

417103



P.- 55.017

4801

F.C.- 3-7-75

Int. Cl. ² C 01 B

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de MIZUSAWA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

entidad japonesa

con domicilio en No. 2-22, Imabashi, Higashi-ku, Osaka,
Japón.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO FOSFO
RICO".

(Clase Internacional C01b)

11.9.73

417103



Este invento se refiere a la preparación de ácido fosfórico a partir de fosfato mineral.

5 Es sabido preparar ácido fosfórico amasando fosfato mineral triturado con ácido sulfúrico al 98% a una temperatura elevada, moldeando la mezcla amasada a la forma de gránulos, calentando los gránulos para eliminar desde ellos flúor, y extrayendo la mezcla con agua para obtener ácido fosfórico en una concentración relativamente elevada (el procedimiento de clinker). En uno de tales procedimientos los

10 gránulos son calentados a 200 hasta 240°C (memoria de patente de los Estados Unidos Nº 2.384.813) con el resultado de que el yeso formado como subproducto se desintegra con facilidad durante la extracción, haciendo difícil separar el ácido fosfórico del yeso. En otro de tales procedimientos

15 los gránulos son calentados a 350 hasta 400°C (memoria de patente de los Estados Unidos nº 2.384.814) pero en este caso es extremadamente difícil extraer el ácido fosfórico desde la mezcla de reacción, y el ácido fosfórico es recuperado sólo con bajos rendimientos, por ejemplo de 50% o menos.

20 Para superar estos defectos ha sido propuesto (memoria de patente de los Estados Unidos número 3.562.769) incorporar un compuesto, denominado agente de evitación de la desintegración, en la mezcla de ácido sulfúrico y fosfato mineral. Compuestos sugeridos para utilizarse son sales de metal alcalino y sílice amorfa. Los gránulos de producto de reac

25

417103



5 ción secado no se desintegran durante la operación de ex-
tracción y el ácido fosfórico puede ser extraído con un ren-
dimiento relativamente bueno. Sin embargo, se consume ácido
sulfúrico adicional cuando se utiliza una sal de metal alcali-
lino como agente de evitación de la desintegración aumentan-
do el costo de producción del ácido fosfórico, y cuando se
utiliza sílice amorfa hay una tendencia a que la sílice re-
sulte extraída conjuntamente con el ácido fosfórico, y por
lo tanto lo contamine. Además, el procedimiento no es re-
10 producible con facilidad y algunas veces los gránulos del
producto de reacción se desintegran.

15 Se ha encontrado ahora que la resistencia a la de-
sintegración del producto sólido de la reacción es influida
grandemente por el tipo de yeso que se forma al mezclar fos-
fato mineral y ácido sulfúrico y por la cantidad de ácido
sulfúrico que se utiliza.

20 El presente invento crea un procedimiento para la
preparación de ácido fosfórico que comprende formar una mez-
cla de fosfato mineral, ácido sulfúrico y agua en condicio-
nes tales que se forma yeso dihidratado y la cantidad de áci-
do sulfúrico no excede de la cantidad equivalente a la can-
tidad de calcio contenido en el fosfato mineral, luego secar
la mezcla para obtener un producto de reacción sólido, y ex-
traer ácido fosfórico desde el producto de reacción sólido.

25 Apatito, fosforita, coprolita, fosfato en nódulos,

417103



5 fosfato guano y guano son utilizados preferiblemente en ca-
lidad de fosfato mineral, ya que están fácilmente disponi-
bles. La composición de dichos fosfatos minerales varía en
cierto grado dependiendo del tipo de mineral y de su manan-
tial pero típicamente es:

	P_2O_5	25 - 40%
	CaO	44 - 52%
	Al_2O_3, Fe_2O_3	0,5 - 2,5%
10	SiO_2	0,5 - 10,0%
	Na_2O, K_2O	0,3 - 1,8%
	F	2 - 5%

(todos los porcentajes son en peso).

15 Los minerales son preferiblemente pulverizados,
de manera que pueden ser mezclados uniformemente con el áci-
do sulfúrico. El tamaño de partículas no es particularmente
crítico pero apropiadamente es menor de malla 80, preferi-
blemente menor de malla 100 y especialmente menor de malla
20 150.

Estos fosfatos minerales contienen un componente
de ácido fosfórico en la forma de una sal de calcio, y ge-
neralmente contienen pequeñas cantidades de impurezas tales
como Fe, As, Cr, Mg, Mn y V, si bien la cantidad y el tipo
25 de las impurezas varían en cierto grado de un fosfato mineral



417 103

a otro.

Es posible emplear los fosfatos minerales sin ningún tratamiento previo pero las impurezas, particularmente impurezas de hierro, son eliminadas preferiblemente en una operación inicial por medios físicos, tales como separación por decantación (elutriación) hidráulica o con aire, electroforesis y separación magnética.

Cuando un fosfato es triturado a un tamaño medio de partículas de 150 μ o menos, preferiblemente 50 μ ó menos (susceptible de pasar a través de un tamiz de malla 300), es suspendido en un medio líquido y es agitado bajo la influencia de magnetismo, el componente de hierro de tipo α contenido en el mineral es precipitado de manera selectiva, y puede ser eliminada la mayor parte del componente de hierro en el mineral, por ejemplo 70 a 80%. Impurezas orgánicas en un fosfato mineral pueden ser eliminadas calcinando el mineral a una temperatura, por ejemplo, de 400 a 700°C. Es también posible mezclar un halogenuro de metal alcalino tal como cloruro de sodio, un halogenuro de metal alcalino-térreo o un halogenuro de zinc o aluminio con un fosfato mineral en una cantidad mayor de 0,2% en peso basado en el fosfato mineral, y calcinar la mezcla a una temperatura de 300 a 1100°C, con el fin de eliminar la mayor parte del componente de hierro, por ejemplo aproximadamente un 80%.

El ácido sulfúrico puede ser añadido al fosfato mi-

1417103



5 neral en forma de una solución acuosa de ácido sulfúrico o en forma de ácido sulfúrico anhidro tal como ácido sulfúrico fumante. Pueden utilizarse también mezclas de ácido fosfórico y ácido sulfúrico. Para llevar a cabo un mezclado a fondo del ácido sulfúrico y del fosfato mineral se prefiere utilizar una solución acuosa de ácido sulfúrico que contenga 2 a 30% en peso de agua.

10 Cuando se utiliza una mezcla de ácido fosfórico y ácido sulfúrico para proporcionar el ácido sulfúrico, la concentración de ácido fosfórico puede ser aumentada en gránulos del producto de reacción y puede prepararse ácido fosfórico de alta concentración con una elevada velocidad de producción después de haber extraído el producto de reacción sólido. Esta característica es ventajosa, ya que una solución diluída
15 de ácido fosfórico recuperada de un lavado final con ácido del producto de reacción sólido, tal como se describe seguidamente, o un líquido residual de ácido fosfórico o una solución de ácido fosfórico de baja concentración obtenida en cualquier otra de las operaciones, puede utilizarse juntamente con ácido
20 sulfúrico.

25 En el procedimiento del invento, con el fin de evitar la desintegración del producto de reacción sólido durante la extracción es importante utilizar ácido sulfúrico en una cantidad que no supere a una cantidad equivalente a la cantidad de calcio contenido en el fosfato mineral. Cuando se uti-



417103

liza ácido sulfúrico en exceso, incluso si las condiciones del mezclado son tales que se forma yeso dihidratado, es imposible obtener un producto de reacción sólido que no se desintegre durante la operación de extracción. El límite inferior para la cantidad de ácido sulfúrico, no es particularmente crítico. El ácido sulfúrico deberá ser añadido de modo apropiado en una cantidad tal que reaccione con el componente de calcio en el fosfato mineral para liberar el componente de ácido fosfórico en forma soluble. Generalmente se prefiere que el ácido sulfúrico se utilice en una cantidad de 0,7 a 0,97 equivalentes, especialmente de 0,8 a 0,95 equivalentes, basado en el componente de calcio del fosfato mineral.

El agua deberá estar presente cuando se mezclan el ácido sulfúrico y el fosfato mineral en una cantidad al menos suficiente para asegurar la formación de yeso dihidratado. Usualmente se prefiere utilizar el agua en una cantidad de 43 a 122 partes en peso, especialmente de 54 a 82 partes en peso, por cada 100 partes en peso (sobre una base seca) del fosfato mineral. Dicho de otra manera, la proporción ponderal de fosfato mineral en la mezcla es preferiblemente de 0,45 a 0,70, expresado como partes de fosfato mineral por cada parte de la mezcla.

Si está presente en la mezcla una cantidad demasiado pequeña de agua, es difícil efectuar un mezclado uniforme y la reacción entre el ácido sulfúrico y el fosfato mineral puede

417103



de ser incompleta debido a que la mezcla es demasiado vis-
cosa. Cuando está presente demasiada cantidad de agua pue-
de tener lugar sinéresis del componente de ácido fosfórico,
y se necesita un largo tiempo para secar la mezcla con el
5 fin de proporcionar un producto de reacción sólido.

El agua puede ser suministrada en la forma de una
solución acuosa de ácido sulfúrico o de una suspensión acuo-
sa de polvo de fosfato mineral. También es posible añadir
agua a la mezcla de reacción separadamente del fosfato mine-
10 ral o del ácido sulfúrico.

Una de las características más importantes de es-
te invento es que se forma yeso dihidratado al reaccionar el
fosfato mineral y el ácido sulfúrico. La forma del yeso de-
pende de la temperatura de la mezcla de reacción y de la con-
15 centración de P_2O_5 en la mezcla de reacción. La temperatura
($t^{\circ}C$) de la mezcla y la proporción ponderal del P_2O_5 (P) en
la mezcla, expresada como partes de P_2O_5 por cada parte de
la mezcla, se controlan de acuerdo con el invento de manera
tal que se forma yeso dihidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), y preferible-
20 mente satisfacen la siguiente relación:

$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2 \dots (1)$$

Esta relación puede ser explicada haciendo referen-
cia a la figura 1 de los dibujos anejos. En la figura 1, las
ordenadas indican la temperatura de la mezcla de fosfato mi-
25 neral y ácido sulfúrico y las abscisas indican la concentra-



417103

5 ción en porcentaje ponderal de P_2O_5 en la mezcla. En la figura 1, en la región situada por encima de la curva C el yeso anhidro ($CaSO_4$) es la forma estable presente, y en la región entre las curvas C y B el yeso hemihidratado ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) es la forma estable presente. En la región por debajo de la curva A el yeso dihidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) es la forma estable presente. En la región entre las curvas A y B se forman yeso dihidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) y yeso hemihidratado ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) en un modo aleatorio. En el procedimiento de este invento se selecciona la región por debajo de la curva A.

15 Dado que la reacción entre el fosfato mineral y el ácido sulfúrico es una reacción exotérmica, cuando se mezcla fosfato mineral con ácido sulfúrico la temperatura de la mezcla resultante sube generalmente a 50 hasta 200°C. En el procedimiento de este invento la temperatura de la mezcla es controlada de manera que no sube por encima de los valores representados por la curva A en la figura 1. Para lograr esto, las condiciones de mezclado pueden ser tales que no se deje que el calor de reacción permanezca en la mezcla de reacción, o la mezcla de reacción puede ser enfriada realmente. Desde luego, si es incompleta la descomposición del fosfato mineral con ácido sulfúrico, es permisible suministrar calor con la condición de que la temperatura no exceda de la temperatura a la que es estable el yeso dihi-

1417103



5 dratado. Para realizar el procedimiento del invento, la temperatura de la mezcla puede ser frecuentemente mayor que la temperatura deseada inmediatamente después del mezclado de fosfato mineral y de ácido sulfúrico, pero si entonces la temperatura es reducida hasta el nivel deseado tras completarse el mezclado, es posible estabilizar el yeso dihidratado en la mezcla.

10 El mezclado de fosfato mineral y ácido sulfúrico deberá llevarse a cabo durante un tiempo suficiente sustancialmente para completar la descomposición del fosfato mineral. El progreso de la reacción puede ser vigilado controlando el calor de reacción o anotando el momento en que ya no se desprende gas por parte del componente de flúor de la mezcla.

15 En el procedimiento de este invento se prefiere mezclar el fosfato mineral y el ácido sulfúrico en las siguientes condiciones:

Temperatura ($t^{\circ}\text{C}$):

30 a 105°C

20 Concentración de P_2O_5 en la suspensión de fosfato mineral ($\text{P} \times 100\%$):

20 a 45%

Condición combinada para t y P :

$$t \leq -0,111\text{P} + 0,00334\text{P}^2 - 0,000593\text{P}^3 + 107,2$$

25 Proporción de fosfato mineral en la mezcla:



417103

0,45 - 0,70

Tiempo de mezclado:

15 a 120 minutos, especialmente 30 a 60 minutos.

La operación de mezclado puede ser realizada em-
5 pleando cualquier mezclador apropiado. Ya que el componen-
te de flúor de un fosfato mineral es convertido en un gas
durante la operación de mezclado, se prefiere realizar el
mezclado en condiciones tales que las burbujas de gas no
sean retenidas en la mezcla pastosa o plástica. Para este
10 fín, se utiliza de modo conveniente un aparato mezclador la-
teral o vertical provisto con un tornillo sin fín o con una
pluralidad de tornillos sin fín, o con una paleta agitadora
o con una pluralidad paletas agitadoras. Con el fín de mante-
ner la temperatura dentro del aparato mezclador a un nivel
15 prescrito, es posible hacer pasar un medio de refrigeración
a través del interior del tornillo sin fin o de la paleta de
agitación, o insuflar aire frío a partir de dicho miembro.

El procedimiento del invento hace posible la for-
mación de gránulos de producto de reacción sólido que no se
20 desintegran durante la operación de extracción pero, con el
fín de hacer incluso más robustos los gránulos, puede incor-
porarse un agente de evitación de la desintegración en la
mezcla de fosfato mineral y ácido sulfúrico.

Sustancias que pueden utilizarse como agentes de
25 evitación de la desintegración son:



1417103

(1) ácido fluorhídrico, ácido hexafluorosilícico o sales de los mismos;

(2) sales de metal alcalino; o

(3) sílice amorfa.

