tratamiento de aguas residuales (depuradora).

En una forma de realización preferible, el líquido en el que están suspendidas las partículas es agua residual tal como se definen aquí.

El término **"agua residual"** en el sentido de la invención se refiere a todos los líquidos de naturaleza acuosa, y/o de naturaleza orgánica, o mezclas de los mismos, que no son de calidad de agua potable en el sentido de la Ordenanza alemana sobre agua potable (TrinkwV) y/o de las normas nacionales y/o internacionales sobre agua potable (por ejemplo, DIN 2000 en Alemania). El término aguas residuales sigue incluyendo todas las aguas residuales de conformidad con el artículo 54 párr. 1 de la Ley Federal de Aguas (WHG).

En una forma de realización preferible, el agua residual en el sentido de la invención es agua que ha sido contaminada por el uso o que ha sido alterada en sus propiedades o composición. Además, el término "agua residual" en el sentido de la invención incluye el agua cuyas propiedades han sido alteradas por el uso doméstico, industrial, agrícola o de otro tipo y el agua que escurre junto con ella en tiempo seco (agua sucia), así como el agua recogida de las precipitaciones que escurren de la zona de superficies edificadas o pavimentadas (agua de lluvia).

También se consideran aguas residuales los líquidos que se filtran y recogen de las instalaciones de tratamiento, almacenamiento y depósito de residuos. Las aguas sucias son las aguas residuales domésticas procedentes de inodoros (aguas fecales o negras), instalaciones sanitarias, cocinas y lavadoras (aguas de lavado o grises), así como las aguas residuales de explotaciones que vierten al alcantarillado público (aguas residuales comerciales o industriales). El agua calentada de instalaciones de refrigeración también se considera agua residual. Las aguas residuales producidas por las distintas técnicas de depuración y tratamiento de las plantas potabilizadoras son aguas residuales en el sentido de la invención.

En una forma de realización particularmente preferible, los lodos de depuradora están presentes como lodos primarios, lodos brutos, lodos excedentes, lodos de depuradora tratados y/o estabilizados (aerobios/anaerobios).

El término "**residuos orgánicos**" en el sentido de la invención se refiere a todos los residuos orgánicos de origen animal o vegetal que se acumulan en un hogar o explotación y que pueden ser degradados por microorganismos, organismos que viven en el suelo o enzimas. Se trata, por ejemplo, de restos de comida y recortes de césped. Los residuos orgánicos suelen recogerse por separado a través del llamado contenedor de residuos orgánicos y tratarse por separado mediante compostaje y fermentación. El compost y el digestato resultantes frecuentemente se devuelven al medio ambiente, entre otras cosas en la horticultura y agricultura. En este contexto, el término residuos orgánicos incluye los residuos según la definición de la Directiva Marco de Residuos de la UE, los residuos de jardines y parques, así como los residuos alimentarios y de cocina (de hogares, restaurantes, catering, venta al por menor y transformación en el sector alimentario).

El término "**residuos biodegradables**" en el sentido de la invención incluye además de los residuos orgánicos tal como se definen aquí, todos los residuos orgánicos de origen animal o vegetal procedentes de la agricultura y la silvicultura que puedan ser degradados por microorganismos, organismos que habitan en el suelo o enzimas. En particular, este término incluye todos los residuos orgánicos de origen animal o vegetal procedentes de la agricultura y la silvicultura que contengan además al menos una de las siguientes sustancias biodegradables seleccionadas de la lista compuesta por madera, papel y cartón.

El término "**residuos animales**" en el sentido de la invención incluye los cadáveres de animales grandes o domésticos fallecidos o nacidos muertos, o partes de ellos, así como los residuos de matadero, los alimentos de origen animal estropeados y los subproductos animales como la leche, los huevos, los dulces, pero también el contenido intestinal y los purines, así como todos los demás productos.

En particular, el término "residuos animales" en el sentido de la invención incluye carne y subproductos animales de animales domésticos, animales salvajes o animales de granja que fueron sacrificados o murieron por razones de enfermedad, en particular cadáveres de animales contaminados con EET, así como animales contaminados con productos químicos o sustancias prohibidas y animales de laboratorio. Además, se incluyen la carne y los subproductos con riesgo de otras enfermedades no transmisibles.

