



374038

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C.01</u>
SUBCLASE <u>B</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención a nombre de:
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, domiciliada en 5033 Knapsack bei Köln (ALEMANIA); por: "PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE MANGANESO - DESDE ACIDOS FOSFORICOS O DE SOLUCIONES ACIDAS DE FOSFATOS ALCALINOS".

-----ooo000ooo-----

El presente invento concierne a un procedimiento para la separación de manganeso desde ácidos fosfóricos o desde soluciones ácidas de fosfatos alcalinos, que tienen un contenido de manganeso de 100 hasta 1000 ppm., referido a P_2O_5 .

5

Para diferentes sectores de utilización existe el deseo de emplear fosfatos alcalinos con un contenido lo más pequeño que sea posible de metales pesados, tal como - por ejemplo en la utilización en comestibles y en agentes para el lavado. En el caso de la utilización de fosfatos en

10

374038



unión con compuestos peroxídicos, tales como por ejemplo perborato de sodio o H_2O_2 , perturban especialmente vestigios de compuestos de cobre y también cantidades relativamente pequeñas de compuestos de manganeso solubles. También contenidos de vanadio se muestran como desventajosos a este respecto.

Mientras que la eliminación casi total del cobre se puede llevar a cabo de modo relativamente sencillo, la eliminación, especialmente del manganeso y parcialmente también del vanadio, tropieza frecuentemente con dificultades.

Sorprendentemente, se ha encontrado que la precipitación del manganeso en forma de fosfato de manganeso en la neutralización de los ácidos fosfóricos o soluciones ácidas de fosfato de sodio que se emplean depende esencialmente de la presencia de determinadas impurezas catiónicas. Si se utiliza un ácido fosfórico o una solución ácida de fosfato de sodio que, además del indeseable contenido de manganeso y de iones alcalinos, no contiene ninguna cantidad digna de mención de otras impurezas catiónicas, en la neutralización, incluso con valores relativamente altos del pH de por ejemplo 9 a 11 hasta con contenidos de manganeso de 400 ppm, referido al P_2O_5 empleado, no tiene lugar absolutamente ninguna precipitación de fosfatos de manganeso. Una disminución más intensa de la concentración de iones Mn^{++} se puede observar, por el contrario, cuando la neutralización se lleva a cabo en presencia de cationes divalentes, que en este caso precipitan en forma de fosfatos.



Se mostró, que especialmente son activos aquellos cationes cuyo radio iónico es lo más próximo posible al del ión Mn^{++} . Así, tal como lo demostraron ensayos, con una proporción molar $Na_2O:P_2O_5$ de 2,0, la actividad de cationes divalentes disminuye en el orden de sucesión Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} . Según la cantidad de Mn^{2+} presente y según el deseado contenido de Mn de las soluciones resultantes de fosfatos alcalinos, son necesarias diferentes cantidades de los citados iones divalentes.

