

B 222  
BL.U.S. 526.414 /580.309  
PBW(WMP)

345 146 345 146



21 DIC: 1961

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
en  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de PULLMAN INCORPORATED, entidad norteamericana,  
establecida en 200 South Michigan Avenue, Chicago, Illi-  
nois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR CANTIDADES APROVECHABLES DE  
MATERIALES CATIONICOS O ANIONICOS DE UN MATERIAL QUE CONTIENE UN RADICAL ACIDO"

(Clase Internacional B01d y C02c)

POOR  
QUALITY



218

P.- 36.300

B. 222  
Bl. U.S. 526414/580.309  
PBW (WMP)

El presente invento se refiere a un método para la eliminación de iones del tipo aniónico y catiónico desde materiales que los contienen. De acuerdo con un aspecto del presente invento, se crea un método particular para el tratamiento de líquidos residuales contaminados con un material que comprende un radical ácido, para liberar a los líquidos del contaminante, de forma que se pueda evacuar el líquido resultante según se desee, sin eventual contaminación de las vías acuáticas. De acuerdo con otro aspecto del presente invento, se crea un método particular para la recuperación, desde un material de bajo valor que comprende un radical ácido en asociación con cationes hidrógeno, amonio o metálicos, de al menos una porción del material en forma de un producto valioso del procedimiento, y sin la formación de un subproducto que, de otra manera, sería de poco valor y causaría un problema de contaminación en su evacuación.

Un problema siempre creciente hoy día es el de la contaminación de las vías acuáticas por líquidos residuales agrícolas, de minería, industriales y domésticos, que contienen una variedad de contaminantes, de los cuales los materiales que contienen fosfa-

18.9.67.

- 2 - 345146



tos, sulfatos, nitratos y cloruros son solamente ejemplos típicos. Por ejemplo, en la industria del acero, los líquidos agotados de decapado con ácido sulfúrico y ácido clorhídrico contienen usualmente sulfato ferroso y cloruro ferroso y, aunque los ácidos agotados que contienen un contenido relativamente alto de dichas sales pueden ser evacuados temporalmente en pozos profundos, las sales se infiltran gradualmente en el suelo o en la tierra, desaguan en las vías acuáticas, y originan un problema de contaminación. La contaminación se deriva también de operaciones de minería, en las que se utilizan ácidos minerales para extraer el mineral. Por ejemplo, en el tratamiento del mineral de ilmenita para separar óxido de titanio de óxido de hierro, el mineral es tratado con ácido sulfúrico para disolver el óxido de hierro en forma de sulfato ferroso, el cual es evacuado de forma deseable por medios distintos que los de verterlos simplemente en pozos, corrientes o en el mar. Un grave riesgo para el agua resulta también de la concentración, siempre creciente en las aguas subterráneas, de cantidades de ácidos derivadas de los fertilizantes de nitratos y fosfatos, las cuales cantidades llegan eventualmente a las aguas de los ríos en forma de desagües procedentes de tierras agrícolas. Las cantidades de fosfato que se derivan de

18.9.67.



los detergentes también originan un grave problema de contaminación por evacuación en las aguas fecales domésticas, o en los líquidos residuales en los lugares de instalaciones de fabricación de productos químicos.

5 Otro subproducto industrial de valor comercial relativamente bajo, que requiere la eliminación o evacuación es el cloruro de calcio. Por ejemplo, se forman cantidades grandes de este último compuesto en el procedimiento bien conocido de Solvay, para producir carbonato de sodio, en el cual se recupera amoníaco desde el

10 subproducto de cloruro de amonio por tratamiento de este último con cal. Además del muy grave problema de contaminación causado por estos diversos subproductos de fosfato, nitrato, sulfato y cloruro, la simple evacuación de los mismos también da como resultado la

15 pérdida de compuestos químicos por lo demás valiosos, tales como los de fósforo, nitrógeno, azufre y cloruro.

Una realización adicional del invento concierne al tratamiento de un material que contiene fosfato para recuperar desde el mismo las cantidades de fósforo.

20

Una realización adicional concierne a un método para la eliminación de halogenuros desde materiales que los contienen, el cual método dá como resultado.

25

18.9.67.



sultado el desprendimiento o liberación de las cantidades de halogenuros en forma de halogenuros de hidrógeno.

5 Una realización adicional crea una mejora en la conversión de cloruro de amonio en amoniaco, el cual método evita la formación del subproducto de cloruro de calcio.

10 De acuerdo con el presente invento, se crea un procedimiento para eliminar las cantidades o valores catiónicas o aniónicas desde un material que contiene un radical ácido, que comprende poner en contacto a dicho material con óxido de plomo y/o carbonato de plomo básico, para formar un precipitado de plomo y del radical ácido, hacer reaccionar el precipitado  
15 con un medio reductor para formar plomo elemental, hacer reaccionar el plomo elemental para regenerar uno de los antedichos compuestos de plomo, y hacer pasar a dicho compuesto de plomo regenerado a la etapa de precipitación, siendo eliminado un material sustancialmente exento del radical ácido después de la etapa de precipitación, y/o siendo eliminado un producto  
20 que contiene al menos una porción constituyente del radical ácido después de la etapa de reducción.

25 La reacción de precipitación se lleva a cabo en un medio acuoso bajo condiciones de temperatura  
18.9.67.



ra y presión tales que el medio acuoso es mantenido  
en la fase líquida. El medio acuoso de la reacción de  
precipitación es mantenido apropiadamente a una tempe-  
ratura entre aproximadamente 15°C y el punto de ebu-  
llición de la solución que, a la presión atmosférica,  
es usualmente de aproximadamente 110°C. Además de la  
formación de una sal de plomo del radical ácido, que  
se disolvió en el medio acuoso, se forma también un  
segundo producto derivado de los cationes con los que  
estaba asociado originalmente el anión en la solución  
tratada. El producto de reacción que comprende la sal  
de plomo precipitada, es separado del medio de preci-  
pitación acuoso, es secado preferiblemente al menos  
parcialmente, y después es hecho reaccionar en una  
atmósfera reductora, tal como un gas que contiene hi-  
drógeno, para convertir en plomo elemental al plomo  
combinado, preferiblemente en fase fundida, y el agen-  
te precipitante es entonces regenerado a partir del  
plomo elemental y es reciclado a la etapa de precipi-  
tación. De esta manera, se crea un procedimiento cí-  
clico, regenerador o regenerativo y continuo, que po-  
see un cierto número de importantes ventajas. Además de  
la capacidad de reducir la concentración del contami-  
nante en la solución que es tratada hasta un nivel de  
aproximadamente 1 a 1000 partes por millón o menos de  
18.9.67.



forma que el medio acuoso remanente sea purificado del contaminante indeseable, el método conduce también a la formación de un producto recuperable del procedimiento, que se deriva de una parte constituyente de una o de ambas porciones aniónica y catiónica del compuesto que es eliminado de la solución acuosa tratada.

Tal como se ha indicado anteriormente, el agente precipitante empleado en la práctica de este invento, comprende al menos uno de los compuestos de óxido de plomo o carbonato de plomo básico. El término "óxido de plomo", tal como se utiliza aquí, se refiere al monóxido de plomo ( $\text{PbO}$ ), y se pretende que incluya tanto las formas anhidra como hidratada del mismo. El término "carbonato de plomo básico", tal como se utiliza aquí, se refiere a un compuesto que tiene al menos un mol de carbonato de plomo,  $\text{PbCO}_3$ , y usualmente no más de dos moles del mismo, combinados con un mol de monóxido de plomo, e incluye también tanto las formas anhidra como hidratada del carbonato de plomo básico, tales como por ejemplo  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$  y  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (también expresado en la forma de  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ), incluyendo las formas intermedias. Se ha de sobreentender que el carbonato de plomo básico puede ser introducido como tal en la zona de reacción de precipitación, o puede ser formado "in situ" intro

25  
18.9.67.



duciendo por ejemplo óxido de plomo en la zona de precipitación y haciendo pasar dióxido de carbono a través del medio acuoso de reacción de precipitación. Está incluida dentro del alcance del presente invento la  
 5 utilización de óxido de plomo y carbonato de plomo básico, en combinación entre ellos, en cualquier proporción, así como en combinación con impurezas tales como compuestos de antimonio, plata, hierro y titanio, dependiendo del origen, naturaleza u otro manantial. Por  
 10 ejemplo, un manantial económico o rentable de plomo en combinación con antimonio es el de los recortes de plomo de baterías de acumuladores, cuyo contenido de plomo oscila usualmente entre aproximadamente 87 y aproximadamente 93% en peso de la aleación de plomo y anti-  
 15 monio. Agentes precipitantes apropiados para ser utilizados en el método de este invento se derivan de dichas aleaciones por oxidación de las mismas con y sin la presencia de dióxido de carbono.

En la operación o etapa de precipitación del método de este invento, el agente precipitante, que comprende al menos uno de los compuestos de óxido de plomo o carbonato de plomo básico, es hecho reaccionar con una solución acuosa que contiene un material que comprende un radical ácido en una cantidad suficiente para formar un precipitado insoluble en agua

18.9.67.

345146



que comprende plomo y el radical ácido. El término "radical ácido" se utiliza aquí con su significado comúnmente aceptado y se refiere a un radical monovalente o polivalente, que se deriva de un ácido monovalente o polivalente sustrayendo o retirando uno o más átomos de hidrógeno desde el ácido. Una clase de radicales ácidos que son eliminados desde soluciones que los contienen después de un tratamiento con el óxido de plomo o el carbonato de plomo básico para formar la correspondiente sal de plomo, son los aniones inorgánicos derivados de un ácido mineral. Dichos radicales ácidos incluyen: (1) aniones derivados de ácidos inorgánicos oxigenados, tales como: los ácidos fosfórico, fosforoso, sulfúrico, sulfuroso, nítrico, perclórico, bromíco, bórico, mangánico, permangánico, vanádico, crómico, percrómico, molibídico, wolfrámico, arsénico, silícico y selénico, incluyendo las formas orto, meta y piro; y (2) aniones derivados de ácidos inorgánicos no oxigenados, también citados como hidrácidos, HY, en que H es hidrógeno e Y es uno cualquiera de los halógenos u otros elementos no metálicos, incluyendo azufre y selenio, tales como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fluorhídrico, sulfuro de hidrógeno y seleniuro de hidrógeno. Una segunda clase de radicales ácidos que son precipitados de forma conveniente

18.9.67.

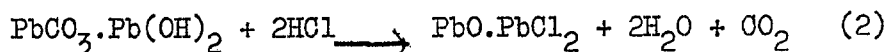
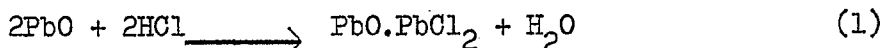


desde materiales que los contienen por el método de este invento, es la de los derivados de compuestos orgánicos que dan una reacción ácida en agua, tales como los ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos mono-  
5 básicos o polibásicos, fenoles, y ácidos sulfónicos aromáticos. Ejemplos típicos de dichos radicales ácidos que comprenden un grupo orgánico son los derivados del ácido benzoico; ácidos grasos, tales como ácido esteárico; fenol y orto-dihidroxifenol; y ácido benzenosulfónico. Se ha de sobreentender que aunque, por  
10 razones de conveniencia de definición, el radical ácido es citado como uno que se deriva de uno de los antedichos ácidos minerales o compuestos ácidos orgánicos, el radical ácido puede estar presente en el medio de  
15 reacción de precipitación en asociación con diversos cationes incluyendo cationes hidrógeno, amonio y metálicos. Además de lograr la eliminación del radical ácido durante la etapa de precipitación, una ventaja adicional del método de este invento consiste en que  
20 el catión, con el que está asociado el radical ácido, también es eliminado de la solución que está siendo tratada.