5 Sales de ácido fluorhídrico o de ácido hexafluoro silícico que pueden emplearse son sales de metal alcalino, por ejemplo sales de sodio y potasio, y sales de metal alcalino-térreo, por ejemplo sales de calcio y magnesio. La utilización de las sales de calcio es la más preferida. Cuando

10 el agente de evitación de la desintegración contiene flúor se prefiere utilizar ácido fluorhídrico o ácido hexafluorosilícico. La razón de ello es que se forman inevitablemente ácido fluorhídrico y ácido hexafluorosilícico como subproductos en la reacción entre fosfato mineral y ácido sulfúrico, y pueden ser recirculados para utilizarse como agentes

15 de evitación de la desintegración. Desde luego, también es posible recuperar ácido fluorhídrico o ácido hexafluorosilícico en la forma de una sal de calcio, para utilizarse como agente de evitación de la desintegración.

20 Los compuestos de flúor pueden ser añadidos separadamente a fosfato mineral, en lugar de utilizarse el componente de flúor contenido en el fosfato mineral. La reacción entre fosfato mineral y ácido sulfúrico puede efectuarse parcialmente empleando menos de la cantidad equivalente de ácido sulfúrico, por ejemplo 0,1 a 0,5 equivalentes, basado en

25

417103



5 el componente de calcio del fosfato mineral, para convertir el componente de flúor del fosfato mineral en ácido fluorhídrico o ácido hexafluorosilícico, con el fin de lograr un efecto similar al obtenido tratando previamente fosfato mineral con ácido fluorhídrico o ácido hexafluorosilícico. Cuando se añade un compuesto de flúor a fosfato mineral pulverizado, el compuesto de flúor puede ser añadido en la forma de un polvo, de una suspensión o pasta, de una solución acuosa, de un gas o de una niebla.

10 Es importante mezclar el fosfato mineral con un compuesto de flúor en presencia de agua. Si no está presente agua, el compuesto de flúor no cumple su función. Cuando se añade un compuesto de flúor a un fosfato mineral pulverizado, es deseable añadir el compuesto de flúor al fosfato mineral antes de que éste sea mezclado con ácido sulfúrico. Se obtienen resultados particularmente buenos cuando se mezcla fosfato mineral pulverizado con ácido fluorhídrico, ácido hexafluorosilícico o una sal del mismo en presencia de agua, y se añade subsiguientemente ácido sulfúrico a la mezcla. Cuando se adopta este método, las partículas de fosfato mineral están recubiertas uniformemente con el compuesto de flúor, y los gránulos del producto de reacción son resistentes a la desintegración en la operación de extracción. Si se utiliza una solución acuosa de ácido fluorhídrico o ácido hexafluorosilícico el componente de flúor formado como subproducto de la reacción entre el fosfato

15

20

25

417103



mineral y el ácido sulfúrico puede ser recuperado en forma de una solución acuosa, y puede ser utilizado repetidamente tal como está o tras efectuar concentración.

5 En esta forma de realización, la cantidad de compuesto de flúor utilizado varía dependiendo del tipo del compuesto de flúor, pero generalmente se prefiere utilizar el componente de flúor en una cantidad tal que éste es retenido por el producto sólido de la reacción en una cantidad, calculada como flúor, de 3 a 10% en peso, especialmente
10 4 a 7% en peso. Cuando se utiliza ácido fluorhídrico o ácido hexafluorosilícico escapa algo de ácido desde la mezcla en el momento del mezclado y la cantidad añadida necesita ser mayor que la cantidad que ha de retenerse en el producto de reacción. Cuando se utiliza una sal del ácido no necesita añadirse un exceso.
15

Si se utiliza ácido fluorhídrico o ácido hexafluorosilícico en calidad de agente de evitación de la desintegración, la cantidad es preferiblemente tal que se satisfacen las siguientes condiciones:

20
$$[F] = 0,03 - 0,3, \text{especialmente } 0,05 - 0,2$$
$$[H_2SO_4] = 0,7 - 0,97, \text{especialmente } 0,8 - 0,95, \text{ y}$$
$$[F] + [H_2SO_4] = 0,73 - 1 \text{ especialmente } 0,8 - 0,98$$

en donde $[F]$ es el número de equivalentes, por equivalente de calcio en el fosfato mineral, de ácido fluorhídrico
25 o ácido hexafluorosilícico retenido por el producto de reac-

417103



ción en la forma de una sal, y $[H_2SO_4]$ es el número de equivalentes de ácido sulfúrico por equivalente de calcio en el fosfato mineral.

5 Sales de metal alcalino (2) que pueden utilizarse como agentes de evitación de la desintegración incluyen los cloruros, sulfatos, óxidos, fosfatos, sulfuros y silicatos de litio, sodio y potasio. Además de estas sales inorgánicas, pueden utilizarse sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos que tienen 1 a 4 átomos de carbono, tales como acetato de sodio, citrato de sodio y oxalato de sodio.

10 Formas de sílice amorfa (3) que pueden ser utilizadas como agentes de evitación de la desintegración incluyen hidrosoles, hidrogeles y xerogeles de sílice, y alúmina-sílice amorfos, óxido de calcio-sílice amorfos y magnesia-sílice amorfos. Esta sílice amorfa no necesita ser necesariamente pura sino que puede contener pequeñas cantidades de impurezas. Por ejemplo, pueden utilizarse productos intermedios o finales obtenidos a partir de minerales de arcilla naturales.

20 Dichas sales de metal alcalino y/o dicha sílice amorfa pueden ser añadidas al fosfato mineral y/o al ácido sulfúrico, bien sea antes del mezclado del fosfato mineral y del ácido sulfúrico o simultáneamente con dicho mezclado. Las cantidades de estas sales de metal alcalino y de esta sílice
25 amorfa no son particularmente críticas, pero con el fin de me-

417 103



jorar la resistencia a la desintegración de los gránulos de productos de reacción son añadidas preferiblemente en cantidades tales que se satisfagan las siguientes condiciones:

$$A(M_2O) + (SiO_2) - (CaF_2) \geq 5,2$$

5 en donde A es de 5,8 a 7,2, especialmente 6,2, (M_2O) es el porcentaje ponderal de sal de metal alcalino en forma de óxido (la suma del componente de metal alcalino contenido en el fosfato mineral de partida y la sal de metal alcalino que se añade en calidad de agente de evitación de la desintegración)
10 basado en el peso en seco del fosfato mineral, (SiO_2) es el porcentaje ponderal de sílice amorfa (la suma de sílice amorfa contenida en el fosfato mineral de partida y la sílice amorfa añadida como agente de evitación de la desintegración) basado en el peso en seco del fosfato mineral, y (CaF_2) es el
15 porcentaje ponderal del componente de flúor contenido en el fosfato mineral, calculado como CaF_2 .

La mezcla, que contiene yeso dihidratado en un estado estable y el componente de ácido fosfórico en el estado susceptible de ser extraído, formada como resultado de la
20 operación de mezclado en el procedimiento del invento, es secada para obtener un producto de reacción sólido. Pueden adoptarse diversos métodos para convertir la mezcla en gránulos secos que no se desintegren después de extracción, algunos de los cuales son:

25 (1) Si la mezcla es capaz de retener su forma, pue-

417103



5 de ser calentada directamente y, dependiendo de las necesidades, trituradas a tamaño grueso para obtener gránulos secos, o la mezcla puede primero ser triturada a un tamaño de partículas apropiado mediante un triturador a tamaño grueso o molino de rodillos, y luego puede ser secada.

10 (2) Si la mezcla es pastosa o plástica, (a) puede ser extruída a una forma de varilla y cortada a la forma de pastillas con una longitud apropiada o (b) puede ser moldeada a una forma apropiada tal como pastillas, escamas, cubos, tabletas o esferas empleando un aparato de moldeo apropiado, y luego puede ser secada.

15 (3) Si la mezcla está en la forma de una suspensión puede ser secada por pulverización o vertida sobre un disco rotatorio y esparcida en aire caliente. Los gránulos así obtenidos pueden ser secados adicionalmente si es necesario.

20 (4) La granulación y el secado de la mezcla pueden realizarse de modo simultáneo, por ejemplo, alimentando la mezcla dentro de un lecho fluidificado. Más específicamente, la mezcla puede ser cargada gota a gota en un lecho en ebullición, en un lecho en hinchamiento o en un lecho de circulación forzada desde el fondo por el que se alimenta aire caliente, y partículas esféricas de producto de reacción que tienen un cierto tamaño son retiradas del lecho de modo continuo o intermitente. En este caso, si el producto de reacción

25

417103

24



pulverizado descargado es recirculado dentro del lecho, puede favorecerse la granulaci3n de la mezcla.

5 Con el fin de aumentar la velocidad de extracci3n (velocidad de fabricaci3n) del componente de 3cido fosf3rico y el rendimiento de 3cido fosf3rico, es importante secar la mezcla a una temperatura que no exceda de 200°C ya que a temperaturas m3s elevadas puede tener lugar una excesiva condensaci3n de 3cido fosf3rico con el resultado de que se reduce dr3sticamente la velocidad de extracci3n del componente
10 de 3cido fosf3rico o el rendimiento de 3cido fosf3rico. Por otro lado, si es demasiado baja la temperatura de secado puede no lograrse satisfactoriamente la estabilizaci3n del producto de reacci3n. A la vista de esto se prefiere que la mezcla sea secada a una temperatura de 100° a 200°C, especialmente entre 120° y 180°C. El tiempo de secado necesario para obtener gr3nulos estables del producto de reacci3n var3a dependiendo de las condiciones de tratamiento y del contenido de agua de la mezcla, pero los tiempos de secado apropiados pueden determinarse con facilidad mediante experimentaci3n,
15 siendo 3stos generalmente de 15 a 180 minutos, especialmente de 30 a 90 minutos.

20 Cuando la mezcla es secada, la aptitud de retenci3n de forma de la mezcla es acrecentada, la reacci3n entre fosfato mineral y 3cido sulf3rico es completada y se completa el escape del componente de fl3or gaseoso. Durante el
25

417103



5 secado, yeso dihidratado de la mezcla es convertido en muchos casos en yeso anhidro del tipo β , o a veces es convertido en una mezcla compuesta principalmente por yeso anhidro del tipo β con una cantidad secundaria de yeso anhidro de tipo γ o yeso hemihidratado.

10 Se prefiere que los gránulos del producto de reacción sólido tengan un tamaño de partículas de 0,1 a 50 mm, especialmente de 0,5 a 20 mm. En tales casos, la extracción de ácido fosfórico y la separación de sólido-líquido entre ácido fosfórico extraído y yeso residual puede realizarse de modo muy conveniente. Se considera que el ácido fosfórico está distribuido uniformemente en una matriz de yeso (yeso anhidro) en los gránulos. Esto resulta evidente del hecho de que bajo observación con microscopio electrónico se observan un gran número de finos poros en cascarillas que quedan después de la operación de extracción.

15 El componente de ácido fosfórico puede ser extraído de los gránulos del producto de reacción por medio de operaciones conocidas de extracción de sólido-líquido, véase por ejemplo la memoria de patente de los Estados Unidos número 3.562.769.

20 Puede utilizarse cualquier medio conocido de extracción tal como agua, medios ácidos acuosos y disolventes orgánicos miscibles con agua, especialmente alcoholes que tengan menos de 6 átomos de carbono, por ejemplo n-butanol

417103



(véase, por ejemplo, Ind. Eng. Chem., 53, página 31 (1961)).

En este invento se prefiere utilizar agua o una solución acuosa de ácido fosfórico. Es posible obtener una solución acuosa altamente concentrada de ácido fosfórico con una elevada proporción de recuperación poniendo en contacto los gránulos de producto de reacción en primer término con una solución acuosa concentrada de ácido fosfórico, luego con soluciones acuosas de ácido fosfórico de concentraciones sucesivamente menores, y finalmente con agua. Desde luego, es posible emplear una solución acuosa de un ácido diferente de ácido fosfórico. En este caso, el ácido fosfórico es recuperado en la forma de una solución acuosa de una mezcla de ácido fosfórico con el ácido utilizado para la extracción.

La extracción puede efectuarse de modo continuo o discontinuo. Asimismo es posible realizar la extracción según una manera de múltiples etapas empleando una serie de aparatos de extracción unitarios del tipo discontinuo. Puede utilizarse en este invento cualquier aparato de extracción conocido. Por ejemplo, pueden utilizarse mezcladores-sedimentadores, aparatos de extracción de sólido-líquido del tipo de lecho fijo o móvil provistos con una capa de relleno, aparatos de extracción continua del tipo de rotación horizontal o inclinada, o dializadores del tipo de filtro prensa. La extracción del componente de ácido fosfórico puede lograrse eficazmente empleando un aparato que comprende un cilindro inclina-

417103



do que tiene un tabique interno continuo de forma espiral, alimentando un medio de extracción procedente del lado de aguas arriba del aparato y alimentando los gránulos del producto de reacción desde el lado de aguas abajo del aparato para poner en contacto los gránulos con el medio de extracción.

Las condiciones de extracción pueden variar considerablemente dependiendo del medio de extracción utilizado o del método de extracción. En general se prefiere poner en contacto los gránulos con un medio de extracción a una temperatura de 5 a 100°C, especialmente de 70 a 95°C.

Ya que el producto de reacción extraído de acuerdo con el presente invento ha sido expuesto sólo a temperaturas relativamente bajas, tales como de 200°C o menores, la velocidad de extracción es mucho mayor que en procedimientos convencionales de clinker. Así, la extracción de ácido fosfórico está generalmente completa dentro de un período de tiempo relativamente corto, por ejemplo de 30 minutos a 10 horas, frecuentemente de 1 a 5 horas. A título de contraste, en procedimientos convencionales de clinker, se requieren generalmente períodos considerablemente más largos, por ejemplo de 24 horas.

Los gránulos de producto de reacción sólido no se desintegran en el procedimiento del invento ni siquiera en condiciones de extracción severas, sino que retienen su for-

417103



ma. Por lo tanto, la extracción puede llevarse a cabo sin ningún tipo de problemas tales como obstrucción de un filtro, incluso cuando sólo se emplea una pequeña cantidad del medio de extracción.

