

336772



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACIÓN Y EL APROVECHAMIENTO DEL ANHIDRIDO SULFUROSO", a favor de la firma francesa PROGIL, S.A., domiciliada en PARIS (8^e), 77, rue de Miromesnil.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la recuperación del anhídrido sulfuroso procedente de los efluentes industriales de una fabricación de ácido sulfúrico y para el aprovechamiento de este anhídrido en unidades de producción de ácido fosfórico por "vía húmeda", así como de fosfatos alcalinos.

Se sabe que, en la fabricación del ácido sulfúrico por el procedimiento llamado "de contacto", una parte (del orden del 2%) del anhídrido sulfuroso que se hace actuar no



= 2 =

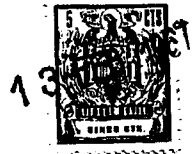
336772

se transforma en ácido sulfúrico y es así arrastrada en los efluentes gaseosos, lo que implica un riesgo de polución atmosférica. Existen ya, por cierto, numerosos procedimientos para la recuperación del anhídrido sulfuroso, sobre todo por absorción en soluciones de compuestos alcalinos. Pero el problema del aprovechamiento de las soluciones obtenidas suele ser de resolución difícil.

10. Se sabe, por otra parte, que cuando se fabrican fosfatos alcalinos por neutralización del ácido fosfórico con carbonatos o hidróxidos alcalinos, los fosfatos buscados se aíslan en forma de cristales, por enfriamiento de las soluciones emanantes de la neutralización. Las aguas residuales así obtenidas contienen todavía una pequeña proporción de fosfatos dialcalinos y/o trialcalinos; pero por lo general se las evacua sin recuperar estas sales, pues el tratamiento a que deberían someterse entonces no resultaría rentable.

20. Se sabe, por último, que en la preparación del ácido fosfórico por ataque de fosfato de calcio natural mediante ácido sulfúrico, el ácido fosfórico formado está ensuciado por numerosas impurezas, particularmente ácido fluorosilícico. Ahora bien, se ha demostrado, en la patente francesa nº 1.294.872, del 20 de abril de 1961, que la presencia de cationes alcalinos en la solución de ataque del mineral fosfatada favorece la eliminación del ácido fluorosilícico, gracias a la formación de fluorosilicato alcalino, poco soluble en el ácido fosfórico.

25.



= 3 =

336772

- Ahora se ha descubierto un procedimiento que permite hacer reaccionar entre sí los elementos residuales de las fabricaciones de ácido sulfúrico y de fosfatos alcalinos, de tal modo que resulten utilizables para la preparación del ácido fosfórico por vía húmeda. El procedimiento de este invento presenta así la ventaja de aprovechar, en un solo ciclo operatorio, dos residuos distintos de fabricación en un complejo industrial de producción de ácido sulfúrico, de ácido fosfórico y de fosfatos alcalinos.
- 5.
10. En su forma más general, el procedimiento conforme a este invento consiste en:
- 15.
- hacer absorber el anhídrido sulfuroso contenido en los efluentes gaseosos de una producción de ácido sulfúrico, por las aguas residuales de cristalización de fosfatos alcalinos, eventualmente con adición de una solución de carbonato o de hidróxido alcalinos;
 - hacer reaccionar la solución sulfítica o bisulfítica obtenida, ya sea con el aire, ya sea con ácido sulfúrico, para obtener sulfatos alcalinos neutros;
- 20.
- e introducir directamente la solución de sulfatos y fosfatos alcalinos, así obtenida, en la unidad de ataque del mineral fosfatado, para preparar el ácido fosfórico.