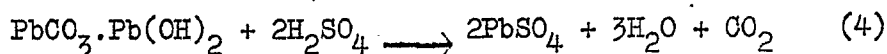
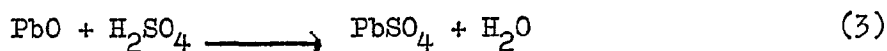
Correspondientemente, al mismo tiempo que reduce la concentración del radical ácido disuelto en la solución que está siendo tratada, la reacción de  
25  
18.9.67.



precipitación conduce también a la conversión del catión, con el que el anión está asociado originalmente en la solución tratada, a una forma que es inocua (por ejemplo agua), o que es separada físicamente con facilidad de la solución en forma de un compuesto volátil o de un compuesto insoluble en agua. Cuando la solución que está siendo tratada comprende uno o más de los antedichos ácidos minerales o compuestos ácidos orgánicos, el catión es hidrógeno, y durante la precipitación del radical ácido en forma de sal de plomo, el hidrógeno se convierte en agua. Por ejemplo, cuando el ácido mineral, que ha de ser eliminado de la solución por el método de este invento, es ácido clorhídrico, la reacción de precipitación se realiza de forma que se precipita oxicloloruro de plomo y se forma agua, tal como se representa típicamente en las reacciones de las ecuaciones (1) y (2) siguientes:



Tienen lugar reacciones similares cuando la solución tratada comprende ácido sulfúrico, tal como se muestra por las siguientes ecuaciones:

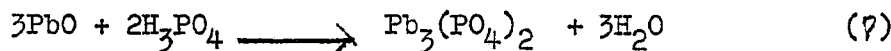
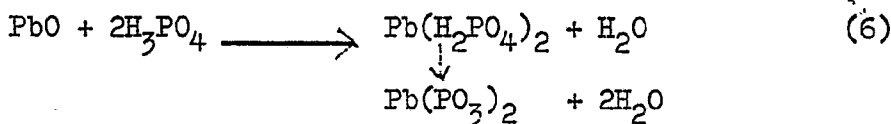
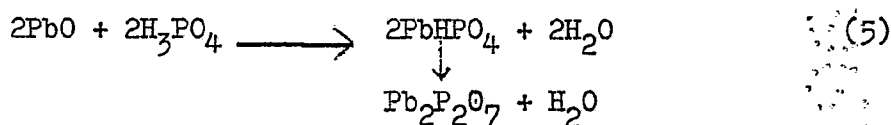


25 Cuando la solución que está siendo tratada comprende  
18.9.67.



210

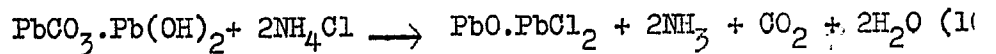
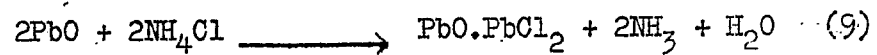
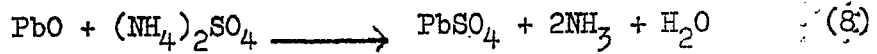
ácido fosfórico, la reacción se desarrolla para producir una mezcla de fosfatos (u ortofosfatos) dibásicos, monobásicos y tribásicos, perdiendo agua los compuestos dibásicos y monobásicos durante la subsiguiente etapa de secado para formar, respectivamente, pirofosfatos y metafosfatos, siendo ilustradas las diversas reacciones por las siguientes ecuaciones:



Tal como se describe seguidamente con mayor detalle, la reacción de precipitación se lleva a cabo de manera que se hace mínima la formación de ortofosfato de plomo (ecuación 7).

Cuando el radical o anión ácido que ha de ser eliminado está asociado con un catión de amonio, la reacción de precipitación se desarrolla tal como se ilustra en las ecuaciones (8) a (10) siguientes, en las que el cloruro de amonio y el sulfato de amonio representan típicamente a las sales de amonio que son eliminadas desde las soluciones que las contienen.

18.9.67.



5 Tal como se muestra en estas ecuaciones, los radicales sulfato y cloruro son convertidos, respectivamente, en sulfato de plomo y oxiclорuro de plomo, y el catión amonio es convertido y desprendido en forma de un producto valioso recuperable de la etapa de precipitación, a saber amoníaco.

10 Con el fin de reducir sustancialmente la concentración, en la solución que está siendo tratada, del catión disuelto con el que está asociado el radical ácido, el catión puede ser también un catión metálico cuyo correspondiente derivado de óxido o carbonato sea sustancialmente insoluble en agua. Como dichos

15 compuestos precipitados dan en agua un pH menor que 10,4, que es el pH del óxido de plomo en agua, no se verifica la reacción inversa, es decir la nueva conversión de la sal de plomo en la forma del agente precipitante. Una clase de tales cationes metálicos es la

20 de los derivados de un metal pesado, es decir un metal que tiene una densidad superior a 4, tales como metales de los grupos IB a VIIB, y los metales del grupo del hierro, incluyendo hierro, cobalto y níquel. Dichos cationes metálicos son convertidos, durante la

25 18.9.67.

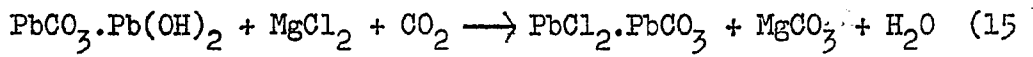
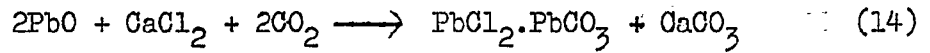


etapa de precipitación, en sus derivados insoluble:  
de óxido o carbonato, dependiendo del agente precipi-  
tante particular empleado. Por ejemplo, cuando la so-  
lución tratada comprende cloruro ferroso o sulfato  
5 ferroso, tienen lugar las siguientes reacciones:  
$$2\text{PbO} + \text{FeCl}_2 \longrightarrow \text{PbO.PbCl}_2 + \text{FeO} \quad (11)$$
$$\text{PbO} + \text{FeSO}_4 \longrightarrow \text{PbSO}_4 + \text{FeO} \quad (12)$$
$$\text{PbCO}_3.\text{Pb(OH)}_2 + \text{FeCl}_2 \longrightarrow \text{PbO.PbCl}_2 + \text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (13)$$
Tal como se ilustra, el radical ácido es convertido  
10 de nuevo en el correspondiente precipitado de sal de  
plomo, y el metal pesado es eliminado de la solución  
en forma de un óxido insoluble en agua, el cual, de  
acuerdo con las ecuaciones (11) y (12) es óxido de  
hierro, o en forma de carbonato insoluble en agua,  
15 que, tal como se ilustra en la ecuación (13), es car-  
bonato de hierro.

Una segunda clase de cationes metálicos  
que pueden ser eliminados de la solución tratada en  
forma de producto insoluble, son los cationes de los  
20 metales alcalino-térreos, incluyendo los derivados de  
magnesio, calcio, estroncio y bario. Con el fin de rea-  
lizar la conversión sustancial de los cationes de me-  
tal alcalino-térreo en un producto insoluble de la  
precipitación, estos son convertidos en sus correspon-  
25 dientes derivados de carbonato. Esto se logra realizan  
18.9.67.



do la reacción de precipitación bajo suficiente canti-  
 dad de dióxido de carbono para formar un carbonato de  
 metal alcalino-térreo junto con un complejo con carbo-  
 nato de plomo de la sal de plomo del radical ácido, de  
 acuerdo con las siguientes ecuaciones:



El agente precipitante es añadido a la zo-  
 na de reacción de precipitación en una cantidad sufi-  
 ciente para satisfacer al menos las exigencias o nece-  
 sidades estequiométricas de la deseada reacción de pre-  
 cipitación. Con el fin de formar una sal de plomo del  
 radical ácido, el agente precipitante es añadido de  
 forma general en una cantidad suficiente para propor-  
 cionar una proporción mínima de equivalentes de 1:1,  
 definida aquí como el número de equivalentes de plomo  
 bivalente en el agente precipitante, por cada equiva-  
 lente del radical ácido, considerando que la basicidad  
 del mismo está presente en el precipitado final. La  
 proporción particular de equivalentes, empleada para  
 realizar cualquier reacción particular, depende de va-  
 rios factores, tales como la naturaleza del radical  
 ácido que ha de ser precipitado (por ejemplo su esta-  
 do de oxidación), la solubilidad de la sal de plomo  
 que se forma, y la facilidad relativa con la que la

18.9.67.



5 sal de plomo precipitada se convierte en plomo elemental en la subsiguiente reacción de reducción. Cuando el radical ácido es uno de los antedichos aniones monovalentes, tales como halogenuro, nitrato, carboxilato, etc., la reacción de precipitación se desarrolla con formación inicial de la sal de plomo simple, Pb (radical ácido)<sub>2</sub>, tal como dicloruro de plomo, tal como se ilustra en las ecuaciones siguientes, que se corresponden, respectivamente, con las ecuaciones (1) y (2) anteriores:

10 
$$\text{PbO} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (16)$$

$$\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 + 4\text{HCl} \longrightarrow 2\text{PbCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \quad (17)$$

De acuerdo con estas ecuaciones, se observa que la proporción mínima de equivalentes es de 1:1. Alternativamente, las cantidades relativas de los reaccionantes pueden ser expresadas en forma de una proporción molar, en cuyo caso, desde luego, debe tomarse en consideración la valencia del radical ácido. Por ejemplo, cuando el radical ácido es monobásico, la proporción molar mínima es de 0,5:1, definida como el número de átomos de plomo en el agente precipitante por cada mol de radical de ácido monobásico. Sin embargo, con el fin de disminuir la solubilidad, en la solución acuosa tratada, de las sales de plomo que se derivan de los radicales monovalentes, se emplea un exceso del

15

20

25  
18.9.67.

345146

POOR QUALITY



agente precipitante suficiente para formar el complejo  
básico o las oxisales, tales como las que tienen la  
fórmula empírica,  $n\text{PbO} \cdot \text{PbY}_2$ , en que n tiene usualmen-  
te un valor numérico entre 1 y 4, e Y es uno de los  
5 antedichos aniones monovalentes. Por ejemplo, con el  
fin de disminuir el producto de solubilidad de las sa-  
les de dihalogenuro de plomo, la proporción molar es,  
al menos de aproximadamente 1:1, que corresponde a una  
proporción de equivalentes de al menos 2:1, de forma  
10 que la sal simple de halogenuro de plomo es converti-  
da en una forma menos soluble en agua, tal como un com-  
plejo de la misma con PbO tal como en las sales bási-  
cas de halogenuro de plomo u oxihalogenuros de plo-  
mo que tienen la fórmula empírica  $n \text{PbO} \cdot \text{PbX}_2$ , en que  
15 X es uno cualquiera de los halógenos, y n tiene un va-  
lor de 1 a 4. Cuando n es aproximadamente 1, tiene lu-  
gar la reacción de precipitación tal como se ilustra  
en las anteriores ecuaciones (1), (2), (9) a (11) y  
(13). Con el fin de lograr una eliminación sustancial-  
mente completa del ion halogenuro disuelto (o de otro  
20 radical monovalente) desde la solución tratada, y cla-  
rificar o purificar simultáneamente la solución del  
cación disuelto con el que está asociado originalmen-  
te el radical ácido en la solución, es decir para re-  
ducir el contenido del contaminante hasta un nivel o

25  
18.9.67.



grado de aproximadamente 100 p.p.m. o menos, se emplea una proporción molar de al menos 2:1 con el fin de formar cantidades sustanciales de los complejos superiores menos solubles, tales como  $2\text{PbO.PbX}_2$  y  $3\text{PbO.PbX}_2$ . Como aumenta la solubilidad en agua de la sal de plomo inicialmente formada, la reacción de precipitación se realiza empleando un exceso suficiente de agente precipitante con el fin de formar un complejo de la sal con óxido de plomo en exceso, para formar los correspondientes compuestos oxidicos o básicos de plomo, menos solubles. Por ejemplo, entre las sales de plomo más solubles en agua se encuentran las de algunos aniones monovalentes, tales como acetato de plomo y perclorato de plomo y, cuando se emplea el presente método para precipitar dichos aniones de soluciones acuosas de los mismos, el agente precipitante es añadido a la solución en una cantidad suficiente para proporcionar una proporción molar de al menos 4:1, que corresponde a una proporción de equivalentes de al menos 8:1.