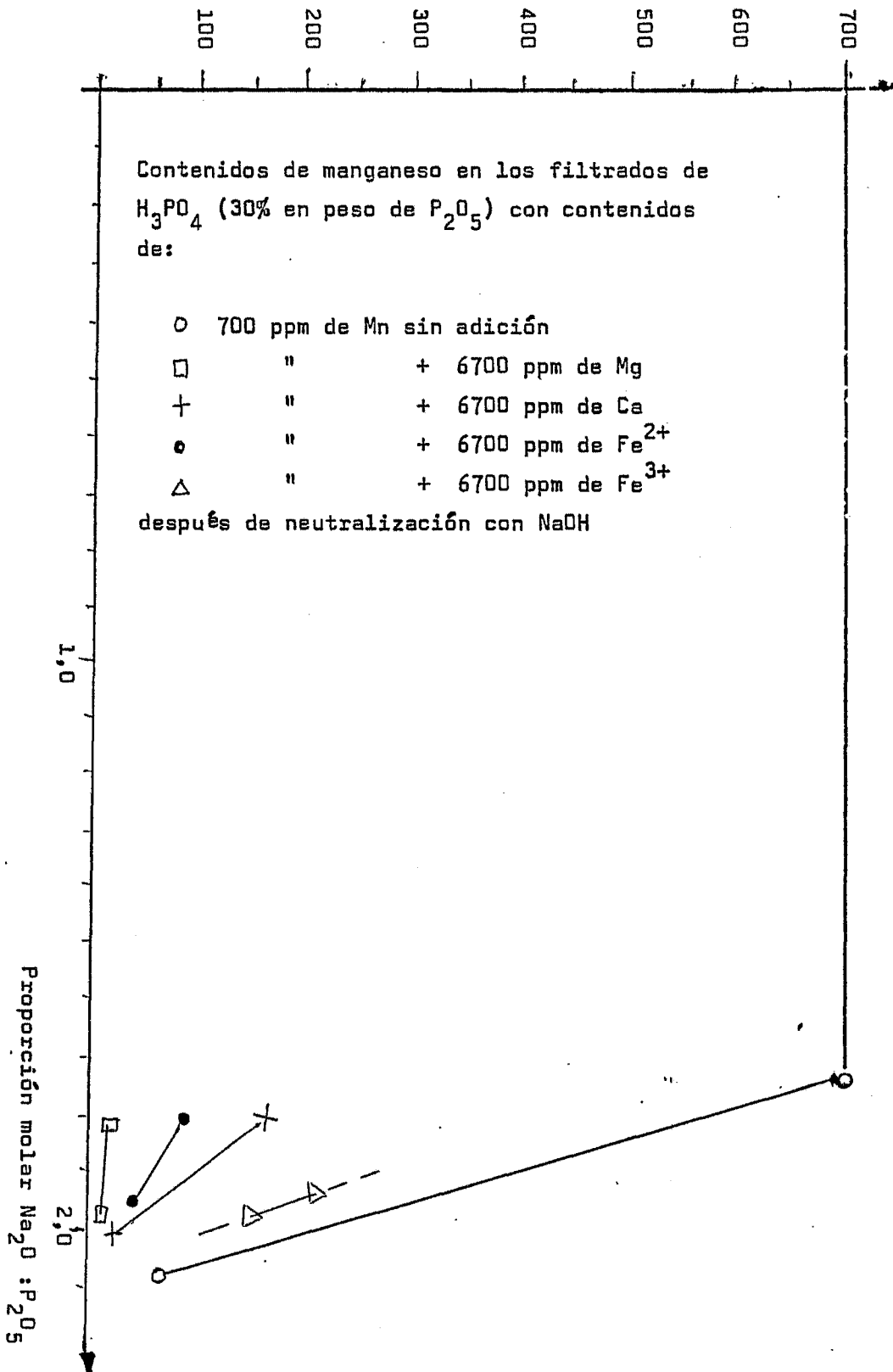
Así, por ejemplo, en una solución ácida de fosfato de sodio a purificar con un valor inicial de pH de 2 y con un contenido de Mn de 700 ppm, referido a P_2O_5 , por adición de 6700 ppm de Mg en la neutralización hasta una proporción molar $Na_2O:P_2O_5 = 1,8$ y por subsiguiente filtración, el contenido de manganeso es disminuído a 18 ppm de Mn, cuando se añaden 6700 ppm de Ca^{++} es disminuído a 158 ppm de Mn, y cuando se añaden 6700 ppm de Fe^{++} es disminuído a 84 ppm de Mn.

Sin adición de cationes extraños, en la neutralización hasta una proporción molar $Na_2O:P_2O_5$ de 1,8, no tiene lugar por el contrario prácticamente ninguna precipitación de fosfato de manganeso, tal como lo muestra el siguiente diagrama.

- 4 - 374038



ppm de Mn/P₂O₅ en el filtrado





De este diagrama se puede desprender también que el fosfato de manganeso es precipitado de modo tanto más completo cuanto mayor sea el valor en que se ajusta la proporción molar de óxido alcalino/ P_2O_5 , es decir cuanto más alcalinas sean las condiciones en que se precipita.

En particular, el presente invento consiste en que en ácidos fosfóricos o soluciones ácidas de fosfatos alcalinos que tienen un contenido de manganeso de 100 a 1000 ppm, referido a P_2O_5 , se ajusta una concentración de cationes divalentes, que poseen un radio iónico de 0,8 - 1,1 Å, de más de 2000 ppm, referido a P_2O_5 , y por neutralización se ajusta una proporción molar de óxido alcalino: P_2O_5 mayor que 1,9, y a continuación se separan por filtración los precipitados que se forman.