5 Las cascarillas residuales que quedan después de la extracción están compuestas de yeso anhidro, y pueden ser convertidas en yeso dihidratado por recristalización en agua o en una solución acuosa de ácido sulfúrico. El ácido fosfórico obtenido en el procedimiento de este invento
10 está generalmente más concentrado que el ácido fosfórico obtenido en procedimientos convencionales de clinker, y tiene también una excelente pureza, debido a que son extremadamente pequeñas las cantidades de ácido sulfúrico, metales alcalinos y sílice que se incorporan en el producto de ácido fosfórico.
15

El invento será descrito ahora con mayor detalle haciendo referencia a los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1.

20 Este ejemplo ilustra un procedimiento que comprende mezclar íntimamente fosfato mineral pulverizado producido en Florida con ácido hexafluorosilícico (H_2SiF_6), mezclar y hacer reaccionar ácido sulfúrico con la mezcla resultante en condiciones que se satisfagan las siguientes condiciones

$$t \leq -0,111P + 0,003342P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

25 tratar térmicamente la mezcla para configurarla en forma de

417103



pequeñas masas no desintegrables, y extraer y recuperar ácido fosfórico desde estas pequeñas masas.

5 Fosfato mineral producido en Florida es seleccionado como el fosfato mineral de partida, y es pulverizado suficientemente a un tamaño susceptible de pasar a través de un tamiz de malla 200. La composición (de componentes principales) de este fosfato mineral pulverizado producido en Florida es analizada, obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 1.

10

Tabla 1

	<u>Componente</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
	agua	2,34
15	P_2O_5	31,22
	CaO	45,13
	MgO	0,31
	Fe_2O_3	1,42
	Al_2O_3	0,88
20	SiO_2	8,96
	F	3,70

25 El ácido hexafluorosilícico mezclado con el fosfato mineral pulverizado es empleado en la forma de una solución acuosa que tiene una concentración de 190 g por litro, calculado como H_2SiF_6 .

11.9.73

417103



5 A 100 kg del fosfato mineral pulverizado se añaden 63 litros de la solución acuosa de ácido hexafluorosilícico. A saber, se añade ácido hexafluorosilícico en una cantidad correspondiente a alrededor de 0,1 equivalentes con respecto al componente de calcio (CaO) contenido en el fosfato mineral. En la presente memoria descriptiva, por el término "equivalente" se quiere entender el equivalente químico. Así, si la proporción molar de $\text{CaO}:\text{H}_2\text{SiF}_6$ es de 3:1, la cantidad de H_2SiF_6 es de un equivalente con respecto a
10 CaO. La mezcla es bien mezclada con agitación en un depósito mezclador equipado con paletas de agitación durante alrededor de 30 minutos. En este período de tiempo se produce desprendimiento de burbujas en la suspensión de la mezcla y se observa la generación de un olor estimulante. Asimismo
15 se confirma también que la temperatura sube a un valor de aproximadamente 60 a aproximadamente 80°C.

Luego se añade ácido sulfúrico al 94% (H_2SO_4) a la suspensión mezclada en el depósito mezclador y se mezcla con ella. La cantidad de ácido sulfúrico añadido es de 0,9 equivalentes con respecto al componente de calcio (CaO) contenido en el fosfato mineral de partida; es decir se añaden alrededor de 76 kg de ácido sulfúrico al 94% (H_2SO_4). En este caso la reacción de mezclado de la suspensión compuesta por el fosfato mineral pulverizado y la solución acuosa de ácido
20 hexafluorosilícico con ácido sulfúrico al 94% se logra ver-
25

417103



tiendo simultáneamente ambos reaccionantes en un depósito de reacción mezclador equipado con paletas de agitación. En esta reacción la temperatura de la mezcla resultante es ajustada de manera que satisfaga la siguiente condición:

5

$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

10

Es decir, la temperatura de la mezcla es mantenida en un nivel que no excede de 85°C. Después de verter ambos reaccionantes, se lleva a cabo un mezclado suficiente con agitación durante aproximadamente 30 minutos.

15

Justamente después de haber vertido ácido sulfúrico al 94% y la suspensión mezclada del fosfato mineral pulverizado y la solución acuosa de ácido hexafluorosilícico, se observa durante un momento la generación de un gas que comprende principalmente compuestos de flúor, y al mismo tiempo, se forman en la mezcla burbujas tales como se ven en un pastel de torta. No obstante, si se continúa la agitación se obtiene un producto de reacción pastoso que es capaz de fluir.

20

El producto de reacción pastoso así formado que tiene capacidad de fluir, es colado en la forma de una cinta que tiene una anchura de aproximadamente 10 mm sobre una placa de acero tratada con Teflon[®], y es secado y deshidratado en una atmósfera mantenida a alrededor de 120°C para obtener un producto de reacción seco y duro en la forma de pequeñas masas escamosas que tienen un tamaño de 3 a 10 mm. Se observa tam-

25

417103



bién durante esta operación de secado y moldeo la generación de un gas que contiene principalmente compuestos de flúor.

5 Las pequeñas masas escamosas resultantes son tratadas térmicamente durante aproximadamente 1 hora en un dispositivo secador mantenido a 160°C con el fin de obtener una cantidad adicional de pequeñas masas secas y endurecidas. También durante este tratamiento térmico continúa la generación de un gas que contiene principalmente compuestos de flúor.

10

Estos gases que contienen principalmente compuestos de flúor que son generados durante la operación de reacción y mezclado, durante la operación de secado y moldeo, y durante la operación de tratamiento térmico, son recuperados en agua, y la solución acuosa resultante es recirculada y utilizada como un aditivo de evitación de la desintegración en la forma de una solución acuosa de ácido hexafluorosilícico.

15

La proporción de desintegración estática y la proporción de desintegración dinámica de las pequeñas masas resultantes son determinadas para obtener los resultados mostrados en la Tabla 2 que se da seguidamente. Además, se determinan la proporción de descomposición del componente de ácido fosfórico en el producto de reacción pastoso antes de la deshidratación y del secado, y la composición de los com-

20

25

14179



ponentes principales de las pequeñas masas tratadas térmicamente. Los resultados están mostrados también en la Tabla 2. Además, los componentes principales del producto de reacción pastoso y de las cascarillas de las pequeñas masas tratadas térmicamente son analizados siguiendo el análisis de difracción de Rayos X para obtener los resultados mostrados en la Tabla 2.

Los valores de la proporción de desintegración estática y de la proporción de desintegración dinámica son medidos por los siguientes métodos.

Proporción de desintegración estática.

Pequeñas masas tratadas térmicamente (que tienen un tamaño mayor de 3 mm) son envueltas en una red de Saran[®] (que tiene un diámetro de 2 mm) y son echadas en agua. La cantidad (en peso) de pequeñas masas que quedan en la red es medida, y el valor de la proporción de desintegración estática se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$\frac{W_1 - W_p - W_2}{W_1 - W_p} \times 100 = Ds (\%)$$

en donde W_1 es el peso en seco de las pequeñas masas del producto de reacción de fosfato mineral y ácido sulfúrico; W_2 es el peso en seco de las pequeñas masas que quedan sobre la red de Saran[®]; W_p es el peso, calculado como P_2O_5 , de ácido fosfórico eluido en agua; y Ds indica la proporción de

417103



desintegración estática.

Proporción de desintegración dinámica.

5 Pequeñas masas del producto de reacción de fosfa-
to mineral y ácido sulfúrico así como agua son cargadas en
una proporción ponderal de 1:2 en un recipiente cilíndrico,
y el recipiente cilíndrico es hecho girar durante 1 hora a
una velocidad de 5 rpm. Luego se lleva a cabo la separación
de sólido-líquido con utilización de una red de Saran[®] que
tiene un diámetro de 2 mm, y se mide el peso de las pequeñas
10 masas que quedan sobre la red de Saran[®]. El valor de la
proporción de desintegración dinámica se calcula a partir de
la siguiente fórmula:

15

$$\frac{W_1 - W_p - W_3}{W_1 - W_p} \times 100 = Dd (\%)$$

en que W_1 y W_p son tal como se definen arriba con ocasión de
la proporción de desintegración estática; W_3 es el peso en
20 seco de las pequeñas masas que quedan sobre la red de Saran[®]
después de rotación durante una hora; y Dd es la proporción
de desintegración dinámica.

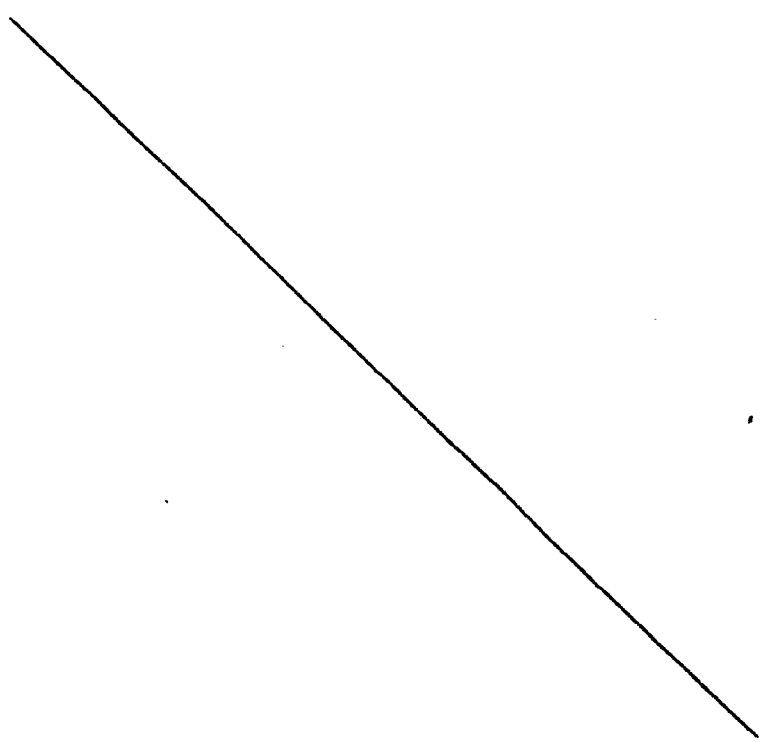
La proporción de descomposición del compuesto de
ácido fosfórico en el producto de reacción pastoso antes del
secado se determina por el siguiente método:

25 Una parte en volumen de producto de reacción pasto-

1417103



5 so es suspendida en 5 a 10 partes en volumen de agua caliente, y después de que han transcurrido 5 minutos se lleva a cabo la filtración, y el residuo es lavado repetidamente con agua caliente en un volumen de 30 a 35 veces el volumen del residuo, hasta que queda sin detectar la presencia del componente de ácido fosfórico en el líquido de lavado. La composición del residuo de lavado es analizada, y se calcula la proporción de descomposición a partir de los valores de análisis de CaO y P_2O_5 .



41

417103



Tabla 2

Proporción de desintegración estática (Ds)	0%	
Proporción de desintegración dinámica (Dd)	4%	
Composición principal	Residuo de lavado del producto de reacción pastoso (% en peso)	Pequeñas masas tratadas térmicamente (% en peso)
CaO	35,62	26,80
P ₂ O ₅	0,48	18,48
F	5,90	7,55
SO ₃	44,25	33,01
Análisis de difracción de Rayos X	CaSO ₄ ·2H ₂ O	β -CaSO ₄ (parcialmente CaSO ₄ ·1/2H ₂ O)
Proporción de descomposición.	98,1	

141

3

Tabla 2

Proporción de desintegración estática (Ds)	0%
Proporción de desintegración dinámica (Dd)	4%

Composición principal	Residuo de lavado del producto de reacción pastoso (% en peso)	Pequeña térmica
CaO	35,62	
P ₂ O ₅	0,48	
F	5,90	
SO ₃	44,25	
Análisis de difracción de Rayos X	CaSO ₄ · 2H ₂ O	β -CaS
Proporción de descomposición.	98,1	

417103



Tabla 2

0%	
4%	
de lavado del so de reacción (% en peso)	Pequeñas masas tratadas térmicamente (% en peso)
35,62	26,80
0,48	18,48
5,90	7,55
14,25	33,01

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\beta\text{-CaSO}_4$ (parcialmente $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)

38,1



417103

A partir de los antedichos resultados se ve que las pequeñas masas tratadas térmicamente exhiben no solamente buena incapacidad para la desintegración estática sino también buena incapacidad para la desintegración dinámica.

5 Utilizando dicha incapacidad de desintegración característica de las pequeñas masas tratadas térmicamente, el componente de ácido fosfórico en las pequeñas masas es separado y recuperado de β -CaSO₄ que es el componente principal que constituye cascarillas de las pequeñas masas con
10 utilización de un aparato de extracción de tambor rotatorio del tipo de contracorriente.

El aparato de extracción empleado comprende un tambor rotatorio que tiene una longitud de 5,2 m y un diámetro de 0,5 m, sobre cuya pared interior están dispuestas en espiral a intervalos de 10 cm cintas que tienen una altura de
15 11,5 cm. Las pequeñas masas son alimentadas de modo continuo desde un orificio del tambor rotatorio y se vierte continuamente un medio de extracción desde el otro orificio, con lo cual ambos son puestos en contacto entre sí en el tambor rotatorio de una manera en contracorriente, al tiempo que se
20 recupera ácido fosfórico crudo extraído del orificio para la introducción de las pequeñas masas y se descargan continuamente del otro orificio las pequeñas masas compuestas principalmente por sulfato de calcio que corresponden al residuo
25 del que se ha separado el componente de ácido fosfórico. El

11.9.73

417103



5 número de revoluciones del tambor rotatorio de este aparato de extracción es ajustado de manera tal que las pequeñas masas sólidas tienen un contacto con el medio de extracción en el tambor durante un período de aproximadamente una hora y la cantidad de medio de extracción introducido es controlada dependiendo de la cantidad de las pequeñas masas alimentadas de manera que se mantiene en el tambor una proporción de sólido : líquido de 3:2.