Para formar un precipitado que comprende plomo y un anión bivalente disuelto desde soluciones que los contienen, el agente precipitante es añadido a la zona de reacción de precipitación en una cantidad al menos suficiente para satisfacer las necesidades es

18.9.67.



tequiométricas mínimas para formar la sal simple de plomo y anión bivalente, que es de 1:1, expresada en forma de la proporción mínima de equivalentes o de la proporción molar, tal como se muestra en las anteriores ecuaciones (3), (4), (8) y (12), que ilustran la eliminación de aniones sulfato. Con el fin de disminuir la solubilidad en agua de las sales simples tales como sulfato de plomo, por ejemplo, se emplea una proporción molar de al menos 1,1:1 expresada en forma del número de átomos de plomo en el agente precipitante por mol de radical divalente, para favorecer la formación de complejos que tienen la fórmula general  $x \text{ PbO.Pb}(\text{radical divalente})$ , en que  $x$  tiene un valor numérico entre 0,1 y 4, tal como en los oxisulfatos de plomo,  $1/2 \text{ PbO.PbSO}_4$  y  $\text{PbO.PbSO}_4$ , etc. Se ha de sobreen tender que cuando la reacción de precipitación se realiza bajo dióxido de carbono, el óxido de plomo (PbO) de las sales complejas precipitadas tiene tendencia a absorber dióxido de carbono para resultar o quedar en la forma de  $\text{PbCO}_3$ , tal como se muestra en las anteriores ecuaciones (14) y (15).

Para precipitar radicales de mayor valencia, resulta más compleja la naturaleza de la sal de plomo precipitada. Por ejemplo, cuando la solución tratada comprende aniones de fosfato, se forma una

18.9.67.



mezcla de diversos fosfatos de plomo, tal como se muestra en las anteriores ecuaciones (5) a (7). Aunque cualquiera de las reacciones libera o clarifica al agua sustancialmente de fosfatos, se prefiere hacer mínima la aparición de la reacción de la ecuación (7), es decir la formación de ortofosfato de plomo. Esto es deseable para el subsiguiente tratamiento del fosfato de plomo precipitado, por el hecho de que el ortofosfato de plomo requiere temperaturas sustancialmente más altas, para su subsiguiente conversión en plomo elemental en la etapa de reducción, comparado con las temperaturas requeridas para reducir los pirofosfatos y metafosfatos de plomo. Correspondientemente, con el fin de hacer mínima la formación de ortofosfato de plomo, se mantiene a la proporción molar de reaccionantes, expresada como el número de moles de óxido de plomo ( $PbO$ ) por mol de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) en la solución tratada, en un valor menor de aproximadamente 3:2, que es la proporción estequiométrica requerida para la formación de ortofosfato. Preferiblemente, la proporción molar es de aproximadamente 1:1, preferiéndose particularmente una proporción molar menor de 1:1, con el fin de favorecer la formación de los pirofosfatos y metafosfatos de plomo como las respectivas sales precipitadas predominantes.

25  
18.9.67.

Cuando el objetivo principal de la reacción de precipitación es el de producir agua no contaminada, es importante tener presente en la zona de reacción un suficiente exceso de agente precipitante y, con este fin, se añade el agente precipitante en un exceso molar de aproximadamente 10% por encima de las proporciones molares mínimas antes indicadas, aunque se puede emplear un mayor exceso sin apartarse del alcance de este invento. Desde el punto de vista de las consideraciones prácticas y de la subsiguiente manipulación de las fases sólidas separadas desde el medio acuoso, se evita usualmente un exceso molar de 100%.

El origen de los iones eliminados por el método de este invento no es crítico para la factibilidad del procedimiento, y puede ser de una variedad de líquidos residuales o de subproductos y de medios acuosos contaminados. Ejemplos de tales líquidos, que son tratados por el método de este invento, incluyen: líquidos de decapado de acero que comprenden ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, líquido de cloruro de amonio producido durante el procedimiento de Solvay; líquidos obtenidos por extracción, con medios ácidos, de minerales tales como mineral de ilmenita y minerales que contienen fosfato; agua de evacuación o de de

18.9.67.



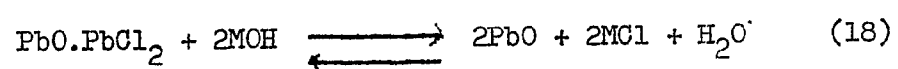
sagüe procedentes de minas, que contienen sulfuro de  
hierro u otras piritas, sulfuros que experimentan oxida-  
ción bacteriana y/o química para formar contaminan-  
tes de sulfato; subproductos industriales y otras co-  
5 rrientes residuales que comprenden fenol, detergentes  
que contienen fosfatos, detergentes sulfonados, y so-  
luciones que contienen el cloruro de calcio producido  
como subproducto en el método de la clorhidrina para  
fabricar óxido de propileno; líquidos de producción de  
10 pasta de papel, que comprenden sulfitos o cloruros; y  
vías acuáticas que contienen una concentración rela-  
tivamente alta de fosfatos y nitratos. La aplicabili-  
dad del presente invento no está limitada al tratamien-  
to de soluciones residuales o de subproductos disponi-  
15 bles, sino que también éste es aplicable al tratamien-  
to de soluciones preparadas de cualquier compuesto  
que contenga uno de los antedichos cationes y radica-  
les ácidos, para convertir al menos una porción del  
compuesto en un producto más valioso. Por ejemplo, la  
20 combinación de las etapas del procedimiento aquí des-  
critas, puede ser utilizada para la producción de fós-  
foro puro a partir de ácido fosfórico de procedimien-  
to húmedo.

Se ha de sobreentender que se puede reali-  
25 zar durante la reacción de precipitación cualquier com-  
18.9.67.

21 DIC 1967



binación de las reacciones antes descritas, sin apartarse del alcance de este invento. Por ejemplo, los líquidos de decapado de acero contienen usualmente una sal ferrosa que corresponde al ácido mineral empleado y, por lo tanto, cuando un líquido agotado de decapado con ácido sulfúrico es tratado por el método de este invento, las reacciones de las ecuaciones (3) y (12), por ejemplo, tienen lugar simultáneamente para proporcionar agua sustancialmente exenta de ácido sulfúrico y sulfato ferroso disueltos. Se ha de sobreentender adicionalmente que además de cationes hidrógeno, amonio, de metales pesados y de metales alcalinotérreos, la solución tratada puede contener también otros cationes, tales como los que se derivan de los metales alcalinos, incluyendo sodio, potasio y litio, sin apartarse del alcance de este invento. Ya que los óxidos y carbonatos de los metales alcalinos son solubles en agua, y producen soluciones acuosas que tienen un pH superior a 10,4, que es el pH de los medios acuosos que contienen PbO, los cationes de metal alcalino no son precipitados desde las soluciones que los contienen, en vista de la siguiente reacción reversible que tiene lugar:



en que M es un metal alcalino. Sin embargo, la presencia de los mismos en la solución no impide la reacción reversible que tiene lugar.

18.9.67.



5      cia de cationes de metal alcalino en la solución tra-  
tada no interfiere con la deseada reacción de precipi-  
tación. Al contrario, se ha encontrado que como el pH  
de la solución acuosa tratada con el agente precipitan-  
te resulta aumentado por la adición a la misma de sa-  
les derivadas de una base fuerte, tales como sales de  
metal alcalino o sales de metal alcalino-térreo, se lo-  
gra un efecto beneficioso particularmente cuando la  
sal disuelta que ha de ser eliminada es una sal de am-  
10      nio. De acuerdo con una realización más específica de  
este invento, particularmente la que se refiere al tra-  
tamiento de soluciones de sales de amonio, dichas so-  
luciones son tratadas preferiblemente con el agente  
precipitante en presencia de sales de metal alcalino  
15      y de metal alcalinotérreo, tales como los halogenuros,  
y los cloruros en particular. Dependiendo del manan-  
tial, la solución de sal de amonio puede contener ya  
sales que aumenten el pH de la solución, tal como el  
líquido de subproducto producido en el procedimiento  
20      Solvay, el cual, además de cloruro de amonio, contie-  
ne también cloruro de sodio. Cuando la reacción de pre-  
cipitación se efectúa en presencia de sales de metal  
alcalino, se acrecienta sustancialmente el grado de  
eliminación de amoniaco desde la solución acuosa de  
25      acuerdo con las reacciones de las ecuaciones (8) a (10)  
18.9.67.



anteriores, y se logra una eliminación más completa del amoniaco.

5 La reacción de precipitación puede realizarse de una manera discontinua o continua, empleando un contacto en contracorriente, concurrente o escalonado de los reaccionantes. El precipitado que comprende plomo y el radical ácido es separado fácilmente desde el medio acuoso de reacción de precipitación por ejemplo filtración, centrifugación, sedimentación u otra técnica de separación de sólidos y líquidos. El medio acuoso clarificado remanente, o cualquier porción del mismo, puede ser reciclado según sea necesario o se desee, a la zona de reacción de precipitación, con el fin de reducir adicionalmente el contenido de cualquier contaminante disuelto remanente, hasta que el contenido haya sido disminuído hasta el nivel de tolerancia para la evacuación o desagüe final a las vías acuáticas.

20 La fase sólida recuperada del medio de reacción de precipitación, que comprende sal de plomo precipitada, cualquier cantidad de agente precipitante en exceso que no haya reaccionado, y diferentes compuestos sólidos formados durante la reacción de precipitación, tales como óxidos y carbonatos de metales pesados y carbonatos de metales alcalinotérreos,

25 18.9.67.