Preferiblemente se utilizan para este fin iones magnesio, o calcio o de hierro divalente o mezclas de estos iones, y se ajustan los ácidos fosfóricos o soluciones ácidas de fosfatos a un contenido de cationes divalentes de 4000 hasta 8000 ppm.

La proporción molar de óxido alcalino: P_2O_5 de los ácidos fosfóricos o de las soluciones ácidas de fosfatos alcalinos debe ascender en este caso a 2,0 hasta 2,2.

La concentración necesaria de cationes divalentes pueden lograrse por adición de compuestos, solubles en ácidos fosfóricos o en soluciones ácidas de fosfatos alcalinos, de los elementos que forman los cationes divalentes, tales como por ejemplo $MgSO_4$, $CaCl_2$ o $FeSO_4$.

La concentración deseada de cationes divalentes

374038



5 puede lograrse también, sin embargo, reduciendo en los ácidos fosfóricos o en las soluciones ácidas de fosfatos alcalinos, desde antemano, los cationes trivalentes reducibles ya contenidos, preferiblemente iones de hierro trivalente, antes de ajustar la proporción molar de óxido alcalino: P_2O_5 , para formar los correspondientes cationes divalentes, especialmente con ayuda de H_2S o de compuestos que proporcionan H_2S .

10 Cuando se utilizan ácidos fosfóricos que contienen manganeso, que se habían obtenido por disgregación de minerales de fosfato con ácido sulfúrico, antes del ajuste de la proporción molar de óxido alcalino: P_2O_5 se puede llevar a cabo el ajuste de la concentración de cationes divalentes, especialmente de iones calcio, por almacenamiento de
15 los ácidos fosfóricos desde 2 hasta 24 horas o por ajuste de una proporción molar Ca^{2+}/SO_4^{2-} a un valor entre 1:5 y 2:1, durante la disgregación con ácido sulfúrico del mineral de fosfato.

20 En este caso, es indiferente que las soluciones que se presentan para el empleo contengan sólo uno de los cationes activos citados o varios de ellos. En el último caso se suman las acciones parciales de los diferentes cationes. El ajuste del deseado contenido de cationes activos puede tener lugar, por ejemplo, por adición de compuestos
25 de estos elementos solubles en ácido fosfórico o en soluciones ácidas de fosfatos alcalinos. Sin embargo, se pueden presentar para el empleo también ácidos fosfóricos o solu-



ciones de fosfatos alcalinos, en los cuales los elementos citados estén contenidos al menos ya parcialmente en forma disuelta, de modo que en ciertos casos sólo se necesite una reposición de los cationes.

5 Cuando se utiliza ácido fosfórico que se había obtenido por vía húmeda, por ejemplo de mineral de fosfato con ácido sulfúrico, ya en realización del procedimiento de disgregación se puede prestar atención al ajuste de contenidos adecuados de cationes divalentes. Así, al desulfatar
10 ácido fosfórico de vía húmeda, por incorporación de fosfato crudo en el ácido fosfórico separado por filtración del yeso disminuye el nivel de sulfato, pero al mismo tiempo - aumenta el contenido de iones calcio en el ácido. Además, según es conocido, el contenido de Ca^{++} de la solución a
15 purificar depende esencialmente del tiempo de almacenamiento del ácido antes del tratamiento posterior, ya que posteriormente precipita todavía yeso y el contenido de iones calcio del ácido sigue disminuyendo. Otra medida adicional que apunta al mismo fin es la reducción del hierro contenido en
20 estado trivalente predominantemente en el ácido fosfórico de vía húmeda a la forma divalente antes de la neutralización del ácido.