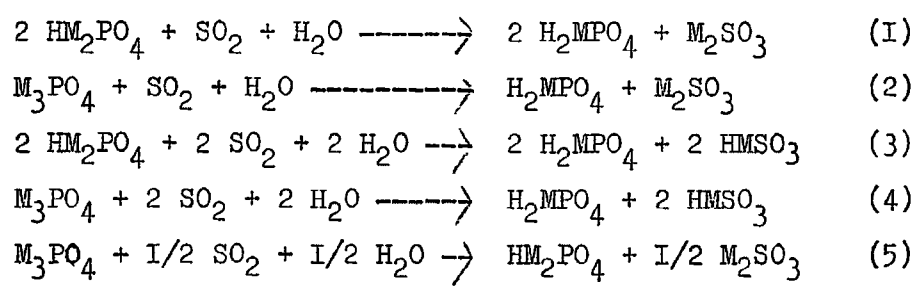
= 4 =

336772

En la primera etapa de absorción del anhídrido sulfuroso, se pueden utilizar, además de las aguas madres de cristalización de los fosfatos alcalinos, las aguas que han servido para el lavado de las impurezas eliminadas, mediante

5. filtración, de la mezcla bruta de neutralización del ácido fosfórico mediante carbonatos o hidróxidos alcalinos. Por este hecho, la concentración de la solución en sales puede variar entre amplios límites. Además, estas sales están constituidas por fosfatos dialcalinos y trialcalinos, cuyas proporciones respectivas pueden variar considerablemente. A tenor de la naturaleza y de la concentración de las soluciones salinas, así como de la cantidad de efluentes gaseosos participantes y del contenido de estos últimos en SO₂, pueden producirse las diversas reacciones siguientes

15. (M = metal alcalino):



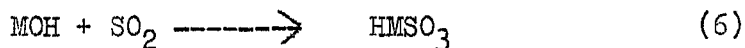
20. Cuando la cantidad de sales alcalinas es insuficiente para convertir el anhídrido sulfuroso en bisulfito, se puede añadir a las aguas fosfatadas cierta cantidad de hidróxido o de carbonato alcalinos, para obtener una de estas reacciones:

25.



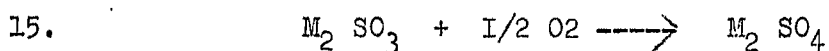
= 5 =

336772



5. La solución así obtenida contiene en esencia fosfatos monovalcalinos o divalcalinos y, según los casos, una cantidad predominante de sulfito alcalino o bien de bisulfito alcalino.

10. Cuando las cantidades de reactivos que intervienen son tales que se forma principalmente sulfito, se somete la solución a un tratamiento con aire que oxida el sulfito convirtiéndolo en sulfato, según la reacción:



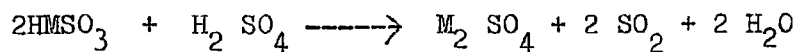
Este tratamiento con aire puede efectuarse sencillamente a la temperatura ordinaria y a la presión atmosférica.

20. En cambio, cuando existe formación predominante de bisulfito alcalino, se trata la solución con ácido sulfúrico, para formar sulfato, según la reacción.



= 6 =

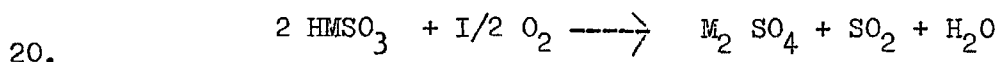
336772



5. Aunque pueda convenir cualquier concentración de H_2SO_4 , es ventajoso actuar con un ácido concentrado, por ejemplo al 90-98%.

10. El anhídrido sulfuroso así regenerado puede recogerse con facilidad desgasificando la solución mediante insuflación de aire. Si se regula convenientemente el caudal de aire que atraviesa el líquido en la operación de desgasificación, se obtiene una mezcla gaseosa con un contenido de anhídrido sulfuroso suficiente para reutilizarla en la fabricación de ácido sulfúrico.

15. En el caso de la formación predominante de bisulfito, no resultaría ventajoso proceder a la oxidación directa de la mezcla por medio de aire. En efecto, se produciría entonces la reacción



El anhídrido sulfuroso regenerado, en cantidad dos veces menor que en el tratamiento con ácido sulfúrico, sería arrastrado inmediatamente por el aire utilizado para la oxi-



13

= 7 =

336772

dación y, teniendo en cuenta el caudal de aire necesario para esta reacción, se hallaría en concentración tan débil en la mezcla gaseosa, que ésta no podría ser reciclizada a la unidad de fabricación de ácido sulfúrico.