345146

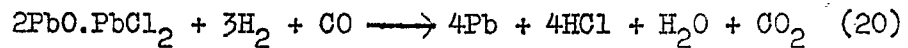
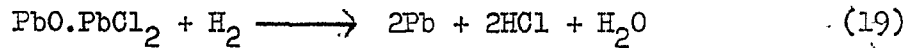


es secada entonces usualmente en forma al menos parcial,  
por ejemplo por calentamiento hasta una temperatura en  
tre aproximadamente 100 y aproximadamente 400°C. Enton  
ces, el material sólido es hecho pasar a una zona de  
5 reducción en la que es tratado con una atmósfera reduc  
tora para convertir las cantidades de plomo combinado  
en plomo elemental, y proporcionar un segundo producto  
valioso que corresponde al menos a una porción del ra-  
dical ácido originalmente precipitado. La reducción  
10 se realiza en presencia de hidrógeno, monóxido de car  
bono, gas natural, hidrocarburos, y alquitrán, inclu-  
yendo diversas mezclas de los mismos entre ellos, o  
con materiales normalmente gaseosos, tales como dióxi-  
do de carbono, nitrógeno o aire para combustión par-  
15 cial. El gas reductor para la reducción puede ser pro-  
ducido de cualquier manera apropiada, por ejemplo por  
reforma con vapor de agua y oxidación parcial de ma-  
teriales de alimentación hidrocarbonados apropiados,  
tales como gas natural y fracciones hidrocarbonadas  
20 normalmente líquidas, tales como fracciones de nafta  
seleccionadas.

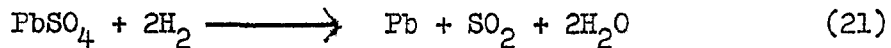
La temperatura a la que se realiza la re-  
ducción oscila entre aproximadamente 500°C y aproxima-  
damente 1000°C, dependiendo la temperatura particular  
25 empleada de la naturaleza de la sal de plomo particu-  
18.9.67.



lar formada en la etapa de precipitación. Por ejemplo, en la reducción de sales de plomo que comprenden halógenos tales como oxihalógeno de plomo, la temperatura se mantiene usualmente entre aproximadamente 5 600°C y aproximadamente 900°C, produciendo la reacción plomo elemental y halógeno de hidrógeno, que puede ser recuperado como producto del procedimiento, de acuerdo con las siguientes ecuaciones, que ilustrán, respectivamente, la utilización de hidrógeno y monóxido de carbono e hidrógeno como gases reductores. 10

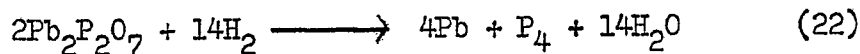


Para la reducción de las sales de sulfato de plomo, la temperatura se mantiene entre aproximada- 15 mente 700°C y aproximadamente 1000°C de forma que se verifica la siguiente reacción global que proporciona dióxido de azufre:



Se verifica la reducción de los fosfatos de 20 plomo precipitados con formación de fósforo elemental así como plomo, y se conduce preferiblemente a una temperatura entre aproximadamente 700°C y aproximadamente 1000°C. Por ejemplo, para reducir pirofosfato de plomo con hidrógeno, la reacción se desarrolla de la siguiente manera: 25

18.9.67.



y cuando está presente monóxido de carbono, la reacción de reducción se desarrolla de la siguiente manera:



También se produce fósforo por reducción de los metafosfatos y ortofosfatos de plomo, aunque, tal como ya se ha descrito, se lleva a cabo la reacción de precipitación de manera que se hace mínima la formación de ortofosfato de plomo, ya que éste requiere temperaturas de al menos 1.100°C para ser reducido a plomo elemental.

10

Tal como ya se ha descrito anteriormente, cuando la solución que es hecha pasar a la zona de precipitación también contiene cationes de metal pesado y de metal alcalino-térreo, estos son convertidos en sus correspondientes óxidos o carbonatos tal como se ilustra en las ecuaciones (11) a (15) anteriores. Cuando dichos óxidos, carbonatos u otros sólidos diversos se producen durante la reacción de precipitación, son introducidos usualmente en la zona de reducción como parte de la fase sólida recuperada del medio de reacción de precipitación. Cualesquiera de dichos compuestos sólidos que quedan como tales o son

15

20

25

18.9.67.



facilidad del medio fundido que comprende plomo, simplemente retirando una corriente rica en sólidos del medio fundido que comprende plomo elemental. Las cantidades secundarias de dichos sólidos o de otros metales fundidos que pueden resultar arrastrados en el plomo fundido no necesitan ser eliminadas, ya que no interfieren con las etapas subsiguientes del procedimiento.

Un producto que comprende plomo elemental, producido en la zona de reducción es retirado de la misma y es hecho pasar a una zona de regeneración en la que el plomo elemental es convertido a la forma de agente precipitante, es decir a óxido de plomo, carbonato de plomo básico o mezclas de los mismos, que son reciclados entonces a la zona de precipitación. La regeneración del agente precipitante de óxido de plomo se efectúa haciendo reaccionar el plomo con un gas que contiene oxígeno, tal como aire, a una temperatura entre aproximadamente 600 y 925°C, de manera que el plomo es convertido en una forma oxidada que consiste esencialmente en monóxido de plomo. Cuando el carbonato de plomo básico es la forma deseada del precipitante, es regenerado por carbonatación del monóxido de plomo regenerado en presencia de agua, o en una operación seca a temperaturas por debajo de 300°C.

18.9.67.



Los siguientes ejemplos se ofrecen para la mejor comprensión del presente invento, y no han de ser considerados como innecesariamente limitativos del alcance del mismo.

5

EJEMPLO I

De acuerdo con este ejemplo, se describe una realización específica que ilustra la aplicación del método de este invento a la eliminación de fosfato en forma del radical ácido a partir de una solución acuosa del mismo, y a la producción de fósforo elemental a partir del radical de fosfato. Para este fin, se hace referencia ahora a la figura 1 de los dibujos anejos, que incluye las tres zonas principales de reacción del método de este invento, es decir la zona 40 de preparación de fosfato de plomo, la zona 60 de reducción y la zona 65 de preparación o regeneración de óxido de plomo. Para los fines de este ejemplo, el material del medio acuoso que contiene fosfato, que es hecho pasar a la zona 40, es mineral de fosfato tricálcico que contiene 31% de  $P_2O_5$ . El mineral es introducido por la conducción 8 en la zona 10 de preparación o tratamiento del mineral de fosfato, en la cual el mineral es sometido a trituración para obtener un material desmenuzado que pasa en un 70% a través de un tamiz con 200 mallas. El mineral desmenuzado es

10  
15  
20  
25  
18.9.67.



21

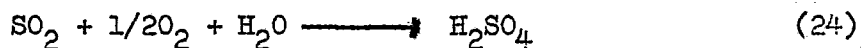
hecho pasar desde la zona 10, por la conducción 12,  
a la zona 30 de preparación de ácido fosfónico, en  
la cual se efectúa la digestión de fosfato mineral por  
acidulación o acidificación con ácido sulfúrico rela-  
5 tivamente diluido producido en la zona 20, que tiene  
de la forma más preferible una concentración entre  
aproximadamente 10 y aproximadamente 40% de  $H_2SO_4$  so-  
bre una base de peso, para lograr un alto porcentaje  
de recuperación de las cantidades de fosfato a partir  
10 del mineral, al mismo tiempo que se proporcionan cris-  
tales fácilmente filtrables de sulfato de calcio. Aun-  
que, para los fines de este ejemplo, el mineral de  
fosfato es digerido con una solución acuosa diluida  
de ácido sulfúrico, se ha de sobreentender que el mi-  
15 neral de fosfato puede ser acidulado o acidificado con  
uno cualquiera de los otros ácidos minerales fuertes,  
incluyendo ácido clorhídrico, nítrico y fluorhídrico,  
sin apartarse del alcance de este invento.

20 Refiriéndose a la zona 20 de producción  
catalítica de ácido sulfúrico, se produce una solu-  
ción al 20% de ácido sulfúrico a partir de materia-  
les de partida, que comprende aire introducido por la  
conducción 21, agua introducida por la conducción 22  
y dióxido de azufre introducido por la conducción 23.  
25 El dióxido de azufre es producido en una unidad o ins-

18.9.67.



talación auxiliar (no mostrada en la figura 1), en la cual el azufre es fundido y bombeado dentro de una cámara de combustión, en la cual es quemado con aire en exceso. El gas de combustión que se produce y contiene SO<sub>2</sub> es enfriado y barrido con ácido sulfúrico diluido en una torre de absorción para transferir dióxido de azufre a la fase ácida. Un ácido rico en dióxido de azufre es hecho pasar por la conducción 23 para entrar en contacto con un gas que contiene oxígeno y con agua en la zona 20, para producir ácido sulfúrico por la reacción siguiente:



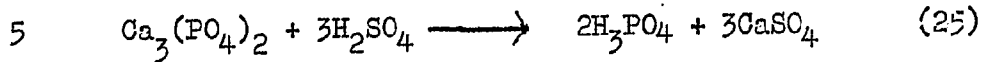
Esta reacción es catalizada por el ion Mn<sup>++</sup> y por Alkanol B en concentraciones de 0,03% y de 0,0001 %, respectivamente, que son inyectados dentro de la zona 20. El calor liberado en la reacción es eliminado por un refrigerador de líquido, y se añade agua de reposición en la cantidad requerida. El material gaseoso es evacuado por ventilación por la conducción 24. Un producto ácido que contiene aproximadamente 20% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es hecho pasar a una temperatura de aproximadamente 57°C por la conducción 25 para ser introducido en la zona 30 de preparación de ácido fosfórico.

25  
18.9.67.

En la zona 30 de preparación de ácido fos-



fórico, las cantidades de fósforo son extraídas del mineral desmenuzado para formar una solución acuosa de ácido fosfórico y yeso de acuerdo con la siguiente reacción:



En este ejemplo, la recuperación de las cantidades de fósforo a partir del mineral, que se logra en la zona 30, es de aproximadamente 94%. El yeso, la ganga y el mineral que no ha reaccionado son separados, con medios de filtración apropiados, del ácido fosfórico, que es hecho pasar por la conducción 34 al desecho. El agua de tratamiento es suministrada por la conducción 32 para lavar el yeso, etc. recogidos en el filtro. Una solución filtrada de ácido fosfórico que contiene aproximadamente 7,6% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  es retirada de la zona 30 y es hecha pasar por el conducto 38 a la zona 40 de preparación de fosfato de plomo. Los gases producidos por reacciones extrañas en la zona 30, por ej.  $\text{CO}_2$  y  $\text{F}_4\text{Si}$ , son recogidos por ventiladores de aspiración, depurados con agua para separar los compuestos de flúor, y expulsados a una chimenea a través de la conducción 31.

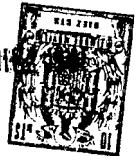
Haciendo referencia a la zona 40 de preparación de fosfato de plomo, el ácido fosfórico diluido introducido en la conducción 38 es puesto en con-

18.9.67.



tacto con óxido de plomo (PbO), que está presente en un exceso de aproximadamente 5 por ciento, para producir una mezcla de di-orto y mono-ortofosfatos en disolución acuosa. Por pérdida de agua estos ortofosfatos forman piro- y meta-fosfatos, y, así pues, las reacciones que tienen lugar en la zona 40 son las ilustradas por las ecuaciones (5) y (6) anteriores. Para hacer mínima la precipitación de ortofosfato de plomo, es decir, la reacción de la ecuación (7), la reacción de la zona 40 se lleva a cabo preferiblemente empleando circulación en contracorriente o contacto escalonado de los reaccionantes; y la relación molar de PbO a  $PO_4H_3$  se mantiene en menos de aproximadamente 3:2, que es la relación estequiométrica requerida para la formación de ortofosfato. Como ya se ha indicado, la relación molar preferida es de aproximadamente 1:1 de acuerdo con los requerimientos estequiométricos de la formación de pirofosfato, y del modo más preferible es de menos de 1:1, según los requerimientos estequiométricos para la formación de metafosfato de plomo, que es la forma más fácilmente reducible. No obstante, es importante mantener una concentración suficiente de óxido de plomo, para evitar la pérdida de fósforo por fallo en la precipitación de ión  $(PO_4)^{-}$  a partir de la disolución ácida. La suspensión resul-

5  
10  
15  
20  
25  
18.9.67.



tante de material de fosfato de plomo y de óxido de plomo sin reaccionar es filtrada, obteniéndose una torta que contiene aproximadamente 10 por ciento de agua. La torta del filtro es secada, por ej. en un

5        secador giratorio utilizando gas de combustión caliente introducido desde la zona 60 de reducción, a través de la conducción 69. El material sólido que pueda ser sacado del secador en el gas de combustión puede ser recuperado, por ej. en una torre de depuración, y

10        es hecho volver para su filtración. El material de fosfato de plomo seco es conducido por la conducción 46 a la zona 60 de reducción, y se recupera agua esencialmente desprovista de fosfato a partir de la zona 40, a través de la conducción 43.

