

282084



282084

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

que se acompaña a una solicitud de patente de invención por veinte años, para España y sus Posesiones, por PROCEDIMIENTO CON SU APARATO PARA OBTENCION DE ACIDO FOSFORICO POR PROCESO HUMEDO POR EL METODO DE SULFATO CALCICO DIHIDRATO-SEMIHIDRATO, a favor de las razones sociales NIPPON KOKAN KABUSHIKI KAISHA, residente en No. 2 1-chome Octemachi, Chiyoda-Ku, de Tokio, y TOYO ENGINEERING CORPORATION residente en No. 5 3-chome Nihonbashi Honcho, Chuo-Ku, Tokio (Japón) y ambas de nacionalidad japonesa.

- - - - -

La presente invención se refiere a un procedimiento con su aparato, para obtención de ácido fosfórico por proceso húmedo, por el método de sulfato cálcico dihidrato-semihidrato.

5

Para mejor ilustración de la presente memoria, se acompañan dos hojas de dibujos, en los que, a título de ejemplo no limitativo:

La fig. 1 muestra un gráfico de la fabricación según el procedimiento de la invención, del ácido fosfórico.

10

La fig. 2 muestra unas reproducciones microscópicas de cristales de yeso fabricados en condiciones diferentes

282084₃ 1 OCT



de obtención (con aumento de 100 veces).

15

La invención se refiere a un perfeccionamiento del método dihidrato-semihidrato de la fabricación del ácido fosfórico, mediante el cual éste y el subproducto de yeso se fabrican con roca de fosfato.

20

En lo referente a la fabricación del ácido fosfórico por procedimiento húmedo, ya es sabido que la calidad del subproducto de yeso fabricado por el método dihidrato-semihidrato es mejor que la del yeso fabricado por método directo de dihidrato, y también se sabe que la proporción de recuperación del primero de ambos métodos es más elevada que la del segundo. En otros términos, se conoce que en la fabricación del ácido fosfórico por procedimiento húmedo, mediante el método convencional del dihidrato directo, la estructura del cristal del subproducto $ZaSO_4 \cdot 2H_2O$ y la estructura del cristal de $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ se parecen enormemente una a otra, conforme se menciona más adelante, con el resultado de que una parte del HPO_4^{--} está substituída por una parte de SO_4^{--} en un cristal $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

25

30

	a KK ₀	B KK ₀	O KK ₂	B ₂ 22'
CaSO ₄	10.47Å	15.15Å	6.51Å	
CaHPO ₂ 2H ₂ O	10.47"	15.15"	6.37"	150 ² 08'

35

Cuando el fósforo se combina dentro del subproducto de yeso en tal forma, queda imposible su recuperación; no puede hacérsele desaparecer del yeso como en el caso del ácido fosfórico de adhesión. Por otra parte en un método semihidratado, $CaSO_2 \frac{1}{2} H_2O$ se produce como un subproducto y su estructura cristalina es diferente de la $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

40

En un procedimiento de recristalización para invertirle en sulfato cálcido dihidrato, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ no se obtiene si el ácido sulfúrico se encuentra presente en más del 2% en

282084

31 OCT.



45 la solución de ácido fosfórico; el subproducto de yeso,
consecuentemente, no contiene casi ninguno de los compues-
tos anteriores de fosfato y tiene unas características fí-
sicas como las del yeso puro y, a su vez, la proporción
de recuperación del ácido fosfórico se mejora. Sin embar-
go, mediante el método convencional dihidrato-semihidrato
50 pueden obtenerse cristales de núcleo activo. Además, en
el caso de una operación continua se produce un empeora-
miento en el núcleo y en el producto. Algunos procedimien-
tos húmedos para fabricación del ácido fosfórico, recono-
cido como método dihidrato-semihidrato, se han publicado,
pero los mismos se fundamentan en métodos del tipo de co-
chura, experimental e ineficaz; por consiguiente no se han
55 completado como un método continuo e industrial.

Para poder precisar con más detalle, en el método con-
vencional dihidrato-semihidrato, las condiciones, tenien-
do en cuenta el procedimiento de transición, de sulfato
60 cálcico semihidrato a yeso, que regulan la formación de
cristales de núcleo y su desarrollo en yeso basto, no se
han aclarado, por tanto la velocidad de hidratación es ba-
ja y la medida del cristal de yeso obtenido, pequeña, y
al mismo tiempo la separación del yeso del ácido fosfóri-
co resulta difícil por lo que la operación es industrial-
65 mente considerada como imposible, dado su escaso provecho.
Llevados a cabo diferentes estudios los inventores de la
presente invención han puesto en claro que el núcleo bueno
y activo resulta un factor decisivo para que la operación
70 pueda considerarse útil desde el punto de vista comercial.
Conviene que tales núcleos puedan obtenerse mediante un
método simple, así que como con una pequeña cantidad de
núcleos haya bastante para los fines que se persiguen. En
cuanto a los núcleos, su actividad también es factor im-

282084¹ OCT.