5. Es posible elegir uno u otro de estos tratamientos de las aguas sulfíticas o bisulfíticas (y, como es natural, alternarlos entre sí) según la naturaleza y las cantidades de sustancias residuales disponibles al principio y en función de sus variaciones durante la marcha de las unidades industriales.
- 10.

La solución final que se obtiene después de los dos primeros estadios operatorios que se han expuesto contiene, en proporciones variables, un sulfato neutro alcalino, un fosfato monoalcalino y, eventualmente, un fosfato dialcalino.

15. Según la tercera etapa del procedimiento del invento, se introduce esta solución directamente en una unidad de fabricación de ácido fosfórico por ataque de fosfato natural con ácido sulfúrico.

20. La solución de sulfato y fosfatos alcalinos presenta, en efecto, la gran ventaja de proporcionar a la vez iones SO_4^{--} e iones alcalinos, unos y otros igualmente útiles en la fabricación de ácido fosfórico. Los iones SO_4^{--} participan en el ataque del mineral fosfatado y reducen así de manera correspondiente el consumo de ácido sulfúrico. Los iones alcalinos
25. contribuyen a obtener un ácido fosfórico puro, sobre todo por



el procedimiento descrito en la patente francesa citada antes, al fijar el ácido fluorosilícico en forma de fluorosilicato alcalino, poco soluble en el ácido fosfórico. Además, los iones PO_4 --- contenidos en la solución se recuperan asimismo en la

5. unidad de fabricación de ácido fosfórico.

Por lo tanto, gracias al procedimiento de este invento, las pérdidas de rendimiento habituales en las unidades clásicas de fabricación de ácido sulfúrico y de fosfatos alcalinos se compensan con la recuperación, en la unidad de fabricación de

10. ácido fosfórico, de los compuestos que no habían podido ser transformados u aislados en las operaciones industriales precedentes. Así, el 2% aproximadamente de anhídrido sulfuroso no transformado durante la fabricación de ácido sulfúrico se recupera y se utiliza íntegramente en forma de iones SO_4 ---

15. en la solución de ataque de los fosfatos naturales.

Como se comprende, aunque el procedimiento de acuerdo con este invento resulte particularmente ventajoso cuando se utilizan como medio de absorción las aguas residuales de fabricación de fosfatos, es evidente que entra en el cuadro de este

20. invento el empleo de cualquier solución de fosfatos alcalinos, para la absorción del anhídrido sulfuroso.

En la práctica, el procedimiento según este invento puede ponerse en práctica conforme a las condiciones que se describen a continuación, utilizando, por ejemplo, la instalación esquematizada en la figura 1 anexa.

25.



= 9 =

336772

Los efluentes gaseosos que contienen SO_2 entran en 1 al fondo de una torre de lavado 2. Chocan en contracorriente con la solución alcalina de fosfato pulverizada en 3, arriba de la torre, y son evacuados por 8 a la atmósfera. La solución enriquecida en SO_2 se derrama por 4, al pie de la torre, y de allí es reciclizada en parte, por una bomba 5, a la cúspide de dicha torre. El sobrante se derrama a un depósito intermediario 6.

10. El pH de esta solución está medido a 4 y, según su valor, actúa sobre la admisión de las aguas fosfatadas por mediación de una compuerta reguladora 7 y, eventualmente, sobre la admisión de una solución de ajuste, de carbonato o hidróxido alcalino, por mediación de una compuerta reguladora 7bis.

15. Según la cantidad y la alcalinidad de las aguas fosfatadas de que se dispone respecto a la cantidad de SO_2 , caben varias posibilidades de regulación del pH. Cuando la alcalinidad corresponde aproximadamente a la formación de sulfito, se realizan las reacciones (1) y (2) citadas antes, fijando el pH en un valor comprendido entre 7 y 7,2.

20. Si, en virtud de haber disminuído la concentración en SO_2 en los efluentes gaseosos, la alcalinidad es superior a la formación de sulfito, lo que comprueba por el aumento del volumen de aguas fosfatadas en almacenamiento, se realiza parcialmente o por completo la reacción (5), aislando momentánea-



336772

mente el circuito de regulación de la compuerta 7 para que ésta se abra al máximo.