15        El pirofosfato de plomo secado se hace pasar, por medio de la conducción 46, a la zona 60 de reducción, para su reducción directa con gas de hidrógeno de aproximadamente 89 por ciento de pureza, introducido por la conducción 56, para producir fósforo elemental, a una temperatura de aproximadamente

20        898°C. La reacción puede ser llevada a cabo en un horno en el que el plomo fundido, el material de fosfato de plomo fundido y el gas reductor son íntimamente mezclados en el interior de tubos. El calor de la reacción es suministrado por cambio indirecto de

25        18.9.57.

21 DEC



5 calor a través de las paredes del tubo con gas de  
combustión, producido por la combustión de gas natu-  
rál, o por combustión parcial de gas natural en el  
interior del dispositivo de reacción. El gas de com-  
bustión caliente empleado para calentar la zona de  
reducción puede ser retirado y ser empleado, por  
ejemplo, para generar vapor de agua y después para  
secar el pirofosfato en la zona 40, como se ha expli-  
cado anteriormente.

10 El gas reductor para la reducción directa  
en la zona 60 puede ser producido de cualquier forma  
adecuada, como por ejemplo por reformado con vapor  
de agua y oxidación parcial de materiales de alimen-  
tación de hidrocarburos adecuados, tales como naftas  
15 seleccionadas y gas natural. En la figura 1, es pro-  
ducido hidrógeno para la reducción por reformado por  
vapor de agua de gas natural en una zona de reformado  
convencional, que ha sido adaptada al manejo de una  
gran corriente de hidrógeno de reciclado 55, obtenida  
20 de la zona 60 de reducción. El material de alimenta-  
ción de gas natural es introducido en la zona 50 de  
producción de hidrógeno por la conducción 54, y es  
mezclado con gas de reciclado procedente de la conduc-  
ción 55 después de un tratamiento adecuado, como por  
25 ejemplo su paso a través de una cámara de protección  
18.9.67.



del catalizador, diseñada para separar el azufre  
presente en el gas natural y el vapor de fósforo pro-  
cedente del horno de reducción. La mezcla de hidro-  
carburos es mezclada con vapor de agua introducido  
5 por la conducción 52, y reformada catalíticamente en  
una única operación a aproximadamente 842°C y aproxi-  
madamente 32,2 Kg/cm<sup>2</sup> absolutos, para producir un gas  
de síntesis que contiene aproximadamente 5,8 por cien-  
to de metano. Después de enfriarlo hasta aproximadamen-  
10 te 371°C, el monóxido de carbono es transformado en  
dióxido de carbono, que es separado después por ab-  
sorción en monoetanolamina y finalmente descargado  
por medio de la conducción 53. El gas purificado, que  
contiene aproximadamente 89 por ciento de H<sub>2</sub>, es ca-  
15 lentado después hasta aproximadamente 399°C, expandi-  
do hasta 2,8 kg.cm<sup>-2</sup>. abs., calentado hasta aproxima-  
damente 760°C por medio de gas efluente del disposi-  
tivo de reformado, y después se hace pasar a la zona  
50 por la conducción 56, para llevar a cabo la reduc-  
20 ción del pirofosfato.

El fósforo elemental producido en la zona  
60 de reducción es separado de los tubos del disposi-  
tivo de reacción en el gas efluente, que contiene  
aproximadamente 4,4 por ciento de fósforo. Para recu-  
25 perar el fósforo para su almacenamiento o transporte,  
18.9.57.



el efluente puede ser enfriado hasta 427°C, por ejemplo, ser hecho pasar a través de precipitadores electrostáticos para separar polvo y masa fundida arrastrados, y enfriado rápidamente con agua hasta una temperatura de aproximadamente 38°C, para producir el fósforo fundido, separado por medio de la conducción 70. El fósforo fundido puede ser separado después de las partículas de plomo sólido y del agua de reciclaje en un colector de fósforo, y ser almacenado bajo agua a 60°C en depósitos de almacenamiento adecuados. El fósforo puede ser transferido desde los depósitos de almacenamiento a vagones o recipientes de transporte adecuados para su traslado al punto de empleo, o, si se desea, puede ser convertido en ácido fosfórico, con métodos convencionales, en el punto donde está situada la instalación. El plomo elemental producido en la zona de reducción cae por gravedad a la parte inferior de la zona de reducción, donde es separado, para su reciclaje a través de la conducción 61, a la zona 65 de preparación de óxido de plomo.

El óxido de plomo requerido para la reacción en la zona 40 es preparado haciendo pasar plomo fundido a 898°C, desde la zona de reducción 60, a través de la conducción 61 y de la válvula 62, a la zona 40.

18.9.67.



na 65 de preparación de óxido de plomo, y oxidando el  
plomo por combustión con aproximadamente 20 por cien-  
to de aire en exceso introducido por medio de la con-  
ducción 66. El óxido de plomo se hace pasar a la zona  
5 40 a través de la conducción 67, y en dicha zona es  
enfriado rápidamente hasta aproximadamente 315°C con  
agua residual introducida por medio de la conducción  
41, para evitar la formación de óxido de plomo rojo  
( $Pb_3O_4$ ). Al sistema se añade plomo, según se requiera,  
10 para compensar las pérdidas, por ej. por la conducción  
42, tal como se muestra en el dibujo, o directamente  
a la zona 65 de preparación de óxido de plomo.

La tabla de datos que se presenta a conti-  
nuación proporciona un ejemplo numérico de las canti-  
15 dades de material que circula empleadas en un ejemplo  
de operación según la realización del procedimiento  
explicado con referencia a la figura 1.

345146

18.9.67.

18.9.67.

TABLA I

Nº de ref.	Descripción	Caudal, Kg/h.	Temp. °C	Pres Kg/cm <sup>2</sup> abs.	Conc.
25	Acido sulfúrico	102.250	57	---	20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
8	Mineral de fosfato	29.510	---	---	31% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
38	Acido fosfórico	114.400	77	---	7,6% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
61	Plomo fundido	27.590	898	---	---
46	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Pb <sub>2</sub>	37.900	132	---	---
69	Gas de combustión	1660 mol/hr.	693	---	---
56	Gas reductor	2.397	760	2,45	88,8 mol % H <sub>2</sub>
70	Fósforo fundido	3.779	60	---	---

- 40 -

345146

21





Durante la investigación en el laboratorio, en la que mezclas que contenían pirofosfato de plomo fueron reducidas con material reductor gaseoso, como por ejemplo hidrógeno, manteniéndose el pirofosfato de plomo en forma de una primera capa fundida superpuesta sobre una segunda capa más densa de plomo elemental fundido, se observó un aumento significativo en la velocidad de reacción específica cuando la agitación en la zona de la superficie de separación, o interfase, entre las capas causó un efecto de mezcla del plomo y del pirofosfato de plomo entre sí. Se supone que el plomo podría reaccionar con el pirofosfato de plomo, dando óxido de plomo y fósforo. El hidrógeno reduce después el óxido de plomo, obteniéndose agua y plomo elemental. Según la teoría, el plomo fundido cataliza de modo efectivo la producción de fósforo.

Aplicando el procedimiento de la presente invención a la conversión de cantidades de fosfato en fósforo elemental se obtienen varias ventajas con respecto a los métodos de la técnica anterior. Por ejemplo, existen dos procedimientos comerciales principales para llevar a cabo la recuperación de cantidades de fósforo a partir de la mena de fosfato insoluble en la que se encuentra naturalmente. Según uno de los

13.9.67.

2101



métodos, conocido como procedimiento del horno eléctrico, se reducen fosfatos insolubles con carbón en un horno eléctrico a una temperatura elevada, para producir fósforo elemental relativamente puro, que puede ser quemado e hidratado después para producir ácido fosfórico, si se desea. Desgraciadamente, en el procedimiento del horno eléctrico la producción de fósforo es relativamente cara, el coste de inversión de la instalación es relativamente elevado a causa de las altas temperaturas requeridas para la reducción, y los costes de operación son altos, por la gran cantidad de energía eléctrica que se consume. Según el otro método principal, conocido como procedimiento en estado húmedo, se digiere mineral de fosfato con ácido sulfúrico para producir ácido fosfórico y material insoluble, que es separado por filtración. No es posible recuperar fósforo elemental por medio del procedimiento en húmedo, y el ácido fosfórico que se produce contiene muchas de las impurezas contenidas en la mena original. La desventaja del procedimiento en húmedo es que el ácido producto es relativamente impuro, y que, si se desea ácido concentrado, ha de evaporarse agua a partir de un material corrosivo. Por el contrario, el método de la presente invención resuelve y elimina las deficiencias inherentes a los métodos

18.9.67.

345146



de la técnica anterior, y proporciona un nuevo procedimiento con el que pueden producirse fósforo y ácido fosfórico de alta pureza, de una forma económicamente atractiva. Además de proporcionar un método perfeccionado para la producción de fósforo a partir de una cantidad de fosfato derivado de mineral de fosfato, el procedimiento de la presente invención es aplicable también a la separación a partir de otros medios acuosos que contienen fosfatos, tales como líquidos detergentes residuales, y no sólo purifica el líquido del material contaminante de fosfato, sino que también permite la conversión del material contaminante de fosfato en un producto aprovechable, fósforo.

Ha de entenderse que el Ejemplo I anterior puede ser realizado en las condiciones indicadas utilizando carbonato básico de plomo como precipitante, en lugar del óxido de plomo. Cuando se utiliza el carbonato básico de plomo, el dióxido de carbono generado en la zona 40 de la figura 1 puede ser reciclado a la zona 65 de regeneración, o a la zona de precipitación, para su posterior utilización en la formación de fosfato de plomo.

#### EJEMPLO II

A un recipiente de reacción de 500 ml. de 18.9.67.



capacidad, provisto de un agitador, termómetro y columna de destilación rellena con anillos de acero inoxidable, se añadieron 120 ml. de una disolución acuosa que contenía 0,3 moles de cloruro de amonio (2,5 molar) y 0,1392 moles de cloruro de sodio (1,16 molar); 100 ml. de agua, y 66,5 gramos (0,0859 moles) de carbonato básico de plomo de pureza de reactivo,  $2CO_3Pb.Pb(OH)_2$ , que corresponde a 0,2577 moles de plomo divalente. La temperatura de la mezcla de reacción fue elevada hasta 102°C a lo largo de un período de una hora y 15 minutos, llegando a 68°C la temperatura de la columna de destilación. Se observó que la destilación comenzó 30 minutos después de este período, momento en que la columna de destilación llegó a 30°C, y, después de un período adicional de 15 minutos (45 minutos en el experimento), fueron añadidos otros 65 ml. de agua al recipiente de reacción, para ayudar a la disolución del material cristalino (presumiblemente carbonato de amonio) de la columna de destilación. Después de este período inicial de una hora y 15 minutos, el experimento fue continuado durante 5 horas y media más, con agitación, tiempo durante el cual el efluente procedente del recipiente de reacción fue hecho pasar a través de la columna de destilación, de un colector Dean-Stark, y a un depurador, en el que el efluente

18.9.67.