75

portante. Existen dos clases de cristal de sulfato cálcico dihidrato, es decir, un cristal único y un cristal doble, conforme a las condiciones relativas a su desarrollo. Entre ambos existe una diferencia notable en su desarrollo, velocidad de éste, en solución de ácido fosfórico. En otras

80

palabras, se ha confirmado que el desarrollo del núcleo del tipo doble es mucho mayor que el de cristal único. En general es preferible que el cristal de núcleo se forme tan rápidamente como sea posible, y que el tiempo que pase entre su formación y su utilización sea breve, debido

85

a que el cristal, al ser más áspero en su estructura superficial, tiene mayor actividad. Por consiguiente el polvo de yeso natural o núcleos expuestos mucho tiempo al aire, no resultan eficaces. La solución de ácido fosfórico disminuye algo el desarrollo del cristal de yeso. Especialmente

90

se ha confirmado que las impurezas que provienen de la roca de fosfato restringen el desarrollo del cristal en "1" superficie, donde la velocidad de desarrollo se encuentra en su máximo, y también que cuando la concentración del ácido sulfúrico en la mezcla pastosa de sulfato cálcico semihidrato disminuye (por bajo del 2%) entonces aumenta la solución sólida de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, deteniéndose su desarrollo. Además, a menos que se mantenga la temperatura de la mezcla pastosa en el proceso de hidratación, dentro de ciertos límites, se necesita mucho más tiempo para

95

que se produzca la citada hidratación.

100

La presente invención se ha completado después de llevar a cabo estudios sobre el fenómeno citado anteriormente. Con el fin de conseguir núcleos activos de cristal doble, según se expuso más arriba, la roca de fosfato, caliza, cal apagada, silicato cálcico y otros compuestos cálcicos, se utilizan como materia prima, descomponiéndose me-

105

282084

31 OCT.



110

115

120

125

130

135

diante el ácido sulfúrico o ácido fosfórico. El núcleo que se obtiene de esta manera es un cristal dihidrato fino del tipo doble, dotado de una excelente actividad en cuanto a su desarrollo. Debido a que el cristal de núcleo es tan fino como 5-50 micrones, con preferencia 10 micrones, no se necesita pulverización, encolado ni síntesis complicada como se requiere en el método convencional. Por otra parte, debido a que estos núcleos son finos y están dotados de una excelente actividad, la cantidad que se ha de utilizar es 1/4-1/40 tan pequeña como necesaria para el método convencional. De conformidad con ello, resulta innecesario el uso repetido del yeso producido como núcleos como en el método convencional, y en consecuencia, este deterioro de los núcleos, debido a su utilización repetida, debe evitarse. Además, la forma de un núcleo conforme a lo anteriormente citado, ejerce una gran influencia en el desarrollo de un cristal formado, y se forma un cristal de yeso, cuya forma es casi la misma que la del núcleo y se desarrolla hasta un tamaño máximo de unos 700 micrones. Sin embargo, la medida del yeso producido se puede conseguir casi uniforme a determinado tamaño haciendo más fácil la separación del yeso de la solución de ácido fosfórico en el procedimiento de filtración que sigue y en la refinación. Respecto al ácido fosfórico y al yeso, tanto la proporción de la producción como la calidad, pueden superarse. La roca natural de fosfato contiene algunas impurezas y las clases y cantidades de tales impurezas varían considerablemente según las marcas o vetas de la roca; conforme a los resultados de los estudios llevados a cabo por los inventores de esta invención, utilizando núcleos de la característica citada, se ha comprobado que, incluso cuando se utilizan los mismos núcleos, la veloci-

282084³ 1 OCT.



140 dad de hidratación se retarda señaladamente debido a las impurezas que existen en la roca de fosfato, y el desarrollo del cristal es, en algunas ocasiones, insatisfactorio. Para examinar las causas de lo anterior, se reconoció mediante experimentos que el ácido fluorhídrico y las impurezas orgánicas son las causas predominantes. En otros

145 términos, según el estudio de los inventores de la presente invención, las impurezas orgánicas de la roca de fosfato se adhieren firmemente a la superficie de desarrollo del cristal de yeso, impidiendo la difusión y el desarrollo de Ca^{++} y SO_4^{--} . Este efecto de inhibición o impedimento del desarrollo puede eliminarse añadiendo fácilmente

150 ácido silícico de reacción, que absorbe las impurezas orgánicas. Por otra parte, el compuesto fluorico en la roca de fosfato se descompone mediante el ácido sulfúrico para convertirse en ácido fluorhídrico que tiende a reaccionar con tal ácido silícico de reacción, fácilmente, y aligera los orgánicos absorbidos y su efecto de inhibición. Por consiguiente, en la presente invención, sílice de reacción tal como tierra de infusorios, gel de sílice bentinita y escoria se añaden de esta manera fácilmente