10 La composición de los componentes principales del ácido fosfórico crudo recuperado, la proporción de extracción basada en el P_2O_5 descompuesto en las pequeñas masas tratadas térmicamente, y la composición de los componentes principales del residuo de extracción obtenido cuando son secadas las pequeñas masas descargadas, compuestas principalmente de sulfato de calcio, se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Acido fosfórico crudo

	P_2O_5	46,78% en peso
20	CaO	0,33% en peso
	SO_3	0,46% en peso
	F	0,71% en peso
	Al_2O_3	0,88% en peso
	Fe_2O_3	1,70% en peso
25	Densidad relativa	1,583
	Proporción de extracción	98,8%



417103

Residuo de extracción

	CaO	38,00 % en peso
	SO ₃	44,32 % en peso
	P ₂ O ₅	0,52 % en peso
5	F	6,03 % en peso
	Proporción de descomposición	98,1 %

10 A partir de los antedichos resultados puede comprenderse con facilidad que las pequeñas masas obtenidas añadiendo el componente de flúor, recuperado de la operación de formación de pequeñas masas, al sistema de la reacción entre la suspensión de fosfato mineral y ácido sulfúrico y ajustando las condiciones de dicha reacción de manera que se satisfaga la siguiente condición:

$$15 \quad t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

no se desintegran a lo largo de la operación de extracción de ácido fosfórico del mismo; por lo tanto, la extracción se puede llevar a cabo de manera continua sin emplear ningún filtro especial; la cantidad del componente de ácido fosfórico que queda sin extraer en el residuo de extracción es extremadamente pequeña; y que puede recuperarse ácido fosfórico crudo en una proporción de recuperación tan alta como de aproximadamente 97% basado en el componente de ácido fosfórico contenido en el fosfato mineral de partida.

25 El yeso recuperado como residuo de extracción es

1417103



purificado a la forma de yeso dihidratado de acuerdo con el método de recristalización acostumbrado y, al mismo tiempo, puede recuperarse el componente de flúor contenido en el residuo.

5

Ejemplo 2.

Este Ejemplo ilustra un procedimiento que comprende mezclar y hacer reaccionar ácido sulfúrico con fosfato mineral pulverizado sin la adición de un agente de evitación de la desintegración particular, en condiciones tales que se satisface la siguiente condición:

10

$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

tratar térmicamente la mezcla de reacción para obtener pequeñas masas no desintegrables, y extraer y recuperar ácido fosfórico desde dichas pequeñas masas.

15

El mismo fosfato mineral pulverizado producido en Florida empleado en el Ejemplo 1 es escogido como fosfato mineral de partida.

A 2 kg de este fosfato mineral pulverizado se añaden 1250 ml de agua, y la mezcla es removida de modo suficiente durante aproximadamente 10 minutos con agitación en un depósito mezclador equipado con paletas de agitación. Luego, en la suspensión resultante se incorpora ácido sulfúrico al 94% (H_2SO_4) en una cantidad que corresponde a 0,95 equivalentes con respecto al componente de calcio (CaO) contenido

20

25

1417 03



5 en la suspensión, a saber en una cantidad de aproximadamente 1,6 kg, para efectuar la reacción de mezclado entre ellos. La reacción de mezclado se efectúa vertiendo simultáneamente ambos reaccionantes en un depósito de reacción mezclador equipado con paletas de agitación. En esta reacción de mezclado la temperatura de la mezcla de reacción es ajustada de modo tal, que se satisface la siguiente condición:

10
$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593:3 + 1,072$$

A saber, la temperatura de la mezcla de reacción es mantenida en un nivel que no excede de 85°C. Después de haber vertido los reaccionantes, la mezcla es agitada suficientemente durante aproximadamente 30 minutos.

15 Durante un cierto período, empezando a partir del vertido en la suspensión de fosfato mineral y de ácido sulfúrico, se observa la generación de calor y de un gas que contiene principalmente compuestos de flúor, y simultáneamente se forman burbujas, tal como se ven en un pastel de torta desde la mezcla de reacción, pero al continuarse la agitación se obtiene un producto de reacción pastoso que tiene capacidad de fluír.

20 De la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, la mezcla de reacción es secada, moldeada y tratada térmicamente para obtener pequeñas masas no desintegrables, du-

417103



ras y tratadas térmicamente.

El ácido fosfórico es extraído desde las pequeñas masas no desintegrables obtenidas de este modo, de acuerdo con el método de extracción de gránulos descrito en el Ejemplo 1-B de la patente de los Estados Unidos N^o 3.562.769 de la solicitante. A saber, las pequeñas masas no desintegrables tratadas térmicamente son echadas dentro de una columna de extracción cargada con 250 ml de un medio acuoso de extracción y se efectúa la extracción del componente de ácido fosfórico utilizando las propiedades características de las pequeñas masas. Se emplea un tubo de vidrio en forma de columna que tiene un diámetro de 7 cm y una longitud de 30 cm en calidad de columna de extracción, y se dispone una placa perforada en la porción inferior del tubo para recibir sobre ella las pequeñas masas. Una salida para el líquido de extracción está dispuesta por debajo de la placa perforada de manera que el líquido de extracción, en una cantidad igual a la cantidad del medio de extracción vertido a partir de la parte superior de la columna, es retirado de la salida mediante sifonado.

Más específicamente, en esta columna de extracción, las pequeñas masas no desintegrables tratadas térmicamente son calentadas a 85-90°C en el estado sumergido en un medio de extracción primario (agua) y son dejadas reposar durante aproximadamente 150 minutos, durante el cual período el

417103



componente de ácido fosfórico es eluído en el disolvente a partir de las pequeñas masas. Inmediatamente, se añade gota a gota agua caliente calentada a 90°C en calidad de medio de extracción por desplazamiento a partir de la porción inferior de la columna , con un caudal de 100 ml por hora. De este modo una solución de ácido fosfórico crudo es retirada de la parte inferior de la columna, mediante sifonado, en una cantidad correspondiente a la cantidad añadida del disolvente de desplazamiento y, finalmente, se recuperan 250 ml de ácido fosfórico crudo muy concentrado. En esta operación de extracción, ya que hay una gran diferencia de densidades relativas entre el líquido de extracción y el medio de extracción, es decir agua caliente, la superficie de contacto entre el extracto de ácido fosfórico y el agua es apenas perturbada y puede recuperarse ácido fosfórico concentrado. Subsiguientemente, la extracción es repetida empleando agua caliente como medio de extracción de la misma manera que arriba se describe, para obtener de este modo ácido fosfórico crudo diluído, que puede ser utilizado en calidad del medio de extracción primario arriba mencionado.

Luego, en la columna de extracción el producto de reacción residual es lavado con utilización de agua de la misma manera que se ha descrito, y se determinan las cantidades de CaO y P₂O₅ en el yeso residual. Basado en los resultados de la determinación, se calcula la proporción de descom

417103



posición basada en el P_2O_5 contenido en el fosfato mineral de partida.

Los resultados de los análisis de la composición de concentración de los líquidos recuperados, la proporción de extracción de ácido fosfórico, la proporción de descomposición en el residuo de lavado de producto de reacción pastoso, determinada de la misma manera que en el Ejemplo 1, y la proporción de descomposición obtenida por análisis cualitativo del yeso residual se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Análisis de la composición de producto de reacción pastoso

CaO	17,05 % en peso
P_2O_5	11,72 % en peso
SO_3	26,08 % en peso
Agua	40,00% en peso

Análisis de difracción

de Rayos X : $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Límite superior teórico de la temperatura

de reacción: 85,3°C

Temperatura real de la pasta en

reacción: 75 - 83,0°C

417103



Residuo de lavado del producto de reacción pastoso

5	CaO	34,14% en peso
	P ₂ O ₅	0,553% en peso
	SO ₃	52,12% en peso
	Proporción de descomposición	97,66%

Análisis de la composición de pequeñas masas tratadas térmicamente

10	CaO	28,01% en peso
	P ₂ O ₅	19,78% en peso
	SO ₃	38,03% en peso
	Análisis de difracción de Rayos X:	β -CaSO ₄ (más CaSO ₄ · 1/2H ₂ O)
15	Proporción de desintegración estática:	0
	Proporción de desintegración dinámica:	11

Análisis de composiciones de ácido fosfórico crudo recuperado

20		Acido fosfórico concentrado	Acido fosfórico diluido
	P ₂ O ₅	25,63(g/100 ml)	4,20(g/100 ml)
	CaO	0,32(g/100ml)	0,04(g/100 ml)
	SO ₃	0,45(g/100 ml)	0,08(g/100 ml)
	Densidad relativa	1,350	1,080
25	Proporción de extracción	98,5 %	

417103



[Análisis de composición de pequeñas masas residuales]

	CaO	35,90% en peso
	SO ₃	54,81% en peso
5	P ₂ O ₅	0,939% en peso
	Proporción de des- composición	96,2%

10 A partir de los resultados antedichos se comprenderá con facilidad que incluso si no está presente un agente particular de evitación de la desintegración, cuando la reacción entre fosfato mineral y ácido sulfúrico se conduce en condiciones tales que se satisface la siguiente condición:

$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,0005993P^3 + 107,2$$

15 las pequeñas masas resultantes no se desintegran a lo largo de la operación de extracción y puede recuperarse ácido fosfórico con un rendimiento muy elevado.

Ejemplo 3.

20 Este Ejemplo ilustra un procedimiento para preparar ácido fosfórico en el cual se utilizan fosfatos minerales producidos en diferentes localidades, y éstos son mezclados y hechos reaccionar con ácido sulfúrico sin adición de ningún agente particular de evitación de la desintegración, en condiciones tales que se satisface la siguiente condición:

25



$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

Siete fosfatos minerales producidos en Carolina del Norte, Taiba, Cetulla, Makatea, Marruecos, Kola y Florida se escogen en calidad de fosfatos minerales de parti-
da. Las composiciones (% en peso) de componentes principa-
les de estos fosfatos minerales son las mostradas en la Ta-
bla 5.

Tabla 5

Localidad	P ₂ O ₅	CaO	R ₂ O ₃ *)	M ₂ O**)	SiO ₂	F
Carolina del Norte	32,60	52,56	1,33	1,28	2,97	3,59
Taiba	37,05	51,41	2,44	0,78	3,00	4,24
Cetulla	31,24	47,03	2,66	1,09	9,43	3,29
Makatea	37,14	53,43	1,48	0,54	2,20	5,12
Marruecos	36,62	52,89	0,68	1,30	3,26	4,29
Kola	30,86	51,39	1,23	0,29	1,02	3,36
Florida	31,22	45,13	2,30	0,63	8,96	3,70

*) : R₂O₃ es la suma de Al₂O₃ y Fe₂O₃

**): M₂O es la suma de K₂O y Na₂O.

Cada uno de estos siete fosfatos minerales es tri-
turado suficiente para que tenga un tamaño susceptible de pa-
sar a través de un tamiz de malla 200. A 2 kg del fosfato mi-
neral pulverizado de este modo se añaden 1.450 ml de agua, y
son mezclados suficientemente con agitación durante aproxima-

11.9.73

- 41 -

**POOR
QUALITY**

41/103



5 damente 30 minutos en un depósito mezclador equipado con paletas de agitación. Luego se añade a la mezcla ácido sulfúrico al 94% en una cantidad correspondiente a 0,9 equivalentes con respecto al componente de calcio (CaO) contenido en el fosfato mineral de partida, a saber en una cantidad indicada en la Tabla 6 que se da seguidamente, con el fin de efectuar la reacción de mezclado entre ellos. La reacción de mezclado se conduce vertiendo simultáneamente ambos reaccionantes en un depósito de reacción mezclador equipado con paletas de agitación, y las condiciones de reacción se controlan de modo que se satisfaga la siguiente condición:

$$10 \quad t \leq -0,111P + 0,0034P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

15 Es decir, la temperatura de reacción es mantenida en un nivel que no supera el límite superior de temperatura calculado, que se muestra en la Tabla 6. Después de haber vertido ambos reaccionantes, la mezcla es agitada suficientemente durante alrededor de 60 minutos.

20 De la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, la mezcla de reacción resultante es secada, moldeada y tratada térmicamente para obtener pequeñas masas no desintegrables. Siguiendo el mismo método de extracción de gránulos que se describe en el Ejemplo 2, el componente de ácido fosfórico es extraído desde las pequeñas masas con utilización de agua caliente, y se determinan la proporción de descomposi-

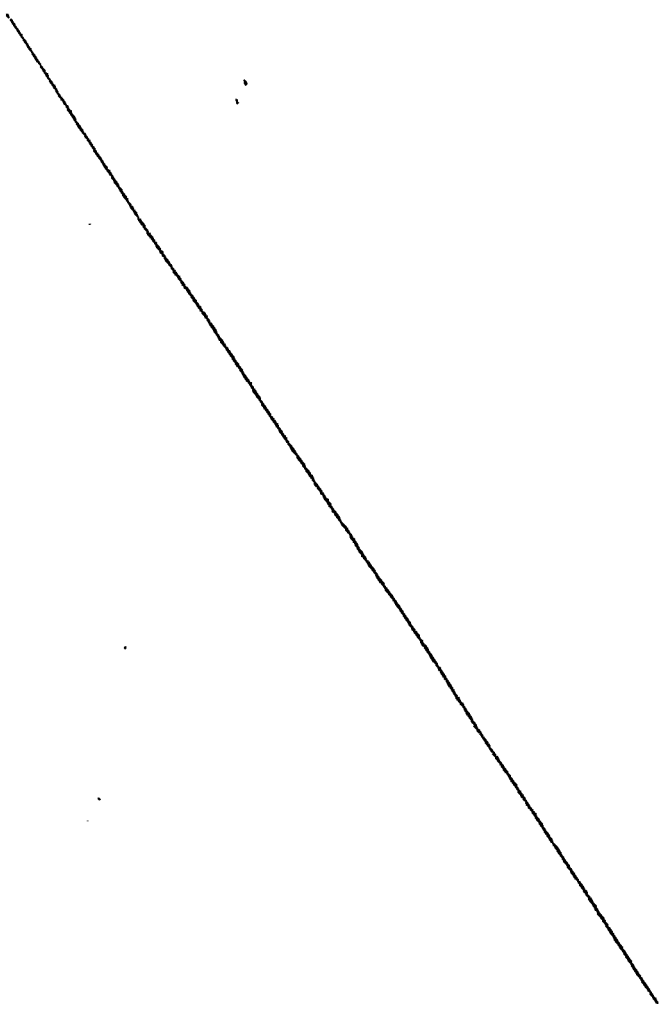
25



103

ción y la proporción de extracción de la misma manera que se describe en el Ejemplo 2.