345146



se añadió a agua, y la disolución fue valorada con disolución 18,06 normal de ácido sulfúrico, para determinar el contenido de amoníaco del efluente del dispositivo de reacción. El efluente, en forma de vapor, procedente del depurador, se hizo pasar a través de dos colectores en serie, cada uno de los cuales contenía agua y un indicador (verde de bromocresol), para comprobar la eficiencia del depurador. La temperatura de la mezcla de reacción y de la columna de destilación, y los milimoles de amoníaco encontrados en el efluente después del período de tiempo indicado se dan en la Tabla II siguiente.

TABLA II

15	Tiempo de experimento (horas)(minutos)		Temperatura de la mezcla de reacción (°C)	Temperatura de la columna de destilación (°C)	Amoniaco desprendido (milimoles)
	1	30	102	98	36,12
	1	45	102	99	72,24
20	2	-	102	98	108,36
	2	15	102	99	144,48
	2	30/1/	102	99	180,60
	2	45	101	98	189,63
	3	-	102	99	198,66
25	3	15	102	99	207,69

18.9.67.



TABLA II (Cont.)

	Tiempo de expe- mento (horas) (minutos)		Temperatura de la mezcla de reacción (°C)	Temperatura de la columna de destilación (°C)	Amoniaco desprendido (milimoles)
5	3	30	102	99	216,72
	3	45	102	99	225,75
	4	-	101	99	234,78
	4	15/1/	101	99	243,81
	4	30	101	99	243,81
10	4	45	103	99	252,84
	5	-	103	100	252,84
	5	15	103	100	261,87
	5	30	102	99	270,90
	5	45/1/	102	99	270,90
15	6	-	101	57	270,90
	6	15	101	99	279,93
	6	30	102	99	279,93
	6	45	102	99	279,93

20 /1/ Se añadieron 100 ml. adicionales de agua a la mezcla de reacción.

25 Al final de la destilación anterior, la  
mezcla de reacción fue enfriada, filtrada para separar el pre  
cipitado formado durante la reacción, y el precipita-  
do fue lavado con 200 ml. de agua para separar el clo  
18.9.67.



ruro de sodio, y después fue secado en una estufa de vacío. El precipitado pesaba 70 gramos, y, con respecto al contenido de plomo divalente de la mezcla de reacción inicial, el contenido de plomo calculado del precipitado es de aproximadamente 3,68 milimoles por gramo. El precipitado y el líquido filtrado, incluyendo el agua de lavado, fueron, cada uno de ellos, analizados para determinar el contenido de cloro, utilizando un ensayo patrón con nitrato de plata-sulfocianuro de sodio. Como resultado de estos análisis, se comprobó que el precipitado contenía 237,30 milimoles de cloruro, y que el filtrado total contenía 180,0 milimoles de cloruro, dando una recuperación total de cloruro de 417,30 milimoles, o aproximadamente el 95 por ciento del cloruro total contenido en la mezcla de reacción inicial. El rendimiento de cloruro separado de la disolución inicial en forma de sal de oxiclорuro de plomo precipitada es de aproximadamente 79 por ciento, con respecto a la cantidad de cloruro total (300 milimoles) derivado del cloruro de amonio contenido en la disolución inicial. En la Tabla II anterior puede observarse que se desprendió un total de 279,93 milimoles de amoníaco de la mezcla de reacción inicial, que contenía un equivalente de 300 milimoles de amoníaco, y así, como resultado de este experimento, el 18.9.67.

211



93 por ciento aproximadamente del amoníaco del material de partida fue separado del mismo y recuperado.

Una parte alícuota del precipitado de oxí-cloruro de plomo formado en el experimento anterior fue reducida con hidrógeno en un dispositivo de reacción que tenía un revestimiento interior de alúmina resistente a la corrosión. El material de alimentación de hidrógeno fue dosificado antes de ser introducido en el dispositivo de reacción. El efluente en forma de vapor, que contenía cloruro de hidrógeno y agua desprendidos durante la reacción de reducción, e hidrógeno sin reaccionar, se hizo pasar a través de un primer colector, en el que se determinó el cloruro de hidrógeno durante el curso de la reducción por valoración con una disolución 1,01 normal de hidróxido de sodio. Después, el efluente se dejó entrar en un segundo colector, y cualquier cantidad restante de cloruro de hidrógeno contenida en el mismo fue determinada al final de la reacción, por valoración con una disolución 1,01 normal de hidróxido de sodio. El efluente restante, que contenía hidrógeno que no había reaccionado, se hizo pasar a través de un segundo dosificador o medidor, y después fue reciclado al dispositivo de reacción. Siguiendo este procedimiento se introdujo en el dispositivo de reacción una parte alí

18.9.67.



21

cuota de 30 gramos del precipitado anteriormente for-  
 mado, que contenía 3,390 milimoles de cloruro por  
 gramo, para un total de 101,7 milimoles en la por-  
 ción reducida; el sistema fue purgado con chorro de  
 5 nitrógeno, y la temperatura del dispositivo de reac-  
 ción fue elevada hasta 700°C. Después de contrastar  
 y unificar los aparatos de medida en húmedo de entra-  
 da y salida, la reducción fue llevada a cabo en las  
 condiciones que se dan en la Tabla III siguiente, dan-  
 10 dose también los milimoles de cloruro de hidrógeno re-  
 cogidos en el primer colector.

TABLA III

Tiempo de experimento (minutos)	Temperatura (°C)	ClH (milimoles)	Hidrógeno		
			entrados	salidos	
			(litros)		
15	0	700	-	0,0	0,0
	10	710	-	7,90	6,45
	20	720	30,30	14,40	12,58
	30	720	40,40	21,10	19,25
20	40	710	45,45	29,80	28,05
	50	700	54,54	36,00	34,35
	60	700	54,54	44,10	42,50
	70	710	54,54	50,80	49,20
	80	710	54,54	58,00	56,34
25			60,60		

18.9.67.

345146



Al final de la reacción de reducción fue valorado el líquido recogido en el segundo colector, y se comprobó que contenía una cantidad adicional de 8,08 milimoles de cloruro de hidrógeno, que, juntamente con los 60,60 milimoles de cloruro de hidrógeno recogidos en el primer colector antes indicados, representa un total de 68,68 milimoles de cloruro de hidrógeno desprendido y recogido durante la reducción. Como la parte alícuota de precipitado que fue reducida contenía un total de 101,7 milimoles de cloruro, la proporción de cloruro recuperado a partir del precipitado en forma de cloruro de hidrógeno es de 67,6 por ciento. El peso de sólido recuperado después de la reducción fue de 21,9 gramos, una recuperación de aproximadamente 95,9 por ciento de plomo, basada en el contenido calculado de plomo divalente (110,4 milimoles, o 22,8 gramos) de la parte alícuota de 30 gramos de precipitado que fue reducido.

#### EJEMPLO III

A un recipiente de reacción de una capacidad de dos litros, provisto de un agitador, termómetro y columna de destilación rellena con anillos de acero inoxidable, se añadieron un litro de una disolución acuosa que contenía 2,82 moles de cloruro de amonio; 669 gramos (3,0 moles) de óxido de plomo; 150 gramos.

18.9.67.



mos (2,56 moles) de cloruro de sodio; y 200 ml. de  
agua. La temperatura de la mezcla de reacción fue ele-  
vada hasta 90°C a lo largo de un período de media hora,  
y cuando la temperatura de la columna de destilación  
5 llegó a 30°C se observó que la destilación había comen-  
zado. La mezcla de reacción fue agitada moderadamente  
durante un período adicional de 6 horas y media, tiem-  
po durante el cual el efluente procedente del recipien-  
te de reacción pasó de la columna de destilación a un  
10 colector Dean-Stark, a un depurador a través del cual  
se hizo circular agua y en el que el efluente fue valo-  
rado con una disolución 18,06 normal de ácido sulfúri-  
co, para determinar la cantidad de amoníaco desprendi-  
do durante la reacción. El efluente procedente del de-  
15 purador se hizo pasar después a través de dos colecto-  
res en serie, para recoger el amoníaco restante. La tem-  
peratura de la mezcla de reacción y de la columna de  
destilación, y la cantidad de amoníaco recogido en el  
curso de la reacción, se dan en la Tabla IV siguiente.

18.9.67.

345146



TABLA IV

		<u>Tiempo de expe-</u> <u>rimento</u> <u>(horas)(minutos)</u>	<u>Temperatura</u> <u>de la mez-</u> <u>cla de reac-</u> <u>ción (°C)</u>	<u>Temperatura</u> <u>de la colum-</u> <u>na de desti-</u> <u>lación (°C)</u>	<u>Amoniaco</u> <u>desprendido</u> <u>(milimoles)</u>
		45	92	76	505,68
5	1	-	94	78	866,88
	1	15	96	82	1191,96
	1	30	97	83	1444,80
	1	45	98	85	1661,52
	2	-	99	87	1842,12
10	2	15	100	86	1986,60
	2	30	100	90	2113,02
	2	45	101	93	2239,44
	3	-	102	94	2347,80
	3	15	102	95	2438,10
15	3	30	102	96	2510,34
	3	45	103	97	2564,52
	4	-	103	98	2600,64
	4	15	103	98	2636,76
	4	30	103	98	2672,88
20	5	-	103	98	2709,00
	5	30	104	98	2727,06
	6	-	104	99	2745,12
	6	30	105	99	2763,18
	7	-	105	99	2763,18

25 Al final de la destilación, la mezcla de reacción fué  
18.9.67.



enfriada y filtrada para separar el precipitado que se formó durante la reacción. Como se deduce evidentemente de los datos tabulados anteriores, un total de 2763,18 milimoles de amoníaco fueron desprendidos y recogidos en el curso de esta reacción y, como la disolución tratada contenía 2820 milimoles de cloruro de amonio, la proporción de amoníaco recuperado es de 97,9 por ciento.

Por análisis se comprobó que el precipitado de oxiclорuro de plomo anteriormente formado contenía 0,784 gramos (3,78 milimoles) de plomo por gramo y 3,62 milimoles de cloruro por gramo. Una parte alícuota del precipitado fué reducida con hidrógeno en un dispositivo de reacción que tenía un revestimiento interior de alúmina resistente a la corrosión. El material de alimentación de hidrógeno fue dosificado o medido antes de ser introducido en el dispositivo de reacción. El efluente, en forma de vapor, desprendido del dispositivo de reacción durante la reacción de reducción se hizo pasar a través de un primer colector, en el que el contenido en cloruro de hidrógeno fue medido en el curso de la reacción por valoración con una disolución 1,096 normal de hidróxido de sodio. Después, el efluente se dejó pasar a un segundo colector, y cualquier contenido de cloruro de hidrógeno

18.9.67.