155 a la solución, para convertir tal ácido fluorhídrico en ácido hidrofluosilícico (H_2SiF_6) y al propio tiempo haber absorbido las impurezas orgánicas citadas anteriormente. Tal adición de sílice de reacción no es necesaria cuando hay el suficiente ácido silícico en la roca que se emplea

160 como materia prima, por ejemplo roca de fosfato de Kosia, para realizar la defluorización, así como la función de absorción orgánica. El ácido silícico libre es cuarzo mineralógico y permanece intacto en un subproducto de yeso y por ello es necesario añadir sílice de reacción, pero

165 solamente lo necesario para complementar el déficit. La

170

282084^{31 OCT}



175

cantidad que se ha de añadir es suficiente en tanto que sea adecuada para la formación de ácido hidrofúorico, pero en general una cantidad tal como el 3% de la roca que se utiliza, es suficiente. Sin embargo, cuando se trata de roca Florida, que, comparativamente, contiene un elevado porcentaje de sílice, es suficiente con una cantidad del orden de un 1%. Para evitar la interrupción del desarrollo de cristales mediante tales ácido fluorhídrico y las impurezas orgánicas, puede utilizarse un método para eliminar tales impurezas, calcinando la roca de fosfato a una temperatura de 800 á 1.200 º C.

180

185

En la presente invención, la concentración del ácido sulfúrico en mezcla pastosa de sulfato cálcico semihidratado, se mantiene dentro de ciertos límites, para que el desarrollo del cristal de yeso y el tiempo de hidratación se puedan determinar lo más ventajosamente posible. En general, si la concentración del ácido sulfúrico es elevada, la calidad del ácido fosfórico se reduce, y si es baja, la calidad del subproducto de yeso se reduce; pero en los experimentos realizados en los ensayos de esta invención, utilizando núcleos antes citados, si la concentración de ácido sulfúrico es demasiado baja, en una mezcla pastosa de sulfato cálcico semihidratado completamente descompuesto, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se convierte en solución sólida, en un yeso. Como consecuencia de ello, el desarrollo de un cristal de yeso se detiene, el tiempo de hidratación se hace mayor y se produce la ruptura debido a una sobresaturación obteniéndose muchos tipos variados de cristales distintos de la clase doble, y, consecuentemente, los cristales del yeso producido son pequeños. Por consiguiente, la concentración de este ácido sulfúrico debe mantenerse por encima de un 2% y el total del porcentaje de la concentración de

190

195

200

282084 31 OCT 1951



205 ácido fosfórico (P_2O_5) y ácido sulfúrico por bajo del 35%
Si este porcentaje total se halla por encima del 35% no
solamente será necesario un tiempo muy considerable para
la hidratación, sino que el cristal de yeso se hará peque-
ño. Pero manteniendo la concentración anterior de ácido
210 sulfúrico, pueden evitarse condiciones desfavorables como
las que se han citado. El cristal se desarrolla suavemente
y al propio tiempo se puede acortar el tiempo necesario
para la hidratación, evitando el deterioro de la calidad
del ácido fosfórico. En la pág. 185 de la publicación "A-
cidos fosfórico, fosfatos y fertilizantes fosfáticos" de
Waggamann se dice que si la cantidad de ácido sulfúrico
215 es de 3 al 4% sobre la cantidad conveniente para la reac-
ción, el polvo de fosfato mineral se recubre con yeso, y
el polvo mineral permanece sin descomponerse, produciéndose
pérdida del ácido fosfórico, Esto es una descripción del
método directo del yeso dihidrato; en la presente invención,
220 el método es de hidrato, es decir, más concretamente, de
dihidrato-semihidrato, y la composición es diferente de
la del caso que se acaba de citar porque el polvo de roca
de fosfato no permanece sin descomponerse, incluso cuando
la concentración del ácido sulfúrico está dentro de la es-
cala o límite que se ha expresado, sino más bien, en la
225 actualmente citada operación, la proporción del ácido fos-
fórico puede elevarse por sobre el 98% que es superior a
la del método directo de hidrato (Un 96%). Además en la
presente invención la proporción de circulación de la mez-
230 zcla pastosa se fija convenientemente. Cuando se trate de
mezcla pastosa de circulación conteniendo yeso dihidratado
si se aumenta la cantidad de esta mezcla pastosa de circu-
lación, la velocidad de transición del sulfato cálcico se-
mihidrato aumenta, acortándose el tiempo necesario para



2820843 1 OCT.

235

que se produzca la hidratación. En la presente invención la proporción de la cantidad de la mezola pastosa de yeso de circulación respecto a la cantidad de flujo de la mezcla pastosa descompuesta dentro del depósito de hidratación, se mantiene de 2 a 4 veces; por ello la temperatura de la mezcla pastosa se mantiene en el tanque o depósito de hidratación, entre los 44 a 65º C.