Los resultados están mostrados en la Tabla 6.



417103



417103

Tabla 6

<u>Localidad</u>	<u>Carolina del Norte</u>	<u>Taibe</u>	<u>Cetulla</u>	<u>Makatea</u>	<u>Marruecos</u>	<u>Kola</u>	<u>Florida</u>
Cantidad de H ₂ SO ₄ al 94%	1,76	1,92					
Valor de P en la fórmula	30,81	27,05	1,57	1,79	1,77	1,72	1,51
Límite superior de temperatura calculado (°C)	89,6	94,9	23,78	27,05	26,77	27,95	23,78
temperatura de la pasta en reacción (°C)	78-86	80-90	98,5	94,9	95,2	93,8	98,5
Proporción de desintegración estática (Ds)	4	0	80-90	80-90	83,94	82-92	85-95
Proporción de desintegración dinámica (Dd)	15	6	0	0	9	13	0
(Acido fosfórico concentrado recuperado)			4	4	13	20	7

<u>Localidad</u>	<u>Carolina del Norte</u>	<u>Taibe</u>	<u>Cetulla</u>	<u>Makatea</u>	<u>Marruecos</u>	<u>Kola</u>	<u>Florida</u>
P ₂ O ₅ (% en peso)	27,00	29,30	25,27	29,33	30,19	23,20	25,86
Proporción de extracción de ácido fosfórico (%)	98,3	98,2	99,0	98,2	98,9	96,8	99,2

(Composición de pequeñas masas residuales de extracción)

417103

Tabla 6

<u>Localidad</u>	<u>Carolina del Norte</u>	<u>Taiba</u>	<u>Cetulla</u>
Cantidad de H_2SO_4 al 94%	1,76	1,92	
Valor de P en la fórmula	30,81	27,05	1,57
Límite superior de temperatura calculado ($^{\circ}C$)	89,6	94,9	23,78
Temperatura de la pasta en reacción ($^{\circ}C$)	78-86	80-90	98,5
Proporción de desintegración estática (Ds)	4	0	80-90
Proporción de desintegración dinámica (Dd)	15	6	0
(Acido fosfórico concentrado recuperado)			4
<u>Localidad</u>	<u>Carolina del Norte</u>	<u>Taiba</u>	<u>Cetulla</u>
P_2O_5 (% en peso)	27,00	29,30	
Proporción de extracción de ácido fosfórico (%)	98,3	98,2	25,27
			99,0
(Composición de pequeñas masas residuales de extracción)			



447-07

Tabla 6

iba	<u>Cetulla</u>	<u>Makatea</u>	<u>Marruecos</u>	<u>Kola</u>	<u>Florida</u>
,92					
,05	1,57	1,79	1,77	1,72	1,51
,9	23,78	27,05	26,77	27,95	23,78
90	98,5	94,9	95,2	93,8	98,5
	80-90	80-90	83,94	82-92	85-95
	0	0	9	13	0
	4	4	13	20	7
iba					
	<u>Cetulla</u>	<u>Makatea</u>	<u>Marruecos</u>	<u>Kola</u>	<u>Florida</u>
9,30					
	25,27	29,33	30,19	23,20	25,86
8,2	99,0	98,2	98,9	96,8	99,2
racción)					



417103

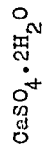
(continuación)

Tabla 6

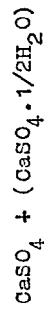
Localidad	Carolina del Norte	Taiba	Cetulia	Makatea	Marruecos	Kola	Florida
CaO (% en peso)	35,44	37,02	35,82	38,60	37,00	37,21	34,92
SO ₃ (% en peso)	43,33	45,76	44,21	47,79	45,73	46,00	43,02
P ₂ O ₅	1,28	1,39	1,24	1,32	1,16	1,04	1,08
Proporción de descomposición (%)	97,76	97,40	97,85	97,63	97,83	97,89	97,85

Análisis de difracción de Rayos X del producto de reacción

pastoso:



Análisis de difracción de Rayos X de pequeñas masas tratadas térmicamente:

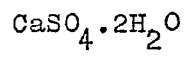


417103

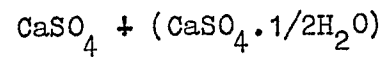
Tabla 6 (contin

<u>Localidad</u>	<u>Carolina del Norte</u>	<u>Taiba</u>	<u>Cetull</u>
CaO (% en peso)	35,44	37,02	35,82
SO ₃ (% en peso)	43,33	45,76	44,21
P ₂ O ₅	1,28	1,39	1,24
Proporción de descomposición (%)	97,76	97,40	97,8

Análisis de difracción de Rayos X del producto de reacción pastoso:



Análisis de difracción de Rayos X de pequeñas masas tratadas térmicamente:





47

(continuación)

6

<u>Cetulla</u>	<u>Makatea</u>	<u>Marruecos</u>	<u>Kola</u>	<u>Florida</u>
35,82	38,60	37,00	37,21	34,92
44,21	47,79	45,73	46,00	43,02
1,24	1,32	1,16	1,04	1,08
97,85	97,63	97,83	97,89	97,85

as

417103



De los resultados mostrados en la Tabla 6 se comprenderá con facilidad que incluso cuando se utilizan fosfatos minerales que se producen en diversas localidades, las pequeñas masas obtenidas realizando la reacción entre el fosfato mineral y ácido sulfúrico en condiciones tales que satisfagan la siguiente condición:

$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

no se desintegran a lo largo de la operación de extracción, y el ácido fosfórico puede ser recuperado desde dichas pequeñas masas con una proporción de recuperación muy elevada.

Ejemplo 4.

Este Ejemplo ilustra la importancia de efectuar la variación del contenido de agua en la suspensión de fosfato mineral de partida en el momento de moldear el producto de reacción entre fosfato mineral y ácido sulfúrico a la forma de pequeñas masas.

El producto pulverizado del mismo fosfato mineral producido en Florida que se utilizó en el Ejemplo 1 se emplea como fosfato mineral de partida en el presente Ejemplo.

Se escogen cinco valores para el contenido de agua en la suspensión de fosfato mineral, a saber 20% en peso, 30% en peso, 40% en peso, 50% en peso y 70% en peso.

Una cantidad prescrita de agua es añadida a 2 kg del fosfato mineral pulverizado, y se mezclan durante apro-

417193



ximadamente 10 minutos, después de lo cual la suspensión
resultante es hecha reaccionar con ácido sulfúrico al 94%
añadido en una cantidad de 0,9 equivalentes con respecto
al componente de calcio contenido en el fosfato mineral de
5 partida, a saber en una cantidad de aproximadamente 1,51 kg.
La reacción de mezclado se lleva a cabo vertiendo simultáneamente la suspensión de fosfato mineral y ácido sulfúrico al 94% en un depósito de reacción mezclador equipado con paletas de agitación.

10 De la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, la mezcla de reacción resultante es secada, moldeada y tratada térmicamente para obtener pequeñas masas tratadas térmicamente. El estado de mezclado en el momento de la adición de ácido sulfúrico es observado, y se mide el tiempo
15 requerido para convertir la mezcla de reacción a un estado moldeable en la operación de secado y moldeo. Adicionalmente, con respecto a cada muestra, se determinan la proporción de desintegración estática y la proporción de desintegración dinámica.

20 Estos resultados están mostrados en la Tabla 7.

Las pequeñas masas del producto de reacción de fosfato mineral y ácido sulfúrico son lavadas suficientemente con agua para eliminar completamente el componente de ácido fosfórico soluble y se analizan los contenidos de CaO y P_2O_5
25 en el residuo compuesto principalmente de yeso, a partir de



lo cual se calcula la proporción de descomposición basada en el P_2O_5 contenido en el fosfato mineral de partida. Los resultados están mostrados en la Tabla 7.

11.9.73

417103

Tabla 7

Contenido de agua en la suspensión (% en peso)	20	
Estado de mezclado de ácido sulfúrico	bastante bueno	30
Tiempo requerido para el moldeo (minutos)	35-40	bueno
Proporción de desintegración estática (Ds)	33	40-
Proporción de desintegración dinámica (Dd)	80	3
Temperatura de reacción de mezclado	35-68°C	17
Límite superior de temperatura teórico	10,5°C	58-
Análisis de difracción de Rayos X de producto de reacción pastoso	CaSO ₄ · 1/- 2H ₂ O + CaSO ₄ + CaSO ₄ · 2H ₂ O	65, CaSO ₄
Análisis de difracción de Rayos X de pequeñas masas tratadas térmicamente	CaSO ₄ · (+CaSO ₄)	
(Análisis de componentes principales de pequeñas masas residuales)		
CaO (% en peso)	34,22	
P ₂ O ₅ (% en peso)	2,50	34,9'
Proporción de descomposición (%)	89,45	0,9'
		95,9'



4103

Tabla 7

20	30	40	50	70
ante bueno	bueno	bueno	bueno	bueno
35-40	40-45	55-60	80-85	160-180
33	3	0	0	0
80	17	2	6	10
35-58°C	58-64°C	65-70°C	85-90°C	100-105°C
10,5°C	65,2°C	88,1°C	98,9°C	105,4°C
CaSO ₄ ·1/- 2H ₂ O + CaSO ₄ + CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O
CaSO ₄ · (+CaSO ₄ ·1/2H ₂ O)				
34,22	34,97	34,86	35,64	35,70
2,50	0,98	0,77	0,53	0,68
89,45	95,95	96,80	97,85	97,25



447 103

5 A partir de los resultados anteriores, se comprenderá con facilidad que a la vista del estado de mezclado se prefiere un contenido de agua de 30% en peso o mayor en la suspensión de fosfato mineral, y que en atención a la facilidad para la operación de secado y moldeo se prefiere un contenido de agua de 50% en peso o menor. En cualquier caso, se comprenderá que incluso si el contenido de agua en la suspensión de fosfato es hecho variar, cuando la reacción de mezclado entre la suspensión de fosfato mineral y ácido sulfúrico se realiza en condiciones tales que se satisfaga la siguiente exigencia:

$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

es posible obtener pequeñas masas no desintegrables.

Ejemplo 5.

15 Este Ejemplo ilustra una forma de realización en la cual se emplea una solución de ácido fosfórico en lugar de agua cuando se prepara la suspensión de fosfato mineral de partida.

20 El mismo fosfato mineral producido en Florida que se emplea en el Ejemplo 1 es escogido como fosfato mineral de partida en el presente Ejemplo.

25 Una solución de ácido fosfórico que tiene una concentración indicada en la Tabla 8 más abajo dada se añade en una cantidad indicada en la Tabla 8 a 2 kg del fosfato mineral de partida, y son mezclados y agitados suficientemente

147103



5 durante aproximadamente 10 minutos. Luego la suspensión
resultante es mezclada y hecha reaccionar con ácido sulfú-
rico al 94% añadido en una cantidad de 0,9 equivalentes con
respecto al componente de calcio (CaO) contenido en el fos-
fato mineral de partida, a saber en una cantidad de aproxi-
madamente 1,51 kg. La reacción de mezclado se efectúa ver-
tiendo simultáneamente la suspensión de fosfato mineral y
ácido sulfúrico al 94% dentro de un depósito de reacción
mezclador equipado con paletas de agitación, y la tempera-
10 tura de la mezcla de reacción se ajusta de modo tal que se
satisface la siguiente condición en la reacción de mezcla-
do:

$$t = -0,111P + 0,00334P^2 - 0,00059P^3 + 107,2$$

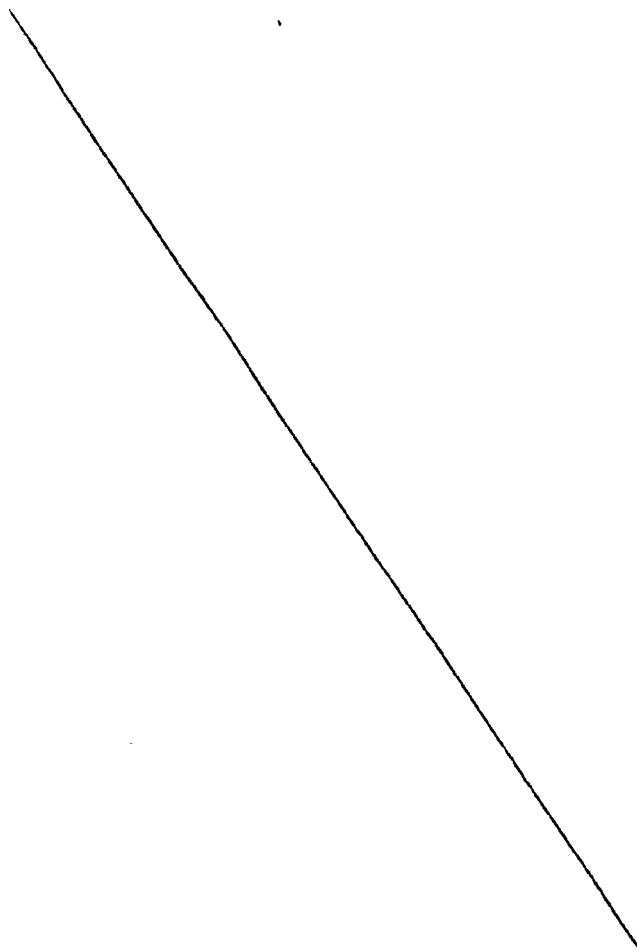
15 Es decir, la temperatura de reacción es mantenida en un ni-
vel que no excede del límite superior teórico calculado de la tem-
peratura de reacción, indicado en la Tabla 8. Después de ha-
ber vertido la suspensión de fosfato mineral y ácido sulfú-
rico al 94% dentro del depósito de reacción mezclador, la
mezcla es agitada suficientemente durante aproximadamente
20 30 minutos. De la misma manera que se describe en el Ejem-
plo 1, la mezcla de reacción es secada, moldeada y tratada
térmicamente para obtener pequeñas masas. Se determinan la
proporción de desintegración estática y la proporción de de-
sintegración dinámica de las pequeñas masas formadas de este
25 modo, y se analizan los contenidos de CaO y P₂O₅ en el resi-



417103

duo de lavado del producto de reacción pastoso, a partir de lo cual se calcula la proporción de la composición basado en el P_2O_5 contenido en el fosfato mineral de partida.