2100



restante del mismo fue determinado, al final de la  
reacción, por valoración con la disolución de hidró-  
xido de sodio citada. El efluente restante que conte-  
nía hidrógeno sin reaccionar se hizo pasar a través  
5 de un segundo aparato de medida, y después fue reci-  
clado al dispositivo de reacción. Siguiendo este pro-  
cedimiento, una parte alícuota de 50 gramos del preci-  
pitado anteriormente formado fue introducida en el dis-  
positivo de reacción, el sistema fue purgado con chorro  
10 de nitrógeno, y la temperatura del dispositivo de reac-  
ción se elevó hasta 690°C. Después de contrastar y uni-  
formar los aparatos de medida en húmedo de entrada y  
salida, fue llevada a cabo la reducción en las condi-  
ciones que se dan en la Tabla V siguiente, dándose  
15 también los milimoles de cloruro de hidrógeno recogi-  
dos en el primer colector.

18.9.67.

345146



TABLA V

	<u>Tiempo de experimen- to (minutos)</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>ClH (milimoles)</u>	<u>Hidrógeno entrado salido (litros)</u>	
5	10	700	6,58	10,40	7,90
	20	710	70,14	20,20	17,00
	30	710	122,8	28,40	24,60
	40	710	155,6	40,20	36,20
10	50	720	155,6	50,00	46,10
	60	720	162,2	60,00	55,90
	70	710	162,2	70,50	66,20
	80	710	162,2	81,00	76,52
	90	710	162,2	90,00	85,10
			163,3		

15 Al final de la reacción, fue valorado el líquido del segundo colector, y se comprobó que contenía una cantidad adicional de 6 milimoles de cloruro de hidrógeno, que, juntamente con los 163,3 milimoles, antes indicados, de cloruro de hidrógeno recogido en el primer co-

20 lector, constituye un total de 169,3 milimoles de cloruro de hidrógeno desprendidos durante la reducción. Como la parte alícuota de 50 gramos de precipitado que fue reducida contenía 181,0 milimoles de cloruro, la proporción de cloruro recuperado, en forma de cloruro

25 de hidrógeno, del precipitado, era de 93,6 por ciento.

18.9.67.



El peso total de plomo en el residuo que quedó después de la reducción era de 39 gramos, y, puesto que la parte alícuota de 50 gramos de precipitado contenía 39,2 gramos de plomo combinado, la conversión en plomo elemental fue de aproximadamente el 99,5 por ciento.

#### EJEMPLO IV

A un recipiente de reacción de un litro de capacidad, provisto de un condensador enfriado por agua, agitador y termómetro, se le añadieron 250 ml. de agua, 250 ml. de ácido clorhídrico concentrado que contenía 2520 milimoles de cloruro de hidrógeno disuelto, y 50 gramos (0,89 átomos-gramo) de metal de hierro (malla de 420 micras de abertura), para formar una disolución de cloruro ferroso. Después se añadieron 600 gramos (2,695 moles) de óxido de plomo ( $PbO$ ), y la suspensión resultante fue sometida a reflujo durante una hora. La mezcla de reacción fue después enfriada, filtrada, y el precipitado fue secado. El precipitado secado pesaba 750 gramos, siendo el contenido calculado de plomo divalente del precipitado de 0,74 gramos (3,48 milimoles) por gramo de precipitado, basado en el contenido de plomo (556,8 gramos) en el agente de precipitación introducido en el recipiente de reacción. El filtrado tenía un pH de 4,1, y se comprobó, por análisis, que contenía 262 milimoles de

18.9.67.



cloruro. Así pues, la sal de plomo precipitada secada  
contiene 3,01 milimoles de cloruro por gramo de preci-  
pitado, basado en el contenido de cloruro (2520 mili-  
moles) de la disolución tratada, menos el contenido de  
5 cloruro del filtrado. Una parte alícuota de 50 gramos  
de la sal de plomo precipitada fue reducida con hidró-  
geno en un dispositivo de reacción que tenía un reves-  
timiento interior de alúmina resistente a la corrosión,  
siendo introducido el hidrógeno a través de un rocía-  
10 dor de alúmina. El efluente, en forma de vapor, proce-  
dente del dispositivo de reacción, y que comprendía  
cloruro de hidrógeno, fue recogido en un primer colec-  
tor, y fue valorado con una disolución 0,998 normal de  
hidróxido de sodio. Cualquier cantidad de cloruro de  
15 hidrógeno que no fue recogida en el primer colector,  
fue recogida en un segundo colector, y el contenido  
del mismo fue valorado al final de la reacción. En  
primer lugar, el dispositivo de reacción fue purgado  
con chorro nitrógeno, se comenzó la alimentación de  
20 hidrógeno, y la temperatura del dispositivo de reac-  
ción se llevó hasta 800°C. El dispositivo de reacción  
estuvo a una temperatura de 800-810°C durante una  
hora y 20 minutos, con circulación continua de hidró-  
geno a través del mismo. Como resultado de la reduc-  
25 ción, se comprobó que se habían recogido 132,7 mili-  
18.9.67.



moles de cloruro de hidrógeno en el primer colector, y que una cantidad adicional de 17 milimoles había sido recogida en el segundo colector, dando una recuperación total de cloruro de hidrógeno de 149,7 milimoles. Como la parte alícuota de 50 gramos de precipitado que fue reducida contenía 150,5 milimoles de cloruro, la proporción de cloruro recuperado en forma de cloruro de hidrógeno a partir del precipitado fue de aproximadamente 99 por ciento. El residuo que contenía plomo sólido recuperado al final de la reducción, contenía también óxido de hierro magnético, del que al menos una parte fue separada por barrido del residuo con un imán, teniendo el residuo restante un peso de 31,2 gramos.

15

#### EJEMPLO V

A un recipiente de reacción de un litro de capacidad, provisto de un agitador y condensador enfriado por agua, se le añadieron 500 ml. de un líquido residual de ácido sulfúrico, obtenido sometiendo a extracción dióxido de titanio, procedente de una mena de ilmenita, con ácido sulfúrico. El líquido residual, que tenía un peso específico de 1,272, contenía 321 gramos de sulfato total, expresado en forma de ácido sulfúrico ( $\text{SO}_4\text{H}_2$ ), y los siguientes componentes individuales, en gramos por litro: 249 gramos de ácido

25  
18.9.67.



sulfúrico activo; 8 gramos de dióxido de titanio soluble; 62 gramos de sulfato ferroso; 0,2 gramos de óxido de cromo; 0,9 gramos de óxido de vanadio; y 2,2 gramos de cada de las sales sulfato de magnesio y sulfato de aluminio. Este líquido residual fue calentado a temperatura de reflujo, y después se añadieron 400 gramos (1,795 milimoles) de óxido de plomo, y después se sometió la mezcla a reflujo durante un período adicional de una hora. Después, la mezcla fue enfriada, filtrada, y el precipitado resultante fue lavado con 100 ml. de agua. El precipitado pesaba 544 gramos, y se comprobó, por análisis, que contenía 0,654 gramos (3,17 milimoles) de plomo combinado por gramo, y 3,05 milimoles de sulfato por gramo, expresado en forma de  $SO_4H_2$ . Una muestra de 50 gramos del precipitado fue tratada con nitrógeno e hidrógeno en un dispositivo de reacción resistente a la corrosión. El efluente desprendido durante este tratamiento se hizo pasar primeramente a través de un colector que contenía una disolución acuosa de sulfato de cobre, con el fin de recuperar cualquier cantidad de azufre desprendido en forma de sulfuro de hidrógeno, transformado en sulfuro de cobre. El efluente se hizo pasar después a un segundo colector, en el que fue valorado con una disolución acuosa 0,998 normal de hi-

18.9.67.



dróxido de sodio, para determinar la cantidad de dióxido de azufre desprendido. Siguiendo este procedimiento, la temperatura del dispositivo de reacción fue elevada lentamente hasta 900°C, y se mantuvo en este valor durante una hora y 25 minutos, con circulación de nitrógeno a través del dispositivo de reacción. La temperatura fue elevada después hasta 920°C, y se introdujo material de alimentación de hidrógeno. La temperatura fue elevada hasta 950°C y mantenida en este valor durante aproximadamente 15 minutos, y después fue aumentada hasta 970-975°C, y mantenida en este valor durante otro período de 15 minutos, y después fue disminuída a 900°C, llevándose a cabo los cambios de temperatura a intervalos de 15 minutos. Como resultado de este tratamiento, se comprobó que se habían desprendido 31,5 milimoles de sulfuro de hidrógeno y 114,8 milimoles de dióxido de azufre, lo que da una recuperación total de 146,3 milimoles de azufre. Como la parte alícuota de 50 gramos de precipitado contenían 152,5 milimoles de sulfato, la proporción de azufre recuperado fue de 95,8 por ciento. El peso del residuo que contenía plomo recuperado después del tratamiento anterior fue de 29 gramos, y como la parte alícuota de 50 gramos del precipitado conte

18.9.67



nía 32,7 gramos de plomo combinado, la recuperación fue de aproximadamente el 88 por ciento.

#### EJEMPLO VI

5 A un recipiente de reacción de un litro de capacidad, provisto de agitador, condensador enfriado por agua y termómetro, se añadieron 500 ml. de un líquido residual de ácido sulfúrico, que tenía la composición explicada anteriormente en el Ejemplo V. La disolución fue calentada a 85°C, y se añadieron  
10 después 2,47 moles (550 gramos) de óxido de plomo. La mezcla fue calentada hasta temperatura de reflujo, y fue sometida a reflujo durante una hora, después de la cual la mezcla fue enfriada y filtrada. Se analizó una muestra del filtrado, y se comprobó que contenía  
15 solamente 1,3 partes por millón de ión plomo. El azufre contenido en el precipitado es recuperable como se ha explicado anteriormente en el Ejemplo V.

#### EJEMPLO VII

20 A un recipiente de reacción de una capacidad de un litro, provisto de un condensador enfriado con agua, agitador y termómetro, se añadió una disolución preparada disolviendo 47 gramos de fenol en 500 ml. de agua, y que tenía un pH de 2,5. La disolución fue calentada a 60°C con agitación rápida, y después  
25 se añadieron 226 gramos de óxido de plomo. La mezcla  
18.9.67.

210



fue sometida a reflujo durante una hora, y después fue enfriada y filtrada. El análisis del filtrado utilizando un ensayo analítico patrón con bromato de potasio-tiosulfato de sodio para determinar fenol, demostró que el líquido filtrado contenía 6,53 milimoles de fenol. Como la disolución original contenía 500 milimoles de fenol, y como solamente 6,53 quedaron en el líquido de filtración, aproximadamente el 98,7 por ciento del fenol contenido en la disolución inicial fue separado en forma de sal de plomo precipitada. El plomo contenido en la sal de plomo precipitada es recuperable por tratamiento con hidrógeno, como se explicó en los ejemplos anteriores.

Ha de entenderse que el plomo elemental formado por tratamiento con hidrógeno de las varias sales de plomo precipitadas de los ejemplos específicos anteriores, es convertido fácilmente en la forma precipitante por oxidación, como se explica en la presente Memoria y se ilustra específicamente en relación con el funcionamiento de la zona 65 de la Figura 1, de tal modo que el precipitante regenerado puede ser usado de nuevo después en la operación de precipitación del procedimiento. También el plomo fundido formado durante la reducción puede ser oxidado de nuevo para formar precipitante de óxido de plomo, por atomiza

18.9.67.