5. Cuando la reserva de aguas fosfatadas ha vuelto a su volumen normal, se pone otra vez en servicio el circuito de regulación de la compuerta 7.

10. Cuando se dispone, respecto al SO₂, de una alcalinidad correspondiente más o menos a la formación de bisulfito, se realizan las reacciones (3) y (4), fijando el pH en un valor comprendido entre 4,6 y 4,8. Si la alcalinidad, a causa del aumento de la concentración de SO₂ en los efluentes gaseosos, es inferior a la formación de bisulfito, lo que se comprueba por la disminución del volumen de aguas fosfatadas en almacenamiento, se realizan en parte o totalmente las reacciones (6) o (7). Para ello se aísla momentáneamente el circuito de regulación de la compuerta 7, a fin de que ésta se cierre o abra

15. en grado mínimo, y se pone en servicio al circuito de regulación sobre la compuerta 7bis, de admisión de carbonato o de hidróxido alcalino, para que el pH de la solución en la parte baja de la torre se mantenga en un valor igual o ligeramente superior a 4,6.

20. Cuando la reserva de aguas fosfatadas ha vuelto a su volumen normal, se pone otra vez en servicio el circuito de regulación de la compuerta 7.

25. Las calorías aportadas por los efluentes gaseosos y por el calor de formación del sulfito y del bisulfito se eliminan por medio de un refrigerador 9, situado en el circuito de



= 11 =

336772

reciclización. El caudal de solución reciclizada se regula convenientemente para que la temperatura de la solución que circula en la torre se mantenga, de preferencia, a menos de 40°C.

5. Las aguas sulfitadas o bisulfitadas que se recogen en 6 se bombean en 10 y se pulverizan en 11, en la cima de una torre 12 prácticamente idéntica a la primera. La reciclización de la solución por medio de la bomba 13 asegura la homogeneidad del conjunto.
10. Si la solución pulverizada contiene sulfito, se introduce por 14, en la parte baja de la torre, una corriente de aire suficiente para oxidar todo el sulfito. El aire se evacua a la atmósfera en 17, en la cima de la torre. Si la solución pulverizada contiene bisulfito, se regula el pH de la solución recogida en 15, en la parte baja de la torre, a un valor comprendido entre 1 y 15, por actuación sobre la compuerta reguladora 16 de la admisión de ácido sulfúrico concentrado, pulverizado, por 19, en la cima de la torre. En este caso se reduce el caudal de aire admitido por 14, para obtener, después
15. de la desgasificación de la solución bisulfitada, una mezcla gaseosa con un título volumétrico de 6 a 8% de SO₂. Esta mezcla gaseosa se recicla por 18 a la sección de fabricación de ácido sulfúrico."
20. Por último, la solución de sulfato neutro y fosfato monoalcalino, que eventualmente contiene fosfato dialcalino o ácido sulfúrico, se derrama por rebosamiento al depósito de
- 25.



336772

almacenamiento 20, para ser bombeada y enviada por 21 al departamento de fabricación de ácido fosfórico.

El ejemplo que sigue, expuesto a título no limitativo, ilustra el procedimiento de acuerdo con este invento.

5.

EJEMPLO

10. Para 2 m³ de aguas de lavado y aguas madres procedentes de la fabricación de fosfatos sódicos y que contienen 41,3 g por litro de Na₂HPO₄ y 90 g/litro de Na₃PO₄, se dispone de 25.000 m³ de efluentes gaseosos que contienen en volumen 0,2% de SO₂.

15. La solución de fosfatos contiene una cantidad de compuestos alcalinos que corresponde a 86 kg de Na₂O capaz de reaccionar, y los efluentes gaseosos aportan 143 kg de SO₂.

20. Para fijar 143 kg de SO₂ en forma de sulfito, se necesitan 138 kg de Na₂O; y para fijarlos en forma de bisulfito, se necesitan 69 kg de Na₂O. No se utilizan, pues, más que 1,6 m³ de solución que contiene 69 kg de Na₂O, y se almacenan provisionalmente 0,4 m³ de solución.