240

245

Cuando esta proporción sea inferior a 2 veces la hidratación se hace más difícil porque la temperatura en un depósito de hidratación no desciende hasta los límites del hidrato. Por otra parte, si es superior a 4 veces, la cantidad de circulación aumenta necesitándose, inútilmente, que la capacidad de los depósitos de hidratación aumente considerablemente.

250

255

La presente invención se puede llevar a la práctica por ejemplo con los aparatos que se representan esquemáticamente en la fig. 1. Es decir, el depósito 2 segundo de descomposición está instalado muy cerca del depósito 1, de descomposición; y ambos están conectados por un acoplamiento a través de 12; a continuación, siguiendo a este depósito 2 de descomposición, se encuentra el primer depósito 5 de hidratación, el segundo depósito 6 de hidratación, el tercer depósito 7 de hidratación, y el cuarto depósito 8 de hidratación, todos ellos colocados en línea y conectados mediante los acoplamientos 13, 14, 15 y 16 respectivamente. Además, el cuarto depósito 8 de hidratación citado está conectado con el depósito 9 de recepción de la mezcla pastosa, por medio del acoplamiento 17. Los depósitos 1 y 2 de descomposición, citados, así como los depósitos de hidratación 5, 6, 7 y 8 están provistos de paletas para agitación de la masa pastosa. Por otra parte, al depósito de descomposición 1 van conectadas las tuberías 22, 23, 24 y 25 para que el ácido fosfórico diluido se alimen-

260

265

282084



270 te a través del conducto 22, el ácido sulfúrico a través
del conducto 23, la sílice de reacción a través del con-
ducto 24 y el polvo de la roca de fosfato a través del con-
ducto 25 respectivamente. Los conductos 24 y 25 pueden sub-
tituirse por un conducto, si es necesario, para que la sí-
lice de reacción y el polvo de roca de fosfato puedan car-
garse a través del mismo conducto. Al depósito 9 receptor
275 de la mezcla pastosa, citado anteriormente, está conecta-
do el conducto 27 que va a parar a un refrigerador 3 de va-
cío, con objeto de que la mezcla pastosa de yeso dihidrata-
do se envíe, por medio de la bomba p_1 al refrigerador 3 ci-
tado, de vacío, en el que el agua se evapora y la mezcla
280 pastosa es enviada a continuación al primer depósito 5 de
hidratación mediante el conducto 27'. Este primer depósito
5 de hidratación lleva también el aparato 4 donde se hacen
los núcleos, y esta dotado de los conductos 30, 31 y 32;
los núcleos que se hacen en este aparato 4 se alimentan al
285 depósito 5 primero de hidratación a través del conducto
26. Además hay un conducto de salida 28 en el depósito 9
receptor de la mezcla pastosa para que una parte de la
misma, de yeso dihidrato, vaya por medio de la bomba p_2 al
aparato 10 de lavado y filtrado, donde se separan el ácido
290 fosfórico y el yeso. El primer producto se lleva al depó-
sito mediante la bomba p_3 y el yeso después de lavarlo con
agua se descarga como tal yeso en producción por medio de
un aparato 29 de realización en tanto que el ácido fosfó-
rico diluido, del lavado, recuperándose en un depósito 20
295 medio, es alimentado al primer depósito 1 de descomposi-
ción a través del conducto 22 mediante la bomba p_4 .

En el antes citado aparato, el número de tanques de
descomposición 1-2, y el de los tanques de hidratación,
5,6,7,8 puede aumentarse o disminuirse si se considera ne-

282084



300 cesario. Además el depósito 9 receptor de la mezcla pasto-
sa puede omitirse si se substituye por el último depósito
de hidratación, tal como el 8 en el ejemplo. Ejemplo de
aplicación actual de la presente invención, utilizando el
aparato citado, se detalla a continuación:

305 EJEMPLO I

Al principio, para producir núcleos la roca de fosfato Fla-
rida (P_2O_5 31.0% T.CaO 46.0%) se redujo a polvo de paso de
malla de 200 al 90% y se añadieron 100 kg. de esta roca
de fosfato pulverizada, poco a poco, a través del conduc-
to 31 en 321 kg. de solución de ácido fosfórico, (P_2O_5 6.9%)
que se alimentó dentro del aparato 4 de fabricación de nú-
cleos, a través del conducto 30 y manteniéndose a una tem-
peratura de 90°C en tanto se agitaba la solución, e inme-
diatamente después de haber cargado todo el fosfato la so-
lución se agitó totalmente hasta convertirse en mezcla pas-
tosa, que se mantuvo a 50 - 70 °C y finalmente se añadie-
ron 92,5 kg, de ácido sulfúrico al 98% a la mezcla pastosa
desde el conducto correspondiente para que reaccionaran
mutuamente durante una hora o más, con el fin de hacer
una mezcla de cristal de sulfato cálcico deshidratado tan
fina como de unos 10 micrones, y solución se ácido fosfó-
rico. De otra forma, 100 kg. de polvo de roca de fosfato
pulverizado como el citado anteriormente, pueden cargarse
poco a poco en una mezcla de 321 kg. de agua y 92,5 hg. de
ácido sulfúrico al 98% o un ácido mezclado de ácido fosfó-
rico y ácido sulfúrico, mezclados en la proporción de que
hemos hecho mención anteriormente, manteniendo una tempe-
ratura de 40-70°C en cualquier caso.