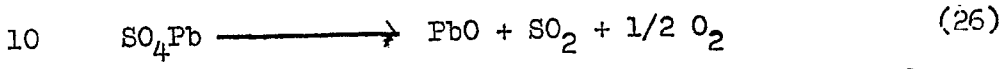
ción en un quemador de plomo, con aire, a una temperatura de aproximadamente 677°C, manteniendo suficientemente alta la velocidad del aire, por ejemplo 45 metros por segundo o más, para mantener el óxido de plomo producto (PbO) en estado fluidizado. La corriente fluidizada caliente se hace pasar después a una zona de enfriamiento que puede comprender una caldera de recuperación de calor, en la que la corriente fluidizada es enfriada hasta aproximadamente 93°C y hecha pasar a través de mangas de filtración, para separar el óxido de plomo, que puede ser conducido después a la zona de reacción de precipitación.

De los principios de esta invención se deduce evidentemente que proporciona un nuevo método continuo y cíclico para separar varios materiales contaminantes a partir de disoluciones acuosas de los mismos, proporcionando agua sin contaminar, y para convertir el contaminante en un producto valioso del procedimiento, tal como fósforo, dióxido de azufre, amoníaco y halogenuro de hidrógeno. Aunque la invención, tal como se describe en la Memoria, incluye la conversión de la sal de plomo precipitada en plomo elemental, preferiblemente en estado fundido, y la regeneración del agente de precipitación a partir del plomo elemental, ciertas realizaciones del procedimiento pue

18.9.67.



den ser modificadas descomponiendo térmicamente la sal de plomo precipitada para regenerar directamente el precipitante, tal como el óxido de plomo. Un precipitado de sulfato de plomo secado, por ejemplo, puede hacerse pasar directamente a una zona de regeneración en la que la sal de plomo precipitada es descompuesta térmicamente, para convertir la sal en óxido de plomo y azufre, según la reacción de la ecuación siguiente:



El producto de dióxido de azufre es retirado de la zona de regeneración por descomposición térmica y recuperado, o utilizado para la fabricación de ácido sulfúrico. Cuando el precipitante es regenerado por descomposición térmica, cualquier cantidad de óxido de hierro que esté presente en el precipitado es separada del óxido de plomo regenerado por técnicas de separación magnética, antes de reciclar el precipitante a la zona de precipitación.

345146

18.9.67.



## REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para separar cantidades de materiales catiónicos o aniónicos de un material que contiene un radical ácido, caracterizado por poner en contacto dicho material con óxido de plomo y/o carbonato básico de plomo, para formar un precipitado de plomo y el radical ácido, hacer reaccionar el precipitado con un medio reductor para formar plomo elemental, hacer reaccionar el plomo elemental para regenerar uno de los compuestos de plomo antedichos, y hacer pasar dicho compuesto de plomo regenerado a una operación de precipitación, separándose material sustancialmente desprovisto del radical ácido después de la operación de precipitación y/o separándose un producto que contiene al menos una parte constituyente del radical ácido, después de la operación de reducción.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el radical ácido es fosfato.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2 para la producción de fósforo, caracterizado por el hecho de que se forma un precipitado de fosfato de plomo, y de que dicho fosfato de plomo es reducido

18.9.67.



para producir un producto de fósforo elemental y el plomo elemental.

5 4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que la relación molar de precipitante, expresada en forma de  $PbO$  a radical de fosfato contenido en una disolución acuosa del compuesto de fosfato puesta en contacto con el compuesto de plomo, es de menos de aproximadamente 3:2, de tal modo que es minimizada la formación de ortofosfato de plomo.

10 5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado por el hecho de que el compuesto de fosfato es ácido fosfórico producido acidulando mena de mineral de fosfato con un ácido mineral fuerte.

15 6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el ácido mineral fuerte es ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido fluorhídrico.

20 7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado por el hecho de que una mena de mineral de fosfato finamente molida es acidulada con una disolución relativamente diluída de ácido sulfúrico, siendo separada la disolución diluída de ácido fosfórico así producida de yeso y materiales  
25 18.9.67.



insolubles.

5 8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que el ácido sulfúrico es preparado por la oxidación catalítica de dióxido de azufre, para producir ácido sulfúrico en disolución acuosa diluída.

10 9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el ácido sulfúrico es producido por oxidación catalítica en disolución acuosa diluída que tiene una concentración de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 40 por ciento en peso de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

15 10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, caracterizado por el hecho de que un óxido de plomo es hecho pasar en contacto en contracorriente con dicho ácido fosfórico, para obtener un precipitado que comprende pirofosfato de plomo, y para minimizar la formación de ortofosfato de plomo.

20 11.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el radical ácido es sulfato, generándose dióxido de azufre durante la operación de reducción.

25 12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que el com-  
18.9.67.



puesto de sulfato es sulfato de amonio.

5 13.- Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que el material que es hecho reaccionar con el precipitante de plomo comprende una disolución acuosa de ácido sulfúrico y sulfato de hierro.

14.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el radical de ácido es un halogenuro, por ej, el cloruro.

10 15.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el radical de ácido se deriva de un ácido carboxílico.

15 16.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el radical ácido se deriva de un fenol.

17.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y 14 a 16, caracterizado por el hecho de que el radical ácido está en asociación con un catión de hidrógeno.

20 18.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el radical ácido está en asociación con un catión de amonio.

25 19.- Un procedimiento, según la reivindicación 18, para producir amoníaco, caracterizado por el hecho de que una disolución acuosa que comprende  
18.9.67.



halogenuro de amonio es hecha reaccionar con el óxido de plomo o carbonato básico de plomo, para proporcionar amoníaco y un precipitado que comprende oxihalogenuro de plomo, siendo reducido dicho precipitado para proporcionar halogenuro de hidrógeno y el plomo elemental.

5  
20.- Un procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por el hecho de que el halogenuro de amonio es cloruro de amonio y porque el halogenuro de hidrógeno producido es cloruro de hidrógeno.

10  
21.- Un procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado por el hecho de que la disolución que contiene halogenuro de amonio tiene una sal de metal alcalino disuelta en la misma, particularmente un halogenuro de metal alcalino o un halogenuro de metal alcalinotérreo.

15  
22.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el radical ácido está en asociación con un catión de metal pesado, por ej. hierro.

20  
23.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el radical ácido está en asociación con un catión de metal alcalinotérreo.

25  
18.9.67. 24.- Un procedimiento según la reivindicación



ción 1 para la purificación de un medio acuoso que  
tiene disuelto en él un ácido mineral y una sal de  
hierro, caracterizado por el hecho de que el precipi-  
tado formado comprende plomo y un anión derivado, por  
5 ej., de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, y un com-  
puesto de hierro insoluble en agua, incluyendo dicho  
compuesto de hierro insoluble en agua que está siendo  
tratado con el medio de reducción.

10 25.- Un procedimiento según cualquiera de  
las reivindicaciones precedentes, caracterizado por  
el hecho de que una disolución acuosa que comprende  
el radical de ácido es precipitada en una zona inde-  
pendiente, y dicho precipitado es hecho pasar a una  
15 zona en la que como medio reductor es utilizado un gas  
reductor, por ejemplo hidrógeno, siendo regenerado el  
plomo elemental al compuesto de plomo en una zona adi-  
cional, haciendo reaccionar dicho plomo elemental con  
un medio oxidante.

20 26.- Un procedimiento según cualquiera de  
las reivindicaciones precedentes, caracterizado por  
el hecho de que la reacción de precipitación es lle-  
vada a cabo en presencia de dióxido de carbono añadi-  
do.

G.D.S.  
18.9.67.

345146

21 DIC



27.- Un procedimiento para separar cantidades aprovechables de materiales catiónicos o aniónicos de un material que contiene un radical ácido.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de setenta y una hoja escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 Dic 1931

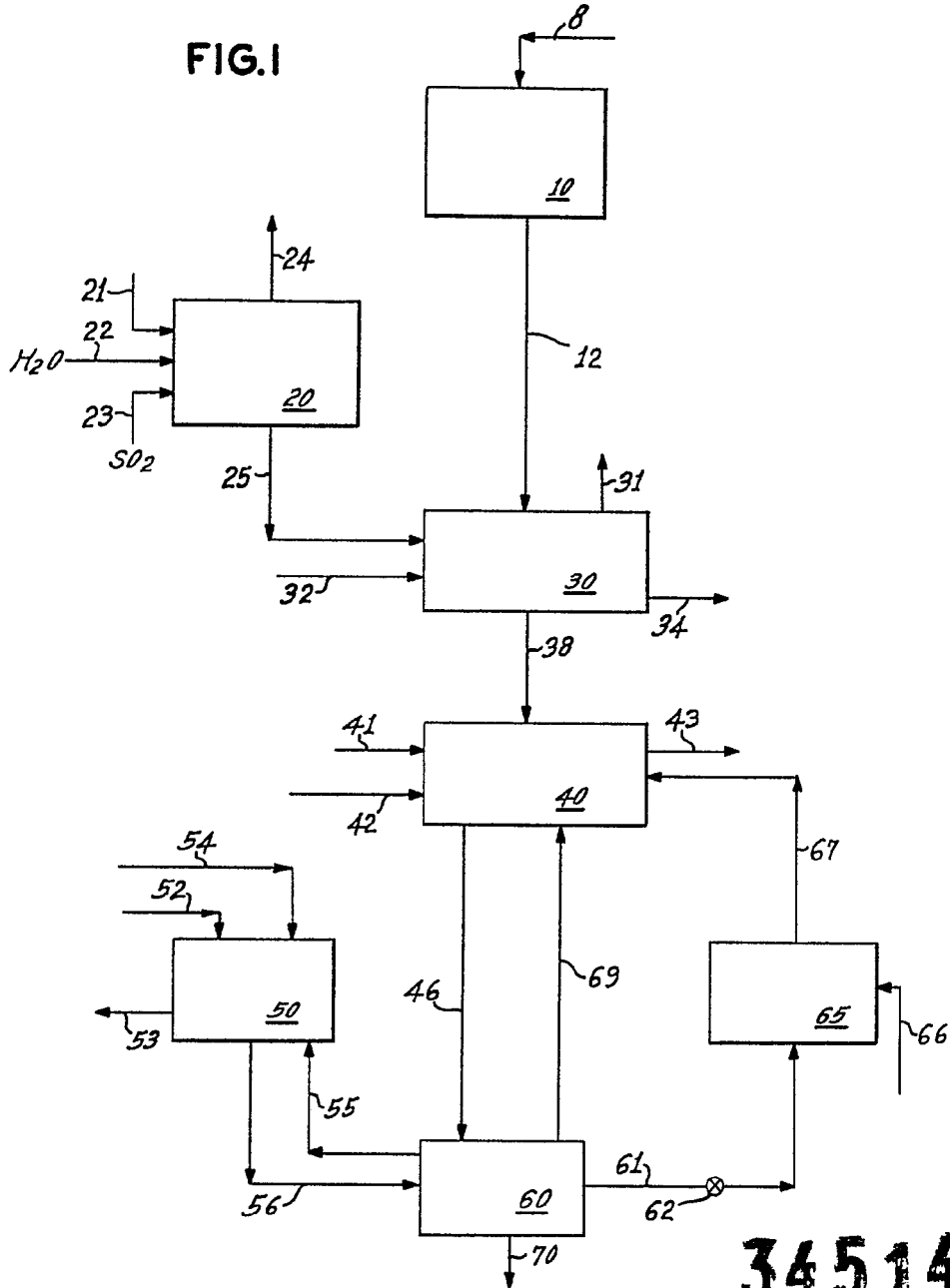
P.A.

Alfonso de Elzabur  
Por Encargo

345146



FIG. 1



345146

Asociación de Alzabares  
*[Signature]*