25. Estos 1,6 m³ de solución se pulverizan en la cima de la primera torre de absorción y son atravesados en contracorriente por las 25.000 m³ de efluentes gaseosos. En el depósito intermediario se recogen alrededor de 1,6 m³ de solución que contiene 161 kg de fosfato monosódico, 182 kg de bisulfito sódico y 62 kg de sulfato sódico.



336772

Los gases evacuados en la cima de la torre contienen 0,004% de SO_2 en volumen.

5. Seguidamente se pulveriza la solución en la cima de la segunda torre, al mismo tiempo que se pulverizan 140 kg de ácido sulfúrico al 92%.

10. Simultáneamente, la solución es atravesada a contracorriente por 500 m^3 de aire insuflados por la parte baja de la torre. En el depósito intermedio se recogen alrededor de $1,6 \text{ m}^3$ de solución que contiene 161 kg de fosfato monosódico, 0,3 kg de bisulfito sódico, 186 kg de sulfato sódico y 43 kg de ácido sulfúrico. Esta solución se envía a la fabricación de ácido fosfórico. En la cima de la torre, se recogen 540 m^3 de una mezcla gaseosa con un título de 7,25% de SO_2 , en volumen, que se envían a la fabricación de ácido sulfúrico.

20. Después de repetir tres veces esta operación, se dispone de una reserva de $3,2 \text{ m}^3$ de solución para 25.000 m^3 de efluentes gaseosos. Resulta entonces posible realizar, en la primera torre, la fijación del SO_2 en forma de sulfito.

25. La composición de los efluentes gaseosos recchados en la cima de esta torre permanece invariable; pero se recogen, en la parte ~~baja~~ de la torre, alrededor de $3,2 \text{ m}^3$ de solución que contiene 322 kg de fosfato monosódico, 220 kg de sulfito sódico y 62 kg de sulfato sódico.

336772



Esta solución se pulveriza luego en la cima de la segunda torre y es atravesada a contracorriente por 20.000 m³ de aire, insuflados en la parte baja de la torre. Este aire se echa a la atmósfera en la cima de la torre, mientras que en el depósito intermediario se recogen alrededor de 3,2 m³ de solución que contiene 322 kg de fosfato monosódico, 0,35 kg de sulfito sódico y 310 kg de sulfato sódico. Esta solución se envía, como en el primer caso, a la fabricación de ácido fosfórico.



= 15 =

336772

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad francesa nº PV. 46.938 del 14 de febrero de 1966:

5. 1. Procedimiento para la recuperación y el aprovechamiento del anhídrido sulfuroso, contenido en los efluentes gaseosos de una fabricación de ácido sulfúrico, dentro de un complejo industrial de producción de ácido sulfúrico, ácido fosfórico y fosfatos alcalinos, procedimiento que se caracteriza por hacerse absorber el anhídrido sulfuroso por una solución de fosfatos alcalinos, someterse luego la solución obtenida a una oxidación por medio de aire o a un tratamiento con ácido sulfúrico y a continuación introducirse directamente en una unidad de fabricación de ácido fosfórico por vía húmeda la solución de sulfatos y fosfatos alcalinos así recuperada.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la solución de fosfatos alcalinos está constituida por las aguas madres de cristalización y, eventualmente, de lavado de fosfatos alcalinos procedentes de una unidad de
- 15.

producción de estos fosfatos.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que la solución de fosfatos tiene una adición de hidróxido o carbonato alcalinos.
 5. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que la oxidación con aire se efectúa cuando la solución emanada de la fase preliminar de absorción es rica en sulfite alcalino.
 10. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el tratamiento con ácido sulfúrico se efectúa cuando la solución emanada de la fase preliminar de absorción es rica en bisulfite alcalino.
 15. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que el anhídrido sulfuroso, eventualmente regenerado, se recicla a la unidad de fabricación de ácido sulfúrico.
 20. 7. Procedimiento para la recuperación y el aprovechamiento del anhídrido sulfuroso.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecisiete hojas, foliadas y escritas a



= 17 =

336772

máquina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación correspondiente.

Madrid, a 13 FEB. 1967

p.a.

JAIIME ISERN

Firmado: LUIS REY PADILLA

336772