Los resultados están mostrados en la Tabla 8.



417103

Table 8

Concentración de solución de ácido fosfórico (% en peso)
(P_2O_5 %)

Cantidad de solución de ácido fosfórico (g)

Valor calculado de P

Límite superior calculado de la temperatura de reacción

Temperatura de reacción real

Análisis de difracción de Rayos X de producto de reacción pastoso

Análisis de difracción de Rayos X de pequeñas masas tratadas térmicamente

Proporción de desintegración estática (Is)

Proporción de desintegración dinámica (Dd)

(Análisis de residuo de lavado de producto de reacción pastoso)

CaO (% en peso)

P_2O_5 (% en peso)

Proporción de descomposición (%)

2,5	5	7,5
1250	1250	1250
35,8%	38,3%	40,8%
80,3°C	74,4°C	67,9°C
71-79°C	68-73°C	60-68°C
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$
$CaSO_4$ (+ $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$)	$CaSO_4$ (+ $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$)	$CaSO_4$ (+ $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$)
0	0	0
6	6	7
34,79	34,01	34,35
0,58	0,55	0,68
97,60	97,67	97,13

417103

Tabla 8

Concentración de solución de ácido fosfórico (% en peso)
(P_2O_5 %)

Cantidad de solución de ácido fosfórico (g)

Valor calculado de P

Límite superior calculado de la temperatura de reacción

Temperatura de reacción real

Análisis de difracción de Rayos X de producto de reacción pastoso

Análisis de difracción de Rayos X de pequeñas masas tratadas térmicamente

Proporción de desintegración estática (Is)

Proporción de desintegración dinámica (Dd)

(Análisis de residuo de lavado de producto de reacción pastoso)

CaO (% en peso)

P_2O_5 (% en peso)

Proporción de descomposición (%)



41703

	2,5	5	7,5
	1250	1250	1250
	35,8%	38,3%	40,8%
	80,3°C	74,4°C	67,9°C
	71-79°C	68-73°C	60-68°C
pastos o	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
as térmicamente	CaSO_4 (+ $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)	CaSO_4 (+ $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)	CaSO_4 (+ $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)
	0	0	0
	6	6	7 ;
oso)			
	34,79	34,01	34,35
	0,58	0,55	0,68
	97,60	97,67	97,13



417 103

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 8, se comprenderá con facilidad que incluso si P_2O_5 con otro origen diferente del de fosfato mineral es añadido al fosfato mineral de partida, cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones tales que se satisfaga la siguiente exigencia:

$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

es posible obtener pequeñas masas no desintegrables del producto de reacción de fosfato mineral y ácido sulfúrico. Por lo tanto, se comprenderá también con facilidad que es posible utilizar ácido fosfórico diluido obtenido en el tratamiento de fosfato mineral, por ejemplo ácido fosfórico obtenido en la operación de lavado, en calidad del material de partida, y recuperarlo en la forma de ácido fosfórico concentrado haciéndolo pasar por las operaciones de reacción de este invento.

Ejemplo 6.

Este Ejemplo ilustra el carácter crítico del límite superior de la temperatura de reacción de mezclado definida en la siguiente fórmula:

$$t = -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

en la reacción de mezclado entre el fosfato mineral y el ácido sulfúrico.

El mismo fosfato mineral pulverizado producido en



417103

Florida que se utiliza en el Ejemplo 1 es empleado como fosfato mineral de partida en el presente Ejemplo.

5 Con el fin de aclarar la relación que existe entre la concentración de ácido fosfórico y la temperatura, el contenido de agua es hecho variar a 40% en peso, 50% en peso y 60% en peso, de la misma manera que en el Ejemplo 4. Con la suspensión de fosfato mineral de partida que tiene un contenido prescrito de agua, el límite superior teórico de la temperatura de reacción, es decir la temperatura indicada en la
10 Tabla 9 siguiente, es calculado a partir de la siguiente fórmula:

$$t = -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

15 Con respecto a cada una de las suspensiones de fosfato mineral cuyos contenidos de agua varían, la reacción de mezclado con ácido sulfúrico se lleva a cabo a una temperatura mayor que el límite superior calculado de este modo y a una temperatura menor que el límite superior calculado de este modo, respectivamente.

20 Una cantidad prescrita de agua es añadida a 2 kg del fosfato mineral, y se mezclan durante aproximadamente 10 minutos. Luego la mezcla es mezclada y hecha reaccionar con ácido sulfúrico al 94% añadido en una cantidad de 0,9 equivalentes con respecto al componente de calcio contenido
25 en el fosfato mineral de partida, a saber en una cantidad de



aproximadamente 1,51 kg. La reacción de mezclado se efectúa vertiendo simultáneamente la suspensión de fosfato mineral y ácido sulfúrico al 94% en un depósito de reacción de mezclado equipado con paletas de agitación, y la reacción se
5 lleva a cabo a una temperatura prescrita indicada en la Tabla 9. De la misma manera que en el Ejemplo 1, la mezcla de reacción resultante es secada, moldeada y tratada térmicamente para obtener pequeñas masas tratadas térmicamente del producto de reacción.

10 La proporción de desintegración estática y la proporción de desintegración dinámica de las pequeñas masas tratadas térmicamente obtenidas de este modo, son determinadas. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

15 Además, de la misma manera que en el Ejemplo 1, el producto de reacción pastoso es lavado antes de la operación de secado, y se analiza la composición del residuo de lavado para obtener los valores de contenidos de CaO y P_2O_5 , a partir de los cuales se calcula la proporción de descomposición del componente de ácido fosfórico en el producto de reacción
20 pastoso basado en los contenidos analizados de CaO y P_2O_5 en el fosfato mineral de partida. Los resultados están mostrados también en la Tabla 9.

25

11.9.73



447103

Tabla 9

	40	40	50	50	60	60
Contenido de agua en la suspensión de fosfato mineral (% en peso)	40	40	50	50	60	60
Límite superior calculado de la temperatura de reacción	88,1°C	88,1°C	98,9°C	98,9°C	103,2°C	103,2°C
Temperatura de reacción real	75-85°C	90-105°C	85-95°C	100-115°C	92-100°C	105-120°C
Análisis de difracción de Rayos X del producto de reacción pastoso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ CaSO ₄ · 1/2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ CaSO ₄ ·1/ 2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ CaSO ₄ ·1/2H ₂ O
Análisis de difracción de Rayos X de pequeñas masas tratadas térmicamente	CaSO ₄	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O				
Proporción de desintegración estática (Ds)	C	100	0	87	0	70
Proporción de desintegración dinámica (Dd)	2	100	6	100	10	92
.. (Valores de análisis de residuo de lavado de producto de reacción en pastoso)						
CaO (% en peso)	34,42	34,78	34,88	35,39	35,00	35,27
P ₂ O ₅ (% en peso)	0,65	0,67	0,54	0,57	0,69	0,63
Proporción de descomposición (%)	97,27	97,22	97,76	97,67	97,15	97,42

417103

Tabla 9

Contenido de agua en la suspensión de fosfato mineral (% en peso)	40	40
Límite superior calculado de la temperatura de reacción	88,12C	88,12
Temperatura de reacción real	75-852C	90-10
Análisis de difracción de Rayos X del producto de reacción pastoso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ CaSO ₄ 1/2H ₂
Análisis de difracción de Rayos X de pequeñas masas tratadas térmicamente	CaSO ₄	+CaSO ₄
Proporción de desintegración estática (Ds)	C	100
Proporción de desintegración dinámica (Dd)	2	100
. (Valores de análisis de residuo de lavado de producto de reacción pastoso)		
CaO (% en peso)	34,42	34,78
P ₂ O ₅ (% en peso)	0,65	0,67
Proporción de descomposición (%)	97,27	97,22



la 9

	40	50	50	60	60
	8,1°C	88,1°C	98,9°C	98,9°C	103,2°C
	5-85°C	90-105°C	85-95°C	100-115°C	92-100°C
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
	CaSO_4	$(+\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O})$			
C	100	0	87	0	70
2	100	6	100	10	92

le reacci. (in pastoso)

34,42	34,78	34,88	35,39	35,00	35,27
0,65	0,67	0,54	0,57	0,69	0,63
37,27	97,22	97,76	97,67	97,15	97,42



A partir de los resultados mostrados en la Tabla 9, se comprenderá con facilidad que la desintegrabilidad de las pequeñas masas es influenciada grandemente por la temperatura a la que se hacen reaccionar y mezclan el fosfato mineral y el ácido sulfúrico.

Se entenderá también que el límite superior de la temperatura antedicha está definido por la siguiente fórmula:

$$t = -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

y con el fin de obtener pequeñas masas excelentes en cuanto a la incapacidad para desintegración se deberá satisfacer la siguiente condición:

$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

Ejemplo 7.

Este Ejemplo ilustra una forma de realización en que se mezcla íntimamente ácido hexafluorosilícico con fosfato mineral pulverizado y se cambian el contenido de agua en la suspensión de fosfato mineral así como la condición de temperatura en la reacción de mezclado entre la suspensión de fosfato mineral y ácido sulfúrico.

El mismo fosfato mineral pulverizado producido en Florida que se utilizó en el Ejemplo 1 es empleado como fosfato mineral de partida en el presente Ejemplo. Ácido hexafluorosilícico (H_2SiF_6) como agente de evitación de la

103



desintegración es añadido al fosfato mineral de partida en una cantidad, calculada como flúor (F), de 0,12 equivalentes con respecto al componente de calcio (CaO) contenido en el fosfato mineral de partida. La concentración de ácido hexafluorosilícico es ajustada dependiendo del contenido de agua prescrito de la suspensión de fosfato mineral.

En cuanto al contenido de agua de la suspensión de fosfato mineral, se escogen valores de 40% en peso, 50% en peso y 60% en peso.

La cantidad y la concentración del ácido hexafluoro silícico añadido a 2 kg del fosfato mineral pulverizado de partida, y el contenido de agua en la suspensión de fosfato mineral resultante son los mostrados en la Tabla 10.

Tabla 10

	40	50	60
Contenido de agua en la suspensión de fosfato mineral (% en peso)			
Concentración de solución de ácido hexafluorosilícico (% en peso)	15,26	10,70	7,55
Cantidad de solución de ácido hexafluorosilícico añadido (g)	1580	2240	3180

Acido hexafluorosilícico que tiene una concentración tal como se indica en la Tabla 10 es añadido en una cantidad indicada en la Tabla 10 a 2 kg del fosfato mineral pul-

417103



5 verizado, y se mezclan durante aproximadamente 10 minutos. Luego, en la suspensión resultante de fosfato mineral se incorpora ácido sulfúrico al 94% (H_2SO_4) añadido en una cantidad de 0,9 equivalentes con respecto al componente de calcio (CaO) contenido en el fosfato mineral de partida, a saber en una cantidad de aproximadamente 1,51 kg. Se mezclan y hacen reaccionar a una temperatura mayor que el límite superior definido por la siguiente fórmula

10
$$t = -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

15 y a una temperatura menor que dicho límite superior, respectivamente. A saber, la reacción de mezclado entre el fosfato mineral y el ácido sulfúrico se lleva a cabo en las condiciones de temperatura indicadas en la Tabla 11 que se da seguidamente.

20 De la misma manera que en el Ejemplo 1, el producto de reacción resultante es secado, moldeado y tratado térmicamente para obtener pequeñas masas tratadas térmicamente del producto de reacción. Luego se determinan la proporción de desintegración estática y la proporción de desintegración dinámica de las pequeñas masas tratadas térmicamente obtenidas de este modo. Los resultados están mostrados en la Tabla 11.

25 De la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, el producto de reacción pastoso antes del secado es la-

417103



5

vado y el residuo de lavado es analizado para obtener los contenidos de CaO y P_2O_5 en el residuo de lavado, a partir de lo cual se determina la proporción de descomposición del componente de ácido fosfórico en el producto de reacción pastoso antes del secado, basado en los contenidos de CaO y P_2O_5 en el fosfato mineral de partida. Los resultados están mostrados también en la Tabla 11.

447103

Tabla 11

Contenido de agua en la suspensión (% en peso)	40	50	50	60	60
Límite superior calculado de la temperatura de reacción	88,1°C	98,9°C	98,9°C	103,2°C	103,2°C
Temperatura de reacción real	90-107°C	88-95°C	100-110°C	92-100°C	105-120°C
Análisis de difracción de Rayos X de producto de reacción pastoso	CaSO ₄ 2H ₂ O	CaSO ₄ 2H ₂ O	CaSO ₄ 1/2H ₂ O CaSO ₄	CaSO ₄ 2H ₂ O	CaSO ₄ 1/2H ₂ O CaSO ₄
Análisis de difracción de Rayos X de pequeñas masas tratadas térmicamente	CaSO ₄		(+ CaSO ₄ 1/2H ₂ O)		
Proporción de desintegración estática (Ds)	0	0	80	0	52
Proporción de desintegración dinámica (Dd)	0	0	90	0	78
(Análisis de la composición de residuo de lavado del producto de reacción pastoso)					
CaO (% en peso)	35,09	36,38	35,19	37,16	35,44
P ₂ O ₅ (% en peso)	0,58	0,48	0,55	0,39	0,56
Proporción de descomposición (%)	97,61	98,10	97,75	98,48	97,70

417103

Tabla 11

Contenido de agua en la suspensión (% en peso)	40	40
Límite superior calculado de la temperatura de reacción	88,1°C	88,1
Temperatura de reacción real	74-85°C	90-1
Análisis de difracción de Rayos X de producto de reacción pastoso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO
Análisis de difracción de Rayos X de pequeñas masas tratadas térmicamente	CaSO ₄	CaSO (+ CaS
Proporción de desintegración estática (Ds)	0	8
Proporción de desintegración dinámica (Dd)	0	9
(Análisis de la composición de residuo de lavado del producto de		
CaO (% en peso)	35,09	36
P ₂ O ₅ (% en peso)	0,58	0
Proporción de descomposición (%)	97,61	98



Tabla 11

40	40	50	50	60	60
88,1°C	88,1°C	98,9°C	98,9°C	103,2°C	103,2°C
74-85°C	90-107°C	88-95°C	100-110°C	92-100°C	105-120°C
CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O CaSO ₄	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O CaSO ₄	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O CaSO ₄
0	(+ CaSO ₄ 1/2H ₂ O)				
0	84	0	80	0	52
	95	0	90	0	78
o del produ					
	cto de reacción pastoso)				
35,09	36,38	35,19	37,16	35,44	35,06
0,58	0,48	0,55	0,39	0,56	0,49
97,61	98,10	97,75	98,48	97,70	97,99



417103

De los resultados que se muestran en la Tabla 11, se comprenderá con facilidad que incluso si se añade ácido hexafluorosilícico en calidad de agente de evitación de la desintegración, la desintegrabilidad de las pequeñas masas está influenciada por la temperatura en la reacción de mezclado entre ácido sulfúrico y fosfato mineral.