 En la forma trivalente, en efecto, el hierro, - igual que también otros elementos, no ejerce prácticamente
25 ninguna acción co-precipitante sobre el manganeso. La previa reducción del hierro tiene además la ventaja de que en la subsiguiente neutralización del ácido fosfórico el van

374038



5 dio, también contenido como impureza en el ácido fosfórico de vía húmeda, es precipitado conjuntamente en grado - muchísimo mayor que en ausencia de Fe^{2+} . Mientras que sin previa reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} , con contenidos de parti-
10 da de por ejemplo 500 ppm de vanadio, después de la neutralización de un ácido fosfórico de vía húmeda, con contenidos de P_2O_5 de 20 a 32% en peso, resultan soluciones con - contenidos residuales de vanadio de 150 a 200 ppm, estos - últimos, en presencia por ejemplo de 6000-8000 ppm de Fe^{2+} , referido al P_2O_5 contenido en las soluciones, pueden ser dis-
15 minuidos hasta por debajo de 5 ppm de vanadio. Existe una relación entre el contenido de Fe^{2+} en la solución de partida y el grado de la precipitación del vanadio en el curso de la neutralización. La reducción del Fe^{3+} en el ácido fosfórico a Fe^{2+} puede tener lugar en este caso, entre -
20 otras maneras, por tratamiento con sulfuro de hidrógeno - y/o por adición de compuestos que proporcionan H_2S , tales como por ejemplo Na_2S y BaS .

20 EJEMPLO 1:

100 g de ácido fosfórico con un contenido de P_2O_5 de 30% en peso son mezclados con 65 mg de $MnSO_4 \cdot H_2O$, correspondiente a una cantidad de Mn de 700 mg de Mn por kg de P_2O_5 . Con NaOH al 50% en peso se neutraliza a continuación,
25 a 70 hasta 80°C, hasta una proporción molar de $Na_2O:P_2O_5$ de 1,72. Después de esto se deja reposar la solución durante 30 minutos a temperaturas entre 70 y 80°C. No se forma absq

374038



lutamente nada de precipitado. La solución contiene invariablemente 700 mg de Mn/kg de P_2O_5 .

EJEMPLO 2:

5 Se trabaja como en el Ejemplo 1, con la diferencia de que en este caso se neutraliza hasta una proporción molar $Na_2O:P_2O_5$ de 2,07. Se deja reposar la solución nuevamente a temperaturas entre 70 y 80°C y se filtra el precipitado obtenido después de 30 minutos después de añadir carbón activo. Ahora, el contenido de manganeso en el filtrado es todavía de 66 mg de Mn/kg de P_2O_5 .

10

EJEMPLO 3:

100 g de ácido fosfórico con un contenido de P_2O_5 de 30% en peso son llevados con 2,14 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ a un contenido de Mg de 6700 mg de Mg/kg de P_2O_5 . Además, el ácido fosfórico contiene nuevamente 700 mg de Mn por kg de P_2O_5 . A continuación esta solución es llevada con NaOH al 50% en peso a una proporción molar $Na_2:P_2O_5 = 1,79$. Se deja reposar a 70 hasta 80°C durante media hora y se filtra después de añadir carbón activo. Ahora, el filtrado contiene solamente 18 mg/kg de P_2O_5 .

15

20

EJEMPLO 4:

Se trabaja como en el Ejemplo 3, sólo que ahora se neutraliza hasta una proporción molar $Na_2O:P_2O_5$ de 1,98. Entonces el filtrado contiene menos de 5 mg de Mn/kg de P_2O_5 .

25

374038



EJEMPLO 5:

5 Se trabaja como en el Ejemplo 3, sólo que ahora se ajusta, con la misma proporción molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ de 1,79, un contenido de Mg de 3.350 mg de Mn por kg de P_2O_5 . El con-
tenido de Mn en el filtrado es de 41,6 mg de Mn/kg de P_2O_5 .

EJEMPLO 6:

10 Un ensayo como en el Ejemplo 5, pero realizado con la diferencia de que se ajusta a una proporción molar de $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ de 1,94, proporciona en el filtrado un contenido de Mn de 6 mg/kg de P_2O_5 .

EJEMPLO 7:

15 100 g de ácido fosfórico con un contenido de P_2O_5 de 30% en peso son mezclados con 555 mg de CaCl_2 , correspondientes a un contenido de Ca de 6700 mg de Ca/kg de P_2O_5 . Además, la solución contiene 700 mg de Mn/kg de P_2O_5 . Tal como se describe en los ejemplos precedentes, se ajusta una proporción molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ de 1,81 y se filtra nuevamente después de un tiempo de reposo de media hora a 70 hasta 80°C. Contenido de Mn en el filtrado: 158 mg de Mn/kg de P_2O_5 .