330 Como un substitutivo para este núcleo, el cristal de
sulfato cálcico dihidrato de la medida citada, puede obte-

282084³¹



335 nerse mediante una solución de ácido fosfórico diluido de 535,5 kg. (P_2O_5 14.5%) y 139 kg. de ácido sulfúrico al 98% que actúan sobre 100 kg. de cal apagada (CaO 72%) de la misma medida, en la misma forma antes citada. En este caso puede obtenerse el mismo cristal también utilizando 679,5 kg. de ácido sulfúrico al 20,2% en lugar de la solución de ácido fosfórico diluido y ácido sulfúrico.

340 El mismo núcleo puede obtenerse también haciendo actuar 394,5 kg. de solución de ácido fosfórico diluido (P_2O_5 14'7%) y 104,2 kg. de ácido sulfúrico al 98% ó 498,7 kg. de ácido sulfúrico al 20,4% sobre 100 kg. de caliza (CaO 54,0%).

345 Por otra parte también puede obtenerse el mismo núcleo haciendo actuar 462,4 kg. de solución de ácido fosfórico diluido (P_2O_5 13,5%) y 126,1 kg. de ácido sulfúrico al 98% o 586 kg. de ácido sulfúrico al 21% sobre 100 kg. de silicato de cal (CaO 46,1%). La mayor parte del yeso fino obtenido en tal forma es del tipo doble y se puede utilizar como núcleos, ya que está sin flintraje, etc. Al primer depósito 1 de descomposición se cargaron 60,2 Kg/min. de ácido sulfúrico al 98% mediante el conducto 23, unos 172,2 kg/min. de ácido fosfórico diluido (P_2O_5 18,6%) del depósito medio 20, por medio del conducto 22; 0,67 kg/min de tierra de infusorios (SiO_2 73%) mediante el conducto 24 y 69,7 kg/min. de roca de fosfato de Florida, (P_2O_5 31%, T.CaO 46.0%) pulverizada, en paso de malla de 200 pasando el 90% mediante el conducto 25. La carga se mantuvo a temperatura de 90°C o por encima por dos horas en el primer depósito 1 de descomposición y en el segundo depósito 2 de descomposición, para completar ésta, y unos 287,6 kg/min. de la mezcla pastosa descompuesta, que consiste en un 30% de componentes sólidos, un 70% de componentes lí-

350

355

360



282084

quidos (P_2O_5 26,0%) teniendo S.G. un 1,60, se envió al primer tanque 5 de hidratación. En este caso la concentración de ácido sulfúrico se confrontó a la salida del segundo depósito 2 de descomposición para ajustar la llave en el conducto 23, de vez en cuando, con objeto de que la concentración del ácido sulfúrico se mantuviera al valor normal (3%). Al primer depósito 5 de hidratación se cargaron 805 kg/min. de mezcla pastosa de circulación (yeso y otros componentes sólidos 36%, componentes líquidos (P_2O_5 30%) 64%) desde el conducto 27' después de su paso por el refrigerador 3 de vacío, y también 1 kg/mn. de los núcleos se añadieron desde el aparato 4 citado, manteniendo la temperatura del primero al cuarto de los depósitos 5, 6, 7 y 8 de hidratación, a unos 60°C. Y una vez terminada la hidratación (2h, 30 m) la mezcla pastosa se envía al depósito 9 de recepción. Desde el mismo circularon 805 kg/min. de la mezcla a través del refrigerador 3 de vacío hasta el primer depósito 5 de hidratación y al mismo tiempo se llevaron 278,4 kg/min. de mezcla al aparato 10 por filtración y lavado y el ácido fosfórico diluido obtenido por este medio en el aparato 10 que realiza ambas funciones, se recuperó y se envió al primer depósito (1) de descomposición a través del conducto 22. Al final del aparato 10 de lavado y filtrado, se obtuvieron 131,5 kg/min. de yeso (conteniendo el 23% de agua libre y $T.P_2O_5$ 0.15%) Esta producción de yeso según se muestra en la reproducción fotográfica A de la fig. 2 del plano adjunto, es de cristales uniformes de unos 300-700 μ . Además en este caso 70,6 kg./min. de la producción de ácido fosfórico (P_2O_5 30,0%) se obtuvo en el primer depósito 19 señalando la proporción de recuperación 98,0%. En el caso del ejemplo y aparato citados, el ácido fosfórico y la roca de fosfa-

