



323509

323509

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE COMPUESTOS DE FLUOR A PARTIR DE DISGREGACIONES DE FOSFATO BRUTO OBTENIDAS CON ACIDO NITRICO O CLORHIDRICO".

-----  
Memoria descriptiva

Como es sabido, los minerales de fosfato constituyen, con su contenido en flúor del 2 al 4,5%, presente en forma de fluorapatita las reservas de flúor más importantes existentes en la tierra.

5 Mientras que en los procedimientos de disgregación térmicos y con ácido sulfúrico, una gran parte del contenido de flúor procedente de los gases de escape puede obtenerse en forma de fluoruro de hidrógeno y tetrafluoruro de silicio, en las disgregaciones realizadas con ácido nítrico o ácido clorhídrico queda más del 90% del contenido en flúor del fosfato mineral en las denominadas soluciones de disgregación, en 10 parte disuelto, en parte como residuo.

27 JU



323509

Nos hemos planteado el problema de encontrar la forma de obtener estas cantidades de flúor en forma de compuestos de flúor aprovechables.

15 Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de compuestos de flúor a partir de soluciones nítricas o clorhídricas de disgregación del fosfato bruto, que se caracteriza porque el flúor contenido en los líquidos ácidos de disgregación se separa y se obtiene en esencia en forma de silicofluoruro de calcio hidratado ( $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) insoluble en dichos líquidos.

20 Para la separación del flúor, por consiguiente, la disgregación de fosfato bruto se realiza en tal relación fosfato bruto/ácido con ácidos de tal concentración, que el  $\text{CaSiF}_6$  que se forma, y que de por sí es fácilmente soluble en agua, se origine en forma sólida e insoluble en las soluciones de disgregación. En la realización del procedimiento de acuerdo con el invento se procede de modo que la disgregación de los  
25 fosfatos brutos se realice con ácidos en concentraciones tales que los líquidos de disgregación resultantes, para conseguir un efecto de precipitación lo mayor posible de las sales, al emplear ácido nítrico, tienen un contenido de agua de 20-40%, ventajosamente de 28 a 32% y, al emplear  
30 ácido clorhídrico, tienen uno de 40-60%, con preferencia de 45-50%, y que precipite el silicofluoruro de calcio hidratado que de este modo resulta ( $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Después de subenfriar el líquido de disgregación de ácido nítrico a 0°C. a +10°C. se realiza adecuadamente una separación del silicofluoruro de calcio insoluble así como del fluoruro de calcio, respecto de los  
35 cristales más gruesos de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  por vía mecánica, por ejemplo, por filtración o centrifugación.

Con preferencia, finalmente, los compuestos de flúor insolubles así obtenidos se extraen con agua acidificada y desde la solución de silicofluoruro de calcio así obtenida se precipita silicofluoruro alcalino por  
40 medio de sales alcalinas.

El invento se explicará con más detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

45 Se trata con 2,2 Kg. de ácido nítrico del 60% 1 Kg. de mineral de

323509

27



fosfato en bruto conteniendo 82% de fosfato tricálcico y 4,1% de F, a 40-60° C. durante unas 2 horas. Esta cantidad de  $\text{HNO}_3$  queda aproximadamente 20% por encima de la cantidad estequiométricamente calculada sobre la base del contenido de Ca. Durante este ataque escapa por volatilización sólo 0,2% del flúor total.

El líquido de disgregación obtenido contiene, además de nitrato de calcio, ácido nítrico y ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), aproximadamente 1,2% de flúor, del que aproximadamente 0,4% de flúor está en solución y el resto, es decir, 70% referido al flúor total, precipita en forma sólida a saber, principalmente como silicofluoruro de calcio ( $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) hidratado, finamente cristalizado, suspendido. Junto a él se encuentra fluoruro de calcio y un poco de fosfato mineral sin solubilizar.

El líquido de disgregación se enfría a 5-10°C. y el nitrato de calcio hidratado ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), que entonces precipita, se separa de la solución por centrifugación en una centrifuga de ranuras, quedando el  $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CaF}_2$  finamente cristalizados en distribución fina en la solución.

Se obtienen 1500 g de nitrato cálcico tetrahidrato bruto como residuo en el tamiz y 1700 g de una suspensión con 2,1% de F. La suspensión es clarificada con una centrifuga de sedimentación o de envolvente sin perforar. Se obtienen de este modo unos 1500 g de una solución transparente con 0,3%, es decir, aproximadamente 11%, del flúor total. Esta solución, después de neutralizar con amoníaco, se transforma en el denominado abono completo N-P.