Además, cuando se comparan los resultados obtenidos en este Ejemplo con los resultados obtenidos en el Ejemplo 5, se comprenderá que la adición de ácido hexafluorosilícico proporciona una mejor incapacidad para desintegración dinámica de las pequeñas masas, si se compara en las mismas condiciones, y también mejora la proporción de descomposición.

También a partir de los resultados obtenidos en el presente Ejemplo se confirma que, con el fin de obtener excelentes pequeñas masas no desintegrables del producto de reacción entre fosfato mineral y ácido sulfúrico, es importante realizar la reacción en condiciones tales que se satisfaga la siguiente exigencia:

$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

Ejemplo 8

Este Ejemplo ilustra la influencia de la cantidad de ácido sulfúrico sobre las propiedades características de las pequeñas masas resultantes del producto de reacción de fosfato mineral y ácido sulfúrico.



447103

El mismo fosfato mineral producido en Florida que se empleó en el Ejemplo 1 es escogido como el fosfato mineral de partida en el presente Ejemplo. A 2 kg del fosfato mineral se añaden 1.250 ml de agua, y se agitan y mezclan suficientemente durante aproximadamente 10 minutos en un depósito mezclador equipado con paletas de agitación. A la suspensión de fosfato mineral resultante se añade ácido sulfúrico al 94% en una cantidad de 0,8 a 1,1 equivalentes con respecto al componente de calcio (CaO) contenido en la suspensión. La reacción, el secado, el moldeo y el tratamiento térmico se llevan a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 2 para obtener pequeñas masas tratadas térmicamente del producto de reacción. Se determinan la proporción de desintegración estática y la proporción de desintegración dinámica de las pequeñas masas tratadas térmicamente obtenidas de este modo. Los resultados son los mostrados en la Tabla 12.

De la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, el producto de reacción pastoso antes de secar es lavado, y se analiza la composición del residuo de lavado para obtener los contenidos de CaO y P₂O₅ en el residuo de lavado, a partir de lo cual se calcula la proporción de descomposición del componente de ácido fosfórico en la reacción pastosa antes de secar, basado en los contenidos de CaO y P₂O₅ en el fosfato mineral de partida. Los resultados son los mostrados en la Tabla 12.



477405

Tabla 12

477405

Equivalente de ácido sulfúrico	0,80	0,90	0,95	1,00	1,10
Cantidad (kg) de ácido sulfúrico al 94%	1,34	1,51	1,6	1,68	1,84
Temperatura de reacción	70-80°C	65-82°C	72-78°C	72-80°C	70-79°C
Límite superior calculado de la temperatura de reacción	85,3°C	85,3°C	85,3°C	85,3°C	85,3°C
Análisis de difracción de Rayos X de producto de reacción pastoso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Análisis de difracción de Rayos X de pequeñas masas tratadas térmicamente	CaSO ₄	CaSO ₄	CaSO ₄	CaSO ₄	CaSO ₄
Proporción de desintegración estática (Ds)	0	0	0	35	100
Proporción de desintegración dinámica (Da)	0	10	20	60	100
(Análisis de la composición de residuo de lavado de producto de reacción pastoso)					
CaO (% en peso)	35,49	35,70	34,80	36,95	35,99
P ₂ O ₅ (% en peso)	2,91	0,73	0,69	0,60	0,53
Proporción de descomposición (%)	88,15	97,05	97,13	97,65	97,87

417103

Tabla 12

Equivalente de ácido sulfúrico	0,80	0
Cantidad (kg) de ácido sulfúrico al 94%	1,34	1
Temperatura de reacción	70-80°C	6
Límite superior calculado de la temperatura de reacción	85,3°C	8
Análisis de difracción de Rayos X de producto de reacción pastoso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	C
Análisis de difracción de Rayos X de pequeñas masas tratadas térmicamente	CaSO_4	C
Proporción de desintegración estática (Ds)	0	1
Proporción de desintegración dinámica (Dd)	0	1
(Análisis de la composición de residuo de lavado de producto de reacción)		
CaO (% en peso)	35,49	3
P_2O_5 (% en peso)	2,91	0
Proporción de descomposición (%)	88,15	9



12

0	0,90	0,95	1,00	1,10
4	1,51	1,6	1,68	1,84
0°C	65-82°C	72-78°C	72-80°C	70-79°C
3°C	85,3°C	85,3°C	85,3°C	85,3°C
2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O
O ₄	CaSO ₄	CaSO ₄	CaSO ₄	CaSO ₄
	0	0	35	100
	10	20	60	100

producto de reacción pastoso)

5,49	35,70	34,80	36,95	35,99
2,91	0,73	0,69	0,60	0,53
3,15	97,05	97,13	97,65	97,87

417103



A partir de los resultados mostrados en la Tabla 12 se comprenderá con facilidad que incluso si la reacción se lleva a cabo en condiciones tales que se satisfaga la siguiente exigencia:

5
$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

cuando la cantidad de ácido sulfúrico excede de 1,0 equivalentes, es difícil mantener en el estado no desintegrable a las pequeñas masas del producto de reacción. A saber, se comprenderá que se desea que la reacción se lleve a cabo con utilización de ácido sulfúrico en una cantidad que no exceda de 1,0 equivalentes y en condiciones tales que se satisfaga la siguiente exigencia:

10
15
$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

Ejemplo 9

Este Ejemplo ilustra la importancia de la variación de la concentración de ácido sulfúrico a utilizar en la reacción.

20 En los precedentes Ejemplos, se ha ilustrado que las pequeñas masas del producto de reacción pueden ser mantenidas en el estado no desintegrable a lo largo de la totalidad de las operaciones controlando la temperatura de reacción de manera que se satisfaga la siguiente condición:

25
$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

11.9.73

417103



5 En el presente Ejemplo se ilustra la utilización de ácido sulfúrico diluido, que se cree que es eficaz para evitar la generación de calor en la mezcla de reacción y, por lo tanto, para mantener en un bajo nivel la temperatura de reacción.

10 El mismo fosfato mineral pulverizado producido en Florida que se utilizó en el Ejemplo 1 es empleado como fosfato mineral de partida en el presente Ejemplo. Como concentración del ácido sulfúrico se escogen las de 94% en peso, 72% en peso y 60% en peso.

15 La preparación de la suspensión de fosfato mineral, la reacción de la suspensión de fosfato mineral con ácido sulfúrico y el secado, el moldeo y el tratamiento térmico del producto de reacción se llevan a cabo en las condiciones indicadas en la Tabla 13 de la misma manera que se describe en el Ejemplo 2, para obtener pequeñas masas tratadas térmicamente del producto de reacción.

20 El tiempo requerido para alcanzar el estado moldeable en el producto de reacción en la operación de secado y moldeo es medido, y se determina la proporción de desintegración estática y la proporción de desintegración dinámica de las pequeñas masas resultantes del producto de reacción. Los resultados están mostrados en la Tabla 13. Además, las pequeñas masas del producto de reacción son lavadas con agua
25 de modo suficiente para eliminar completamente el componente

1417103



5 de ácido fosfórico soluble, y se determinan los contenidos de CaO y P_2O_5 del residuo compuesto principalmente por yeso, a partir de lo cual se calcula la proporción de descomposición del componente de ácido fosfórico basado en P_2O_5 contenido en el fosfato mineral de partida. Los resultados están mostrados en la Tabla 13.



Table 13

Cantidad utilizada de fosfato mineral (kg)	2	2	2	2	2
Cantidad de agua (g)	1,250	1,250	1,250	760	390
Concentración de ácido sulfúrico utilizado	94%	72%	60%	72%	60%
Equivalente de ácido sulfúrico utilizado	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Cantidad de ácido sulfúrico utilizado (kg)	1,51	2,00	2,37	2,00	2,37
Límite superior calculado de la temperatura de reacción	85,3°C	95,7°C	102,0°C	85,3°C	85,3°C
Temperatura de reacción real	65-82°C	44-64°C	23-62°C	60-75°C	58-73°C
Análisis de difracción de Rayos X de producto de reacción pastoso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Análisis de difracción de Rayos X de pequeñas masas tratadas térmicamente	CaSO ₄	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O CaSO ₄	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O CaSO ₄	CaSO ₄	CaSO ₄
Tiempo requerido para el moldeo (minutos)	55-60	75-80	90/140	55-60	95-60
Proporción de desintegración estática (Ds)	0	0	0	0	0
Proporción de desintegración dinámica (Dd)	10	0	0	10	18
(Análisis de la composición de pequeñas masas residuales)					
CaO (% en peso)	35,68	34,18	34,23	34,63	35,66
P ₂ O ₅ (% en peso)	0,58	0,66	0,76	0,52	0,60
Proporción de descomposición (%)	97,65	97,32	96,79	97,33	97,57

44103

Tabla 13

Cantidad utilizada de fosfato mineral (kg)	2	2
Cantidad de agua (g)	1,250	1,250
Concentración de ácido sulfúrico utilizado	94%	72%
Equivalente de ácido sulfúrico utilizado	0,9	0,9
Cantidad de ácido sulfúrico utilizado (kg)	1,51	2,00
Límite superior calculado de la temperatura de reacción	85,3°C	95,7°C
Temperatura de reacción real	65-82°C	44-64°C
Análisis de difracción de Rayos X de producto de reacción pastoso	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .2
Análisis de difracción de Rayos X de pequeñas masas tratadas térmicamente	CaSO ₄	CaSO ₄ .1 CaSO ₄
Tiempo requerido para el moldeo (minutos)	55-60	75-80
Proporción de desintegración estática (Ds)	0	0
Proporción de desintegración dinámica (Dd)	10	0
(Análisis de la composición de pequeñas masas residuales)		
CaO (% en peso)	35,68	34,18
P ₂ O ₅ (% en peso)	0,58	0,66
Proporción de descomposición (%)	97,65	97,32



41

Tabla 13

2	2	2	2	2
1,250	1,250	1,250	760	390
94%	72%	60%	72%	60%
0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
1,51	2,00	2,37	2,00	2,37
85,3°C	95,7°C	102,0°C	85,3°C	85,3°C
65-82°C	44-64°C	23-62°C	60-75°C	58-73°C
³ CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O
¹⁻ CaSO ₄	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O CaSO ₄	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O CaSO ₄	CaSO ₄	CaSO ₄
55-60	75-80	90/140	55-60	55-60
0	0	0	0	0
10	0	0	10	18
residuales)				
35,68	34,18	34,23	34,63	35,66
0,58	0,66	0,76	0,52	0,60
97,65	97,32	96,79	97,83	97,57

417103



5 A partir de los resultados mostrados en la Tabla
13 se comprenderá con facilidad que disminuyendo la concen-
tración de ácido sulfúrico se hace posible reducir la genera-
ción de calor en la reacción y mantener fácilmente en un bajo
nivel la temperatura, y que la reducción de la concentración
de ácido sulfúrico es apropiada para satisfacer la condición
de temperatura de reacción que se especifica en este invento.
De cualquier manera, se comprenderá con facilidad que incluso
si se cambia la concentración de ácido sulfúrico, pueden ob-
tenerse de acuerdo con este invento pequeñas masas no desin-
tegrables.

Ejemplo 10

15 Este Ejemplo ilustra una forma de realización en
que se utiliza ácido fluorhídrico, ácido hexafluorosilícico
o sílice amorfa en calidad de agente de evitación de la de-
sintegración y 0,8 - 1,1 equivalentes, con respecto al compo-
nente de calcio (CaO) contenido en el fosfato mineral, de áci-
do sulfúrico se mezclan y se hacen reaccionar con fosfato mi-
neral en la presencia de dicho agente de evitación de la de-
sintegración en condiciones tales que se satisfacc la siguien-
te exigencia:

$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

25 El mismo fosfato mineral pulverizado producido en
Florida que se empleó en el Ejemplo 1 es escogido como el fos-

417103



fato mineral de partida en el presente Ejemplo.

Se añade ácido fluorhídrico, ácido hexafluorosilícico o sílice amorfa en la forma de una solución acuosa al fosfato mineral de partida, estando mostradas en la Tabla 14 dada más abajo la concentración y la cantidad del agente de evitación de la desintegración. La mezcla es removida durante aproximadamente 10 minutos. Luego la suspensión resultante se mezcla y se hace reaccionar con ácido sulfúrico al 94% en una cantidad de 0,8 - 1,1 equivalentes con respecto al componente de calcio (CaO) contenido en el fosfato mineral, a saber en una cantidad que se indica en la Tabla 14. La reacción de mezclado entre el fosfato mineral y el ácido sulfúrico se logra vertiendo simultáneamente la suspensión de fosfato mineral y ácido sulfúrico en un recipiente de reacción, y las condiciones de reacción de mezclado se controlan de modo tal que se satisface la siguiente exigencia:

$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

A saber, la temperatura de la reacción de mezclado es mantenida por debajo del nivel indicado en la Tabla 14.