El término "residuos animales" en el sentido de la invención incluye además animales sacrificados, es decir, no matados en matadero, subproductos animales (por ejemplo, leche) y cualquier producto animal que contenga residuos de medicamentos. También se incluyen explícitamente todos los residuos y subproductos de mataderos, residuos de cocina y alimenticios, alimentos de origen animal que ya no son aptos para el consumo humano, leche cruda, pescado fresco o subproductos de pescado fresco. En particular, incluye:

- Residuos de cocina y alimenticios de cualquier tipo,
- Peces u otros animales marinos, así como residuos de pescado de cualquier tipo,
- Antiguos alimentos de origen animal que ya no están destinados al consumo humano debido a otras consecuencias que no son perjudiciales para la salud, por ejemplo, defectos de envasado,
- Partes de canales de animales,
- Leche cruda,
- Cáscaras, subproductos de incubación y subproductos de huevos rotos,
- Pelo, pieles, cuernos, etc,
- Residuos animales de la industria alimentaria,
- Pielles, pezuñas y cuernos, cerdas de cerdo y plumas de animales,
- carne superpuesta,
- carne de calidad inferior,

- Carne de animales sometidos a un estrés considerable,
- Sangre de animales (no rumiantes) matados en un matadero tras un examen,
- Partes de canales de animales y subproductos resultantes de la elaboración de productos destinados al consumo humano, huesos y chicharrones desgrasados y harina de carne y huesos.

5 En formas de realización preferibles de los **aspectos A1 a A4, así como en las formas de realización asociadas anteriores**, la incineración de lodos de depuradora, residuos biodegradables, residuos orgánicos y/o residuos animales en una planta de incineración de residuos se lleva a cabo a entre 600° y 1.200°C, preferiblemente a entre 800° y 900°C.

10 EJEMPLOS

Todo el proceso se describe mediante el siguiente procedimiento experimental: Por un lado, el material de partida es un ácido fosfórico bruto (ácido MGA) al 70% aproximadamente, procedente del norte de África con las siguientes impurezas relevantes de metales pesados:

15

Arsénico	As	5
Cadmio	Cd	24
Cromo	Cr	120
Cobre	Cu	46
Níquel	Ni	24
Uranio	U	210

(indicaciones en mg/kg de ácido respectivamente)

Por otro lado, el material de partida es una ceniza procedente de una planta de co-incineración en la que se han incinerado lodos de depuradora con residuos animales. Los principales componentes se analizaron del siguiente modo:

% en peso de P_{2O_5}	27,0 (corresponde a 11,7% de P o 37% de H_3PO_4)
% en peso de CaO	19,6
% en peso de Fe_2O_3	16,3
% en peso de Al_2O_3	5,9
% en peso de SiO_2	25,5

20

100 g de ceniza se tratan con 300 g de H_3PO_4 diluido en un vaso de precipitados. El ácido diluido se compone de 60 % en peso de agua y 40 % en peso de ácido MAG del norte de África. La suspensión se agita a 45°C durante 20 minutos. A continuación, se añaden 8 g de lechada de cal (suspensión de CaO al 20%) y 10 g de solución de sulfuro de bario (solución de BaS al 20%) y, tras otros 10 minutos de reacción, se filtra la suspensión a través de un filtro de vacío (con filtro) y se lava con 75 g de agua.

25

Se pesó un total de 350 g de filtrado o eluato y se analizó como sigue:

H_3PO_4	33,7 % en peso
CaO	3,6 "
Fe_2O_3	0,6 "
Al_2O_3	0,8 "

30

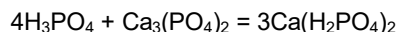
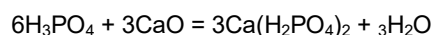
Arsénico	As	<1 g/kg
Cadmio	Cd	<1 "
Cromo	Cr	19 "
Cobre	Cu	<1 "
Níquel	Ni	5 "
Uranio	U	40 "

El eluato "RePacid" así obtenido es aproximadamente la mitad de concentrado que el ácido MGA utilizado. En 350 g de eluato hay 84 g de H_3PO_4 del ácido MGA y 34 g de la ceniza, un total de 118 g de H_3PO_4 = 33,7 % en peso. Sin la parte de fosfato de las cenizas, la concentración de H_3PO_4 sería solo de 24 % en peso. Las concentraciones de metales pesados analizadas son en parte significativamente inferiores a las que corresponderían a un ácido MGA al 35%, como muestra la siguiente comparación:

		MGA/70%	MGA/35%	Eluato/33,7%
Arsénico	As	5	2,5	<1
Cadmio	Cd	24	12	<1
Cromo	Cr	120	60	19
Cobre	Cu	46	23	<1
Níquel	Ni	24	12	5
Uranio	U	210	105	40

(indicaciones en mg/kg de ácido respectivamente)

El eluato así obtenido se transformó, **según la alternativa 1** de la invención, mediante la adición de cal viva (CaO) y fosfato tricálcico (procedente de cenizas de harina animal) de acuerdo con las reacciones conocidas, en hidrogenofosfato de calcio que se encuentra en los fertilizantes como superfosfato triple:



Según la estequiometría, para

6 x 98 = **588 g** de ácido fosfórico se necesitan 3 x 56 g = **168 g** de óxido de calcio
o para 4 x 98 = **392 g** de ácido fosfórico se necesitan **310 g** de fosfato tricálcico.

En el ejemplo, para 350 g de eluato con 118 g de H_3PO_4 se necesitan 33,7 g de CaO o 93,3 g de $Ca_3(PO_4)_2$. Para el experimento, se hizo reaccionar la siguiente mezcla en un mezclador:

350 g de eluato RePacid más

55 g de harina de carne y huesos
25g CaO

Como resultado de la reacción exotérmica (apagado de la cal viva y calor de neutralización) se formó un granulado caliente, que se secó al aire y después se analizó de la siguiente manera:

Granulado RePacid

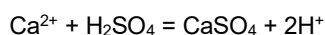
P_2O_5 48,6 % en peso
CaO 23,8 "

Arsénico	As	<1 g/kg
Cadmio	Cd	<1 "
Cromo	Cr	35 "
Cobre	Cu	6 "
Níquel	Ni	10 "
Uranio	U	38 "

Debido a la baja carga de metales pesados, el hidrogenofosfato de calcio así obtenido es ideal como superfosfato triple / fertilizante.

Según la **alternativa 2**, el eluato de RePacid se liberó del calcio disuelto añadiendo ácido sulfúrico y después se purificó con resinas de intercambio iónico, de modo que el ácido bruto purificado pudo utilizarse en parte como ácido de digestión y en parte se concentró hasta aproximadamente un 70% de H_3PO_4 mediante evaporación al vacío.

- 5 500 g de eluato de la 1ª etapa con un contenido de 3,6% de CaO (= 18 g de CaO) se mezclan en un recipiente de agitación con la cantidad estequiométricamente necesaria de ácido sulfúrico. La cantidad de ácido sulfúrico se calcula a partir de la ecuación:



- 10 Para 40g de Ca o 56g de CaO, se necesitan 98g de H_2SO_4 . Para 18 g de CaO en 500 g de eluato se necesitan 31,5 g de H_2SO_4 . Para el ejemplo, se añadieron 63 g de ácido sulfúrico al 50% y el precipitado de sulfato de calcio resultante (yeso) se filtró y deshidrató tras un tiempo de reacción de 30 minutos a través de un filtro de vacío. Se obtuvieron 500 g de filtrado (ácido RePacid crudo) y 70 g de torta de filtración de yeso. A continuación, el ácido bruto se hizo pasar gota a gota por un intercambiador de iones H ácido (perlas de resina de poliestireno), mediante el cual una gran parte
- 15 de los iones metálicos disueltos en ácido fosfórico, especialmente los iones de hierro y aluminio, se intercambiaron por iones H. El ácido bruto y puro de RePacid se analizó del siguiente modo:

	H_3PO_4	Ca g/kg	Mg g/kg	Al g/kg	Fe g/kg
Eluato (antes de la adición de H_2SO_4)	33,7%	36,2	3,2	4,0	4,4
Ácido bruto (después de H_2SO_4)	30,9%	1,1	2,8	3,8	4,0
Ácido puro (tras intercambio de H)	31,2%	<0,1	0,2	0,7	0,9