20 EJEMPLO 8:

Se trabaja nuevamente como en el Ejemplo 7, sólo que ahora se neutraliza a una proporción molar de $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ de 1,99. El contenido de Mn en el filtrado es de 11 mg de Mn/kg de P_2O_5 .

374038



EJEMPLO 9:

100 g de ácido fosfórico son mezclados con 1000
mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, correspondientes a un contenido de 6700
mg de Fe^{2+} /kg de P_2O_5 . Además, la solución contiene nueva
5 mente 700 mg de Mn/kg de P_2O_5 . Se ajusta una proporción mo-
lar $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ de 1,79. El contenido de Mn en el filtrado,
después de un tiempo de reposo de la solución de 30 minutos
a 70 hasta 80°C, es de 84 mg de Mn/kg de P_2O_5 .

EJEMPLO 10:

10 Se trabaja como en el Ejemplo 9, pero se ajusta
a una proporción molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ de 1,95. El contenido de
Mn en el filtrado es de 32 mg/kg de P_2O_5 .

EJEMPLO 11:

100 g de ácido fosfórico son mezclados con 2000
15 mg de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, correspondientes a un contenido de
6.700 mg de Fe^{3+} /kg de P_2O_5 . Además, la solución contiene
nuevamente 700 mg de Mn/kg de P_2O_5 . Con NaOH se ajusta a
una proporción molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ de 1,92. El contenido de Mn,
después de un tiempo de reposo de 30 minutos a una tempera-
20 tura de 70 hasta 80°C y de filtración, es en el filtrado
de 200 mg de Mn/kg de P_2O_5 .

EJEMPLO 12:

Se trabaja como en el Ejemplo 11, con la diferen-
cia de que se ajusta a una proporción molar de $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ de



1,97. El contenido de Mn en el filtrado es de 140 mg de Mn/
kg de P_2O_5 .

EJEMPLO 13:

200 g de ácido fosfórico con 28% en peso de P_2O_5 ,
5 un contenido de hierro (aproximadamente 15% en peso de Fe^{++} ,
el resto Fe^{+++}) de 7.600 mg/kg de P_2O_5 , con un contenido de
magnesio de 900 mg/kg de P_2O_5 , un contenido de manganeso de
700 mg/kg de P_2O_5 y un contenido de calcio de 8000 mg/kg
de P_2O_5 son neutralizados con lejía de sosa al 50% en peso,
10 con adición de carbón activo, a 70°C, hasta una proporción
molar $Na_2O:P_2O_5$ de 1,9 y son filtrados, después de media ho-
ra de tiempo de reposo, a 70 hasta 80°C. El contenido de
Mn del filtrado es de 33 mg/kg de P_2O_5 .

15 EJEMPLO 14:

Se trabaja como en el Ejemplo 13, con la diferen-
cia de que se ajusta a una proporción molar $Na_2O:P_2O_5$ de -
2,03. El contenido de Mn en el filtrado es menor de 5 mg/
kg de P_2O_5 .

20 EJEMPLO 15:

Se trabaja como en el Ejemplo 13, con la diferen-
cia de que se ajusta a una proporción molar $Na_2O:P_2O_5$ de
2,10. El contenido de Mn en el filtrado es menor de 5 mg/kg
de P_2O_5 .

374038



939

EJEMPLO 16:

Se trabaja como en el Ejemplo 13, con la diferencia de que se ajusta a una proporción molar de $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ de 1,7. El contenido de Mn en el filtrado es de 116 mg/kg de P_2O_5 .

5

EJEMPLO 17:

500 g de ácido fosfórico con 28% en peso de P_2O_5 , un contenido de hierro de 7600 mg/kg de P_2O_5 , un contenido de magnesio de 900 mg/kg de P_2O_5 , un contenido de manganeso de 700 mg/kg de P_2O_5 , un contenido de calcio de 8000 mg/kg de P_2O_5 , y un contenido de vanadio de 420 mg/kg de P_2O_5 son tratados con solución de Na_2S hasta la total reducción del hierro.