282084³¹⁰⁰



395

to se cargaron por separado de manera que se consiguiera un sulfato, bueno, cálcico semihidratado. Incluso más, bajo las mismas condiciones, cuando se mezclan roca de fosfato y ácido fosfórico con anterioridad a que se carguen dentro del depósito de descomposición, se producen partículas sólidas fofas, consideradas como sulfato cálcico dihidratado incluyendo mucha agua de cristalización y no se desarrollan en el depósito de hidratación, dando como consecuencia una filtración mala. Por otra parte, cuando se cargan por separado tan sólo se produce yeso semihidratado en las

400

mismas condiciones y en el procedimiento de hidratación muéstrase un buen desarrollo de cristales y la filtración es buena. Para conseguir un estudio comparativo de los resultados del ejemplo citado en el que la presente invención se pone en práctica, se ha hecho una prueba en las

405

mismas condiciones a excepción de los núcleos de la presente invención, que no se añadieron en absoluto. La producción de yeso fué de 6,3 horas de hidratación, es decir, tras éstas, tal como aparece en la reproducción fotográfica

410

B de la fig. 2 de los dibujos adjuntos, que es claramente inferior a la obtenida según la presente invención como aparece en la reproducción A de dichos dibujos.

415

EJEMPLO II

420

El mismo cristal de núcleo utilizado en el ejemplo de que antes se ha hecho exposición, se obtuvo mediante el aparato (4) y tanto la solución de ácido fosfórico como la del ácido sulfúrico, fueron llevados al primer depósito de descomposición en la misma forma del ejemplo I. en este caso, sin embargo, la sílice de reacción no se utilizó y en su lugar se cargaron 57,6 kg/min de roca de fosfato

425

de Florida (P_2O_5 36,9% T.CaO 54'0%) calcinado a unos 1000



282084

430

435

440

445

450

455

grados centígrados, y pulverizado a la misma medida de grano que en el ejemplo I juntamente con 72,6 kg/min. de ácido sulfúrico al 80% y 223 kg/min. de ácido fosfórico diluido (P_2O_5 20'6%). Las operaciones siguientes fueron las mismas que en el ejemplo anterior; después de la hidratación (por 2 horas) en los depósitos 5,6,7 y 8 de hidratación se obtuvieron 136 kg/min. de producción de yeso (agua libre 23% T. P_2O_5 0,15%) al final del aparato 10 de lavado y filtraje. La cantidad obtenida en este caso, de ácido fosfórico fué de 74,5 kg/min. (concentración de ácido fosfórico P_2O_5 28'0%) y su porporción de recuperación del 98,3%. El cristal de la producción de yeso se muestra en la representación C de la fig. 2 del dibujo adjunto.

La presente invención detallada anteriormente, que utiliza núcleos especiales y, al propio tiempo, emplea una medida adecuada para eliminar los factores que impiden la formación y desarrollo de cristales, ha hecho posible industrializar al ácido fosfórico húmedo mediante el método de dihidrato-semihidrato, que no siempre se ha completado industrialmente. Al haber tenido éxito la obtención de yeso de cristal grande, y con ello aumentándose la proporción de recuperación del ácido fosfórico y yeso, así como mejorado su calidad, y, al propio tiempo, se ha disminuído el tiempo de su procedimiento y simplificado el equipo necesario, la presente invención faculta para la fabricación de los respectivos productos, en condiciones de operación realmente ventajosas, teniendo grandes méritos industroakmente considerada.

Finalmente sólo resta manifestar que en la presente invención obrán tantas formas de llevarla a la práctica como sean posibles dentro del cuadro general de la misma, sin que éste se altere.

2820



460 NOTA - Descrito suficientemente lo que antecede sólo resta
señalar que lo que se declara propio y nuevo del solicitante
465 es lo contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES

1 - Procedimiento con su aparato para obtención de
ácido fosfórico por proceso húmedo por el método de sulfato
465 cálcico dihidrato-semihidrato, caracterizado por el hecho de que el cristal de sulfato cálcico que se obtiene mediante la descomposición de la roca de fosfato, caliza, cal apagada, silicato cálcico y otros compuestos de cal, por el ácido sulfúrico o ácido sulfúrico contenedor de ácido
470 fosfórico, es añadido a la mezcla pastosa de sulfato cálcico semihidratado obtenida haciendo actuar ácido sulfúrico y ácido fosfórico con roca de fosfato y después de la hidratación, separándose el subproducto de yeso.