De los 200 g aproximadamente de residuo a modo de costra en la centrifuga, se extrae silicofluoruro de calcio hidratado ( $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) con agua acidificada con ácido nítrico ( $\text{pH} < 1$ ), el extracto se filtra y del filtrado se precipita  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  con 70 g de cloruro de potasio.

Se obtienen 39 g de silicofluoruro de potasio ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ) que corresponde a 20,2 g de flúor o 49,5% del flúor total.

En 44 g del residuo insoluble en agua de la filtración, con un contenido de 21% de flúor, están contenidos 9,2 g de flúor o 22% del flúor total. De este residuo insoluble en agua se obtiene flúor por destilación con ácido sulfúrico como  $\text{HF}$  y  $\text{SiF}_4$ .

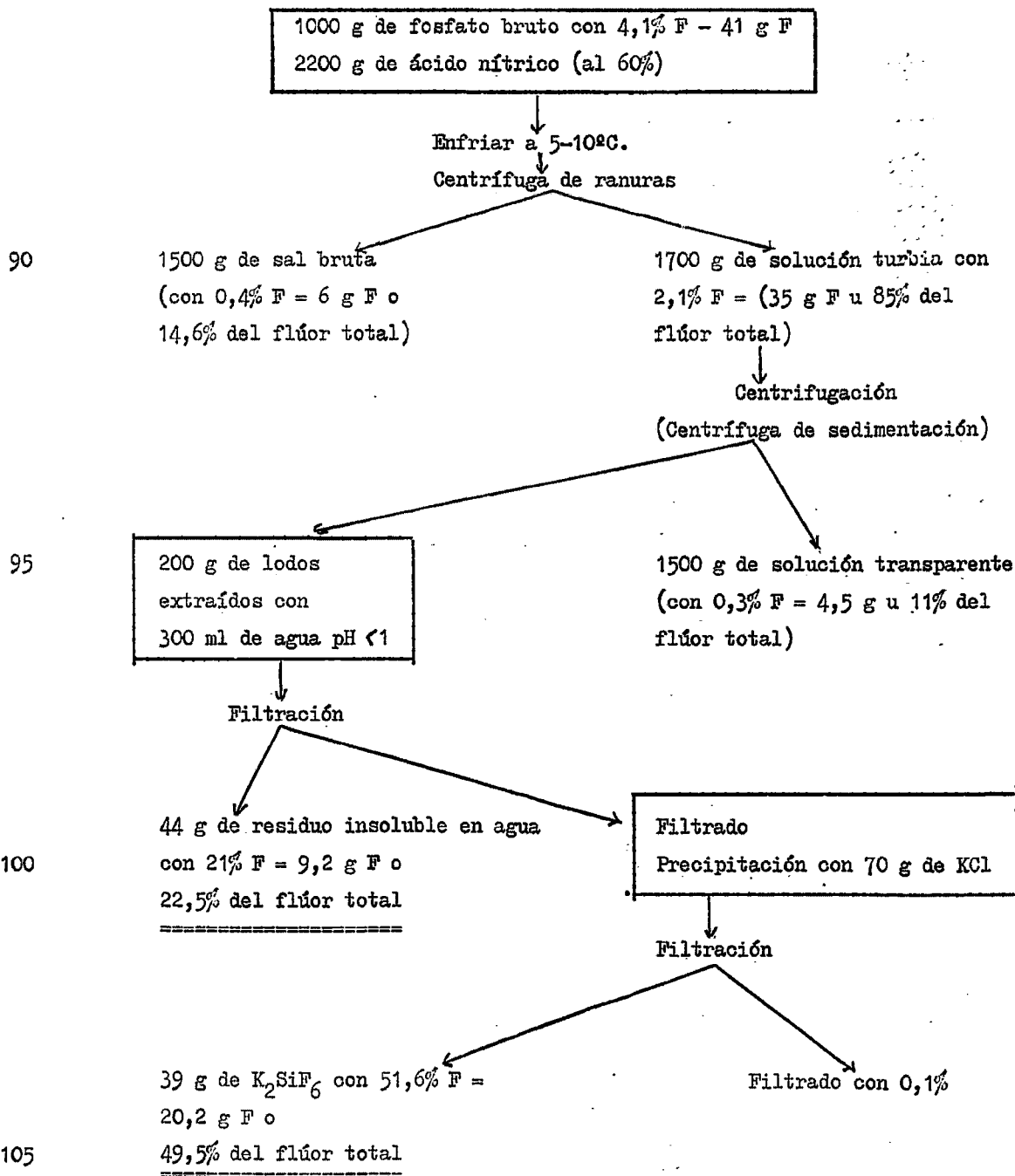
Se obtienen así aproximadamente 50% del flúor como silicofluoruro de potasio y aproximadamente 20% por destilación, es decir, 70%, del flúor total.