10

Se neutraliza nuevamente con NaOH al 50% en peso, con adición de carbón activo, hasta una proporción molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ de 2,09 y se filtra, después de media hora de tiempo de reposo, a 70-80°C. En el filtrado, el contenido de Mn es de 20 mg/kg de P_2O_5 , el de V es de 20 mg/kg de P_2O_5 y el de Fe es de 38 mg/kg de P_2O_5 .

15

EJEMPLO 18:

Se trabaja como en el Ejemplo 13, con la diferencia de que se ajusta a una proporción molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ de 2,07. En el filtrado, el contenido de Mn es de 21 mg/kg de P_2O_5 , el de V es de 5 mg/kg de P_2O_5 y el de Fe es de 74 mg/kg de P_2O_5 .

20

25

374038



1969

EJEMPLO 19:

Se trabaja como en el Ejemplo 13, con la diferencia de que se ajusta a una proporción molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ de 1,99 y no se reduce el hierro. En el filtrado, el contenido de Mn es de 97 mg/kg de P_2O_5 , el de V es de 228 mg/kg de P_2O_5 y el de Fe es de 22 mg/kg de P_2O_5 .

Si la solución no es reducida, aumenta grandemente, tal como lo muestra una comparación con el Ejemplo 17, especialmente el contenido de vanadio.

10

-----N O T A-----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento para la separación de manganeso desde ácidos fosfóricos o de soluciones ácidas de fosfatos alcalinos que tienen un contenido de manganeso de 100 hasta 1000 ppm, referido a P_2O_5 , caracterizado porque en los ácidos fosfóricos o en las soluciones ácidas de fosfatos alcalinos se ajusta una concentración de cationes divalentes, que poseen un radio iónico de 0,8 hasta 1,1 Å, de más de 2000 ppm., referido a P_2O_5 , y, por neutralización, se ajusta una proporción molar de óxido alcalino: P_2O_5 mayor de 1,9, y a continuación se separan por filtración los precipitados que se forman.

20

25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en los ácidos fosfóricos o en las soluciones ácidas de fosfatos alcalinos se ajustan contenidos de iones magnesio, o calcio, o hierro divalente, o mezclas



374038

de estos iones, mayores de 2000 ppm.

5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque los ácidos fosfóricos o las soluciones ácidas de fosfatos son ajustadas a un contenido de cationes divalentes de 4000 hasta 8000 ppm.

10 4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los ácidos fosfóricos o las soluciones ácidas de fosfatos alcalinos son ajustadas a una proporción molar de óxido alcalino: P_2O_5 de 2,0 hasta 2,2.

15 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la concentración de cationes divalentes es ajustada por adición de compuestos, solubles en ácidos fosfóricos o en soluciones ácidas de fosfatos alcalinos, de los elementos que forman los cationes divalentes.

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque para ajustar la concentración de cationes divalentes en los ácidos fosfóricos o en las soluciones ácidas de fosfatos alcalinos se emplean $MgSO_4$, $CaCl_2$ y/o $FeSO_4$.

25 7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en los ácidos fosfóricos o en las soluciones ácidas de fosfatos alcalinos se reducen de antemano los cationes trivalentes reducibles ya contenidos, preferiblemente iones de hierro trivalente, antes de ajustar la proporción molar de óxido alcalino: P_2O_5 , para formar los correspondientes cationes divalentes.

-16 374038



8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la reducción de los iones trivalentes a iones divalentes se lleva a cabo con ayuda de H_2S o de compuestos que proporcionan H_2S .

5 9.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque cuando se utilizan ácidos fosfóricos que contienen manganeso que se habían obtenido por disgregación de minerales de fosfato con ácido sulfúrico, antes del ajuste de la proporción molar de óxido
10 alcalino: P_2O_5 se lleva a cabo el ajuste de la concentración de cationes divalentes por almacenamiento de los ácidos fosfóricos durante 2 hasta 24 horas o por ajuste de una proporción molar de Ca^{2+}/SO_4^{2-} a un valor entre 1:5 y 2:1, durante la disgregación con ácido sulfúrico del mineral de fosfato.

15 10.- PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE MANGANESO DESDE ACIDOS FOSFORICOS O DE SOLUCIONES ACIDAS DE FOSFATOS ALCALINOS.

20 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 NOV 1989
CARLOS FERNANDEZ CADELAS
P.P.