- 20 El ácido puro así obtenido se utilizó en parte como ácido de digestión para disolver cenizas por una parte, y por otra parte se concentró en un evaporador al vacío a 70°C hasta una concentración del 70% de H_3PO_4 y puede comercializarse como ácido MGA purificado RePacid. Según el estado general de la técnica, las perlas de resina cargadas con iones metálicos se regeneraban por una parte con ácido clorhídrico diluido, alternativamente con ácido nítrico diluido, con lo que los ácidos se enriquecían con iones metálicos en el intercambio de iones H (intercambiador de iones). Siempre que el proceso completo aquí descrito tenga lugar como paso adicional para la recuperación de
- 25 fósforo a partir de cenizas de lodos de depuradora en una planta de incineración de lodos de depuradora, el ácido regenerador cargado de metales puede utilizarse como precipitante para los fosfatos disueltos en las aguas residuales.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de purificación de ácido fosfórico bruto, **caracterizado porque**

- 5 a) ácido fosfórico bruto se hace reaccionar con ceniza, hidróxido de calcio y al menos un sulfuro,
b) la parte insoluble de los sólidos en el ácido fosfórico bruto se separa de modo que se obtiene un filtrado,

caracterizada porque la ceniza se obtiene mediante la incineración de lodos de depuradora que contienen fosfatos, de residuos biodegradables, de residuos orgánicos y/o de residuos animales en una planta de incineración de residuos.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además la obtención de ácido fosfórico puro, sales metálicas, hidrogenofosfatos de calcio y sulfato de calcio, comprendiendo el procedimiento al menos la obtención de hidrogenofosfato de calcio, **caracterizado porque**

- 15 c) opcionalmente, mediante la adición de ácido sulfúrico al filtrado se ajusta un pH <1, y se obtiene y separa un precipitado de sulfato de calcio,
d) opcionalmente, el filtrado se reconduce, al menos parcialmente, al uso en el paso a),
e) mediante la adición de un sólido que contiene fosfato tricálcico y/o mediante la adición de óxido de calcio y/o carbonato de calcio al filtrado del paso b) o c), se obtiene un precipitado de hidrogenofosfato de calcio.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, comprendiendo el procedimiento además la obtención de ácido fosfórico puro, solución de sales metálicas, hidrogenofosfatos de calcio, por ejemplo superfosfato triple y sulfato de calcio, comprendiendo el procedimiento al menos la obtención de ácido fosfórico puro, **caracterizado porque**

- 25 c) mediante la adición de ácido sulfúrico al filtrado se ajusta un valor pH <1, y se obtiene y separa un precipitado de sulfato de calcio,
d) opcionalmente, el filtrado se reconduce, al menos parcialmente, al uso en el paso a),
e) los iones metálicos disueltos en el filtrado del paso b) o c) se eliminan mediante resinas de intercambio iónico H o por diálisis de difusión, y el eluato se concentra, preferiblemente por evaporación al vacío, para la obtención de ácido fosfórico puro,
30 f) opcionalmente, tras el paso e), se regenera la resina de intercambio iónico y se obtiene una solución de sales metálicas.

35 4. Procedimiento según la reivindicación 3, comprendiendo el procedimiento la obtención de ácido fosfórico puro, solución de sales metálicas, hidrogenofosfatos de calcio y sulfato de calcio, comprendiendo el procedimiento al menos la obtención de sulfato de calcio, ácido fosfórico puro, solución de sales metálicas y/o hidrogenofosfato de calcio, **caracterizado porque**

- 40 f) tras el paso e) se regenera la resina de intercambio iónico, y se obtiene la solución de sales metálicas, y/o
g) mediante la adición de sólidos que contienen fosfato tricálcico y/o mediante la adición de óxido de calcio y/o carbonato de calcio al filtrado del paso b) o c), se obtiene el precipitado de hidrogenofosfato de calcio.

45 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la ceniza se mezcla en un reactor con el ácido fosfórico bruto según la reivindicación 1, estando presente el ácido fosfórico bruto en una concentración de 10% a 50% en peso de H_3PO_4 , preferiblemente de 10% a 30% en peso de H_3PO_4 , y ascendiendo la parte de ceniza a entre 5% y 50% en peso, preferiblemente entre 20% y 30% en peso, referido al ácido fosfórico bruto diluido.

50 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el ácido fosfórico bruto es MGA "merchant grade acid" (ácido de grado comercial).