323509 27 JUL



Esquema de circulación - Ejemplo 1

85 Obtención de compuestos de flúor a partir de la disgregación de fosfato en bruto con ácido nítrico.



323509

21



Ejemplo 2

110 310 g de fosfato bruto con un contenido de 4,1% aproximadamente  
de flúor reciben la adición de 735 g de ácido clorhídrico al 35%. La  
mezcla contiene aproximadamente 45% de agua. Después de reposar duran-  
te la noche, la materia sólida presente se separa de la solución por  
centrifugación. Se obtienen 550 g de una solución transparente con 0,55%  
de flúor, es decir, 3 g de flúor o 24% del flúor total y 456 g de un lo-  
do que contiene aproximadamente 70% del flúor total en esencia en forma  
de silicofluoruro de calcio hidratado ( $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). El lodo es extraído  
115 con 350 ml de agua acidificada con ácido clorhídrico ( $\text{pH} < 1$ ), el extracto  
se filtra y el flúor se precipita por adición de 30 g de cloruro de po-  
tasio en forma de silicofluoruro de potasio ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ).

120 Se obtienen 12,5 g de  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  lo que corresponde a 6,4 g de flúor  
o 50% del flúor total. En el residuo insoluble en agua (32 g) se encuen-  
tra 7% de flúor, es decir, 2,2 g de flúor, o 17% del flúor total, que  
se obtiene como fluoruro de hidrógeno y tetrafluoruro de silicio por la  
acción de ácido sulfúrico.

De este modo se obtiene 50% del flúor como silicofluoruro de pota-  
sio y 17% del flúor por destilación, por tanto 67% del flúor total.

323509

27 J



125

Esquema de circulación - Ejemplo 2

Obtención de compuestos de flúor por disgre-  
gación de fosfato en bruto con ácido clorhídrico

130

310 g de fosfato bruto con 4,1% F = 12,7 g F  
735 g de ácido clorhídrico del 35%

Centrifugación

456 g de lodos  
extraídos con 350 ml  
de agua pH 1

550 g de solución transparente  
con 0,55% F = 3 g F  
o 24% del flúor total

Filtración

135

32 g de residuo insoluble en  
agua con 7% F = 2,2 g F o  
17,5% del flúor total  
=====

Filtrado  
Precipitación con  
30 g KCl

Filtración

140

12,5 g  $K_2SiF_6$  con 51,6% F  
= 6,5 g F o  
51% del flúor total  
=====

Filtrado con 0,1% F

(9% de pérdidas de flúor)

323509



145 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 27 de Febrero de 1.965 bajo el número F 45 383 IVa/121, se acco  
ge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

- 150 1). Un procedimiento para la recuperación de compuestos de flúor a partir de disgregaciones de fosfato en bruto con ácido nítrico o ácido clorhídrico, caracterizado porque, primero, se disgrega el fosfato bruto con ácidos en concentraciones tales que el líquido de disgregación resultante, cuando se emplea ácido nítrico, tenga un contenido de agua de 20-40%, preferiblemente 28-32% y, cuando se emplea
- 155 ácido clorhídrico, tenga un contenido de agua de 40-60%, preferiblemente 45-50%, y porque luego el silicofluoruro de calcio hidratado resultante ( $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) se separa y se recupera.
- 160 2). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque, después de subenfriar el líquido de disgregación de ácido nítrico a  $0^\circ\text{C}$  a  $+10^\circ\text{C}$ ., se realiza la separación del silicofluoruro de calcio hidratado, así como del fluoruro de calcio, respecto de los cristales más gruesos de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  por vía mecánica, preferiblemente por medio de una centrifuga de tamiz.
- 165 3). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque la separación de los compuestos de flúor insolubles desde sus suspensiones se realiza por medio de una centrifuga de sedimentación o de envolvente no perforada.
- 170 4). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado porque los compuestos de flúor insolubles así obtenidos se extraen con agua acidificada y, del extracto obtenido, se precipita silicofluoruro alcalino por medio de sales alcalinas.
- 5). "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE COMPUESTOS DE FLUOR

323509

27



A PARTIR DE DISGREGACIONES DE FOSFATO BRUTO OBTENIDAS CON ACIDO NITRICO O CLORHIDRICO".

175

Esta Memoria consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 24 de Febrero de 1.966