2 - Procedimiento con su aparato, según reivindicación
475 la caracterizado porque el cristal de sulfato cálcico dihidrato, obtenido por medio de la descomposición de la roca de fosfato, caliza, cal apagada, silicato cálcico y otros compuestos de cal, por el ácido sulfúrico o ácido sulfúrico conteniendo ácido fosfórico, es añadida a la mezcla
480 pastosa de sulfato cálcico semihidrato, obtenida por medio de la descomposición de fosfato de roca por el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico, utilizándose macla fina (especie de cristalización en forma de cruz) de sulfato cálcico dihidrato, como núcleos de cristales; obteniéndose tales
485 núcleos finos de cristales mediante la descomposición del fosfato de roca, caliza, cal apagada, silicato de cal y otros compuestos de cal, por medio del ácido sulfúrico ó

27084



490

495

ácido sulfúrico conteniendo ácido fosfórico, en condiciones para producir el sulfato cálcico dihidrato, y se añaden a la mezcla pastosa de sulfato cálcico semihidrato, la cual no es de núcleos de cristales, pero se utiliza para refrigeración, y es obtenida haciendo actuar ácido sulfúrico y ácido fosfórico con roca de fosfato y al mismo tiempo añadiendo sílice en reacción tal como tierra de infusorios, gel de sílice, bentonita y escoria, separándose después de la hidratación el subproducto del yeso.

500

505

3 - Procedimiento con su aparato, según reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque el cristal de sulfato cálcico dihidrato, obtenido por la descomposición de la roca de fosfato, caliza, cal apagada, silicato cálcico y otros compuestos de cal, por el ácido sulfúrico o ácido sulfúrico contenedor de ácido fosfórico, es añadido a la mezcla pastosa de sulfato cálcico semihidrato, obtenido haciendo actuar ácido sulfúrico y ácido fosfórico con roca de fosfato y teniendo la concentración de ácido sulfúrico por encima del 2% y el total del porcentaje de las concentraciones de ácido fosfórico (P_2O_5) y ácido sulfúrico por bajo del 35% , y después de la hidratación separándose el subproducto del yeso.

510

515

4 - Procedimiento con su aparato según reivindicaciones de 1 a 3 caracterizado porque el cristal de sulfato cálcico dihidratado obtenido mediante la descomposición de la roca de fosfato, caliza, cal apagada, silicato cálcico y otros compuestos de cal, por ácido sulfúrico o ácido sulfúrico conteniendo ácido fosfórico, es añadido a la mezcla pastosa de sulfato cálcico semihidrato, obtenida actuando el ácido sulfúrico y el fosfórico con fosfato y circulando hacia atrás la mezcla pastosa de sulfato cálcico semihidrato hasta la mezcla pastosa de yeso semihidrato.



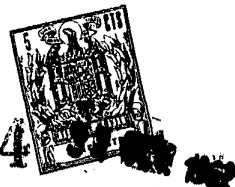
282084

520 drato anterior en 2-4 y separándose el subproducto de yeso.

5 - Procedimiento con su aparato, según reivindicaciones de 1 a 4 caracterizado porque el cristal de sulfato cálcico dihidratado por medio de la descomposición de roca de fósforo, caliza, cal apagada, silicato cálcico y otros compuestos de cal, por el ácido sulfúrico o ácido sulfúrico contenedor de ácido fosfórico, se añade a la mezcla pastosa de sulfato cálcico semihidrato obtenida actuando ácido sulfúrico y ácido fosfórico, con roca de fósforo y al mismo tiempo añadiendo sílice de reacción a la mezcla pastosa, en tanto se mantiene la concentración de ácido sulfúrico por encima del 2% y el total del porcentaje de concentración o concentraciones de ácido fosfórico (P_2H_5) y ácido sulfúrico, por bajo del 35%, y después, realizada la hidratación, se separa el subproducto de yeso; es decir que la concentración de ácidos en la mezcla pastosa de sulfato cálcico semihidrato mediante la descomposición del fósforo de roca por los ácidos, presenta una concentración de ácido sulfúrico en la mezcla pastosa por encima del 2% y el total de la concentración del ácido fosfórico y de la del ácido sulfúrico están por debajo del 35%.

6 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 5 caracterizado porque el cristal de sulfato cálcico dihidrato obtenido mediante la descomposición de roca de fósforo, caliza, cal apagada, silicato cálcico y otros compuestos de cal por el ácido sulfúrico, o ácido sulfúrico conteniendo ácido fosfórico, se añade a la mezcla pastosa de sulfato cálcico semihidrato, obtenida actuando ácido sulfúrico y ácido fosfórico con roca de fósforo y al mismo añadiendo sílice de reacción; cuando se procede a la descomposición del fósforo de roca por los ácidos, se carga en un tanque o depósito de descomposición la sílice de fácil

282084



555

reacción pero teniendo presente que esta sílice de fácil reacción no ha de añadirse durante la hidratación del sulfato cálcico semihidrato en su tanque de hidratación; circulando hacia atrás la mezcla pastosa de sulfato cálcico dihidrato hasta la mezcla pastosa de sulfato cálcico semihidrato anterior en 2-4,1; y después de la hidratación se separa el subproducto de yeso.