55 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** a la suspensión de ceniza-ácido fosfórico bruto según el paso a) de la reivindicación 1 se añaden, al cabo de 1 a 300 minutos, preferiblemente al cabo de 10 a 30 minutos, hidróxido de calcio y el al menos un sulfuro, estando seleccionado el al menos un sulfuro de entre sulfuros o polisulfuros de álcalis o alcalinotérreos, o mezclas de los mismos, añadiéndose al menos un sulfuro se añade en una concentración de 0,1 g a 10 g de sulfuro-azufre por 100 g de ceniza.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** a la suspensión de ceniza-ácido se añade el hidróxido de calcio hasta un valor pH de 1,5 a 3,0, preferiblemente de 1,5 a 2,0.

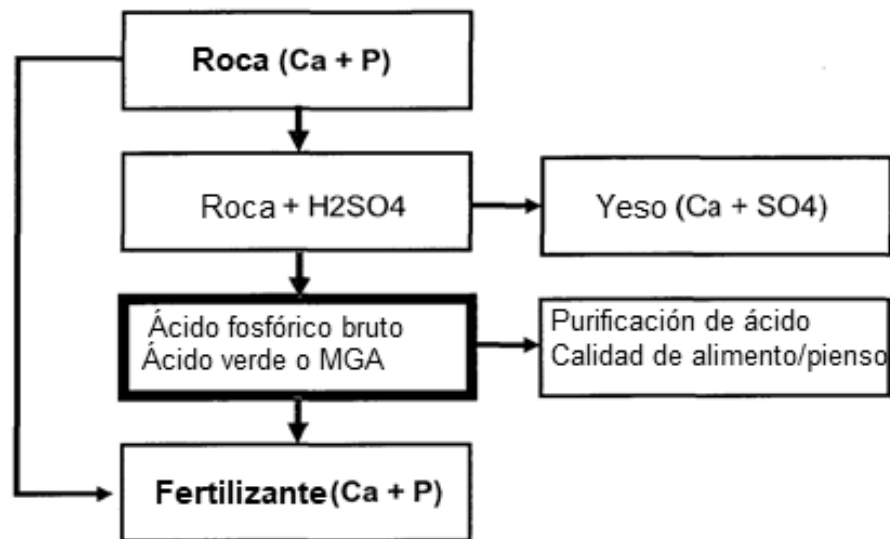
60 9. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por que** en el paso e) se añade un sólido que contiene fosfato tricálcico y porque el sólido que contiene fosfato tricálcico es ceniza obtenida mediante la incineración de residuos biodegradables, de lodos de depuradora que contienen fosfatos, de residuos biológicos y/o de residuos animales en una planta de incineración de residuos.

Figura 1

Elaboración de ácido fosfórico bruto

Ácido fosfórico como producto base para todos los fosfatos

Hasta ahora: Roca se convierte en ácido fosfórico y fertilizante de P



La alternativa: Ácido MGA se convierte en ácido fosfórico y fertilizante de P

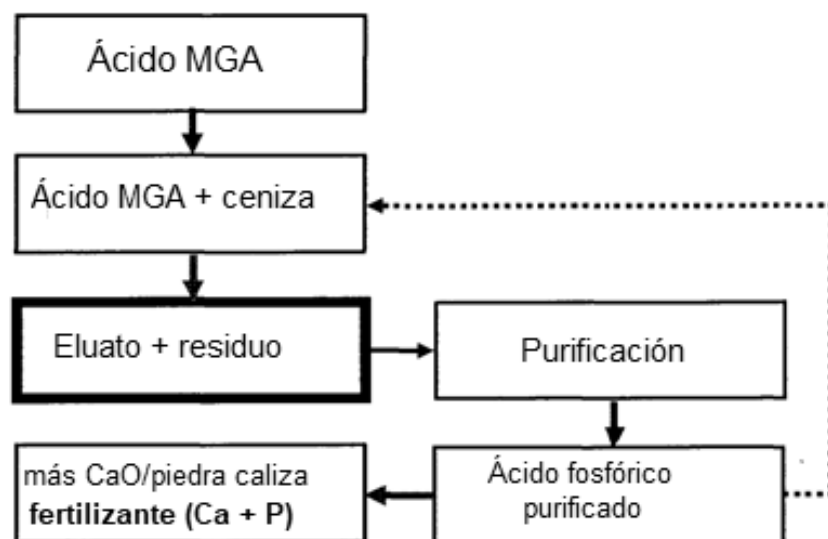


Figura 2