560

7 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 6 caracterizado porque el cristal de sulfato cálcico dihidrato obtenido mediante la descomposición de la roca de fosfato, caliza, cal apagada, silicato cálcico y otros compuestos de cal, por el ácido sulfúrico o ácido sulfúrico que contiene ácido fosfórico, se añade a la mezcla pastosa de sulfato cálcico semihidrato, obtenida haciendo actuar ácido sulfúrico y ácido fosfórico con roca de fosfato y al mismo tiempo añadiendo sílice de reacción a la mezcla pastosa, en tanto se mantiene la concentración de ácido sulfúrico por encima del 2% y el total porcentaje de concentración de ácido fosfórico (P_2O_5) y de ácido sulfúrico, por bajo del 35%; la mezcla pastosa de sulfato cálcico dihidrato circula hacia atrás, hacia la mezcla pastosa semihidrato y la porporción de la cantidad de mezcla pastosa dihidrato respecto a la cantidad de mezcla pastosa semihidrato se mantiene en 2 - 2:1., para la hidratación.

565

570

575

680

8 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 7, caracterizado porque se obtiene el ácido fosfórico por procedimiento húmedo por el método de sulfato cálcico dihidrato-semihidrato que comprende la calcimación de la roca de fosfato en lugar de la adición de sílice a la reacción, antes citada; y cuando se utiliza fosfato de roca calcinado en lugar de fosfato de roca en bruto, no se precisa añadir la sílice de fácil reacción.

282084



685 9 - Procedimiento con su aparato, según reivindicaciones de 1 a 8 caracterizado porque para su práctica se emplea un aparato que comprende uno o más depósitos de descomposición y uno o más depósitos de hidratación colocados en línea continua, estando situado el depósito receptor de la mezcla pastosa próximo al último depósito de hidratación y al aparato de filtrado y lavado; conectando el conducto de ácido fosfórico diluido a este aparato de lavado y filtrado y al depósito de descomposición; y estando situado el conducto para la circulación de la mezcla pastosa con el refrigerador de vacío entre el citado último depósito de hidratación o el depósito receptor de la mezcla, y el depósito de hidratación se halla próximo al depósito de descomposición; y finalmente el aparato de donde salen los núcleos va unido al depósito de hidratación cercano al depósito de descomposición anterior,

695
700 10 - Procedimiento con su aparato, según reivindicación 9 caracterizado porque dicho aparato comprende uno o más depósitos de descomposición y uno o más depósitos de hidratación situados en línea continua; estando situado el depósito receptor de la mezcla pastosa, próximo al último depósito de hidratación, y al aparato de filtrado y lavado; conectándose el conducto del ácido fosfórico diluido a este aparato de lavado y filtraje y al depósito de descomposición; y estando situado el conducto para circulación de la mezcla pastosa, con el refrigerador de vacío, entre el citado último depósito de hidratación o el depósito receptor de la mezcla, y el depósito de hidratación próximo al de descomposición, estando provisto el anterior depósito de descomposición en conexión con el conducto de alimentación de la solución de ácido sulfúrico y el conducto de alimentación de la rica de fosfato; y finalmente, estar-



282084

do el aparato de donde salen los núcleos unido al depósito de hidratación, cercano al depósito de descomposición anterior.

720

11 - PROCEDIMIENTO CON SU APARATO PARA OBTENCION DE ACIDO FOSFORICO POR PROCESO HUMEDO, POR EL METODO DE SULFATO CALCICO DIHIDRATO-SEMIHIDRATO.

725

Todo según va descrito en la presente memoria, que consta de veintiuna hojas foliadas y escritas por una sóla cara con un total de setecientas veintiseis líneas y hojas de dibujos, que adjunto se acompañan.

Madrid 31 Octubre 1962

p.a.

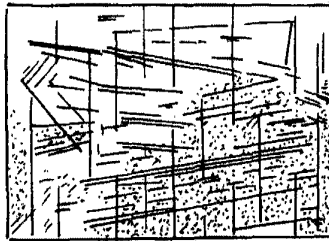
A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to read 'H. Araya'.

282084

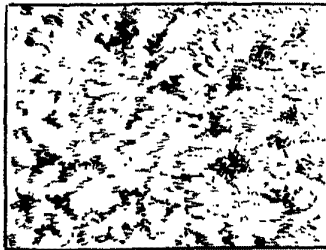
FIG. 2



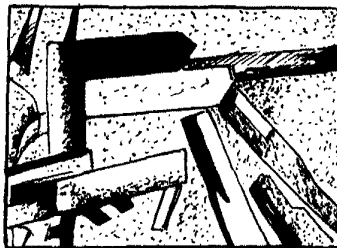
A



B



C



MADRID 31 OCTUBRE 1982