477103



Tabla 14

Aditivo	Acido fluorhídrico	Acido hexa-fluorosilícico	Sílice amorfa	
Concentración (% en peso)	2,67	15,26	3,03	
Cantidad añadida en forma de solución (g)	1580	1580	1580	
Límite superior calculado de la temperatura de reacción (°C)	88,1	88,1	88,1	
Equivalente de ácido sulfúrico utilizado	0,8	0,9	1,0	1,1
Cantidad de ácido sulfúrico utilizado (kg)	1,34	1,51	1,68	1,84

La mezcla formada vertiendo el fosfato mineral y ácido sulfúrico en las condiciones arriba mencionadas es agitada, hecha reaccionar, secada, moldeada y tratada térmicamente de acuerdo con los métodos descritos en el Ejemplo 2 para obtener pequeñas masas tratadas térmicamente del producto de reacción. Se determinan la proporción de desintegración estática y la proporción de desintegración dinámica de las pequeñas masas tratadas térmicamente obtenidas de este modo. Ade-

47103



5

más, se analizan los contenidos de CaO y P_2O_5 en el residuo compuesto principalmente de yeso, que queda cuando las pequeñas masas tratadas térmicamente son lavadas con agua, son analizadas, y a partir de estos valores se calcula la proporción de descomposición del componente de ácido fosfórico basado en el P_2O_5 contenido en el fosfato mineral de partida.

Los resultados están mostrados en la Tabla 15.

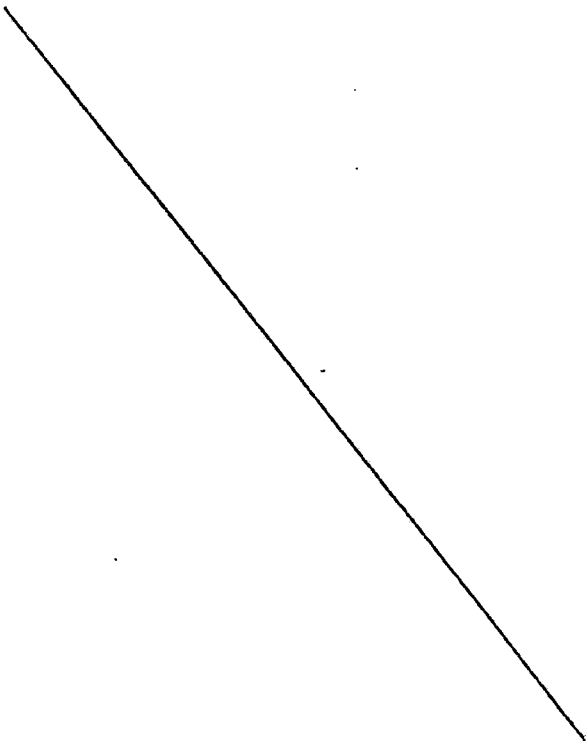




Tabla 15

Agente de evitación de la desintegración	Cantidad de ácido sulfúrico (equivalentes)	Temperatura de reacción (°C)	Análisis de difracción de Rayos X de producto de reacción pastoso	Proporción de desintegración estadística (Ds)	Proporción de desintegración dinámica (Dd)	Proporción de descomposición (%)
Acido fluorhídrico	0,8	72-85	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	0	95,87
	0,9	70-83	"	0	6	97,62
	1,0	55-80	"	20	45	98,11
	1,1	66-81	"	100	100	
Acido hexafluorosilícico	0,3	80-83	"	0	0	96,54
	0,9	70-82	"	0	4	97,77
	1,0	62-80	"	13	35	98,27
	1,1	72-79	"	100	100	
Sílice amorfa	0,8	70-78	"	0	0	94,89
	0,9	68-82	"	0	6	97,57
	1,0	58-77	"	25	45	98,08
	1,1	63-81	"	100	100	

417103

Tabla 15

<u>Agente de evitación de la desintegración</u>	<u>Cantidad de ácido sulfúrico (equiva- lentes)</u>	<u>Tempera de reac (°C)</u>
Acido fluorhídrico	0,8	72-85
	0,9	70-83
	1,0	55-80
	1,1	66-81
	1,1	80-83
Acido hexafluorosilícico	0,8	70-82
	0,9	62-80
	1,0	72-79
	1,1	70-78
	1,1	68-82
Sílice amorfa	0,8	58-77
	0,9	63-81
	1,0	
	1,1	



4

Ido tiva-	Temperatura de reacción (°C)	Análisis de difracción de Rayos X de pro- ducto de reac- ción pastoso	Proporción de desintegración estática (Ds)	Proporción de desintegración dinámica (Dd)	Proporción de descompo- sición (%)
	72-85	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0	0	95,87
	70-83	"	0	6	97,62
	55-80	"	20	45	98,11
	66-81	"	100	100	
	80-83	"	0	0	96,54
	70-82	"	0	4	97,77
	62-80	"	13	35	98,27
	72-79	"	100	100	
	70-78	"	0	0	94,89
	68-82	"	0	6	97,57
	58-77	"	25	45	98,06
	63-81	"	100	100	

417103



5 A partir de los resultados arriba mostrados se comprenderá con facilidad que igual que en la forma de realización del Ejemplo 7 en que no se utiliza ningún agente de evitación de la desintegración, incluso si la reacción se lleva a cabo en condiciones tales que se satisfaga la siguiente exigencia:

$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

10 cuando la cantidad de ácido sulfúrico añadido excede de 1,0 equivalentes, es difícil mantener a las pequeñas masas del producto de reacción en el estado no desintegrable. Cuando los resultados obtenidos en este Ejemplo son comparados con los resultados obtenidos en el Ejemplo 7, resultará evidente que puede obtenerse una mejor incapacidad de desintegración estática y una mejor incapacidad de desintegración
15 dinámica por adición del agente de evitación de la desintegración cuando se compara en las mismas condiciones y la adición del agente de evitación de la desintegración mejora la proporción de descomposición.

20 Ejemplo 11

Este Ejemplo ilustra la importancia de la variación del tiempo para la reacción entre fosfato mineral y ácido sulfúrico y su influencia sobre el moldeo de pequeñas masas tratadas térmicamente.

25 El mismo fosfato mineral pulverizado producido en



4/10/73

Florida utilizado en el Ejemplo 1 es escogido como el fosfato mineral de partida en el presente Ejemplo.

5 A 2 kg del fosfato mineral pulverizado se añaden 1250 ml de agua y se mezclan íntimamente. Luego, en la mezcla resultante se incorpora ácido sulfúrico en una cantidad de 0,9 equivalentes con respecto al componente de calcio (CaO) contenido en el fosfato mineral. A saber, (1) alrededor de 1,51 kg de ácido sulfúrico al 94%, (2) alrededor de 2,0 kg de ácido sulfúrico al 72%, o (3) alrededor de 2,37 kg de ácido sulfúrico al 60% se añaden a la mezcla antedicha formada a partir de 2 kg del fosfato mineral pulverizado y 1250 ml de agua. La mezcla resultante es agitada durante 5 minutos al tiempo que se mantiene la temperatura de la mezcla en un nivel que no excede del límite superior definido por la fórmula ($t = f(P)$) (85,3°C en el caso de (1), 95,7°C en el caso de (2) y 102,0°C en el caso de (3)), para obtener de este modo una mezcla plástica. La mezcla plástica formada de este modo es agitada adicionalmente durante 15, 30, 45 ó 60 minutos respectivamente.

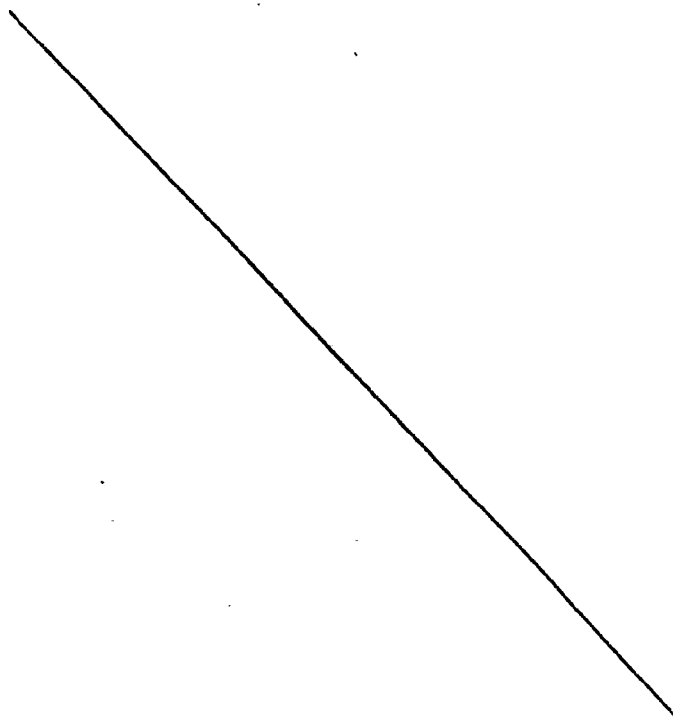
20 De la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, el producto de reacción formado de este modo es secado, molido y tratado térmicamente para obtener pequeñas masas tratadas térmicamente.

25 El antedicho producto de la reacción es lavado de modo suficiente con agua, y se determinan los contenidos de



5 CaO y P_2O_5 con respecto al residuo de lavado compuesto principalmente de yeso. A partir de los valores así determinados, se determinan la proporción de descomposición basado en el P_2O_5 contenido en las pequeñas masas de fosfato de partida del producto de reacción, la proporción de desintegración estática y la proporción de desintegración dinámica.

Los resultados están mostrados en la Tabla 16.





710

Tabla 16

Concentración de ácido sulfúrico	Tiempo de tratamiento (minutos)	Temperatura de la mezcla de reacción (°C)	Análisis de difracción de Rayos X del producto de reacción pastoso	Proporción de desintegración estática (Ds)	Proporción de desintegración dinámica (Dd)	Proporción de descomposición (%)
94	15	70	CaSO ₄ ·2H ₂ O CaSO ₄ 1/2H ₂ O	5	25	97,50
	30	50	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	7	98,11
	45	35	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	5	98,17
	60	28	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	5	98,42
72	15	93	CaSO ₄ ·2H ₂ O CaSO ₄ 1/2H ₂ O	5	20	97,02
	30	86	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	3	98,20
60%	45	64	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	0	98,17
	60	35	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	0	97,61
	15	97	CaSO ₄ ·2H ₂ O CaSO ₄ 1/2H ₂ O	7	25	94,91
	30	92	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	0	98,26
	45	80	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	0	97,60
	60	62	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	0	97,30

417103

Tabla 16

Concentración de ácido sulfúrico	Tiempo de tratamiento (minutos)	Temperatura de la mezcla de reacción (°C)	Análisis de Rayo de r
94	15	70	C
			C
	30	50	C
	45	35	C
72	60	28	C
	15	93	C
			C
	30	86	C
60%	45	64	C
	60	35	C
	15	97	C
			C
	30	92	C
	45	80	C
	60	62	C



Temperatura de cocción (°C)	Análisis de difracción de Rayos X del produc- to de reacción pastoso	Proporción de desintegración estática (Ds)	Proporción de desintegración dinámica (Dd)	Proporción de descomposición (%)
	CaSO ₄ ·2H ₂ O CaSO ₄ 1/2H ₂ O	5	25	97,50
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	7	98,11
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	5	98,17
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	5	98,42
	CaSO ₄ ·2H ₂ O CaSO ₄ 1/2H ₂ O	5	20	97,02
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	3	98,20
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	0	98,17
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	0	97,61
	CaSO ₄ ·2H ₂ O CaSO ₄ 1/2H ₂ O	7	25	94,91
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	0	98,26
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	0	97,60
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	0	97,30

417103



5 A partir de los resultados antedichos, se comprenderá con facilidad que si la mezcla del fosfato mineral y ácido sulfúrico es agitada durante aproximadamente 30 minutos después del mezclado, el componente de calcio es convertido en yeso dihidratado estable y puede obtenerse un producto de reacción no desintegrable que es muy estable no sólo frente a la desintegración estática sino también frente a la desintegración dinámica.

Ejemplo 12.

10 Este Ejemplo ilustra la importancia de la variación en la temperatura de tratamiento térmico y en el tiempo para preparar pequeñas masas tratadas térmicamente del producto de reacción entre fosfato mineral y ácido sulfúrico.

15 El mismo fosfato mineral pulverizado producido en Florida que se utilizó en el Ejemplo 1 es escogido como fosfato mineral de partida en el presente Ejemplo.

20 Con utilización de las mismas cantidades del fosfato mineral, de agua y de ácido sulfúrico que en el Ejemplo 2, se forma una mezcla plástica de la misma manera que en el Ejemplo 2. Esta mezcla plástica es colada sobre una placa de acero tratada con Tefron[®] en la forma de una cinta que tiene una anchura de aproximadamente 10 mm, y esta mezcla a modo de cinta es tratada térmicamente en el estado estacionario en un secador mantenido a 120, 150, 180, 200 o 240°C.

25

47103



5 Se mide el tiempo requerido en el antedicho tratamiento térmico para obtener pequeñas masas del producto de reacción que no se desintegran de ningún modo cuando son echadas en agua (es decir la proporción de desintegración estática de %).

10 Las pequeñas masas tratadas térmicamente del producto de reacción son lavadas suficientemente con agua, y se determinan los contenidos de CaO y P_2O_5 con respecto al residuo de lavado compuesto principalmente de yeso. A partir de los valores determinados de este modo se calcula la proporción de descomposición basada en el P_2O_5 contenido en el fosfato mineral de partida y se determina la velocidad de fabricación. Además, se determina la proporción de desintegración dinámica de las pequeñas masas tratadas térmicamente del producto de reacción.

15 La velocidad de fabricación es determinada de la siguiente manera.

20 En primer término, 500 g de las pequeñas masas tratadas térmicamente del producto de reacción se disponen en un aparato de extracción tal como se describe en el Ejemplo 2, y se cargan en dicho aparato de extracción 250 ml de un medio de extracción primario (agua moderadamente caliente). Las pequeñas masas son calentadas a 80-90°C y son dejadas reposar durante 30 minutos en el estado sumergido en el medio de extracción primario. Inmediatamente se añade gota a

25

447103



gota agua caliente calentada a 90°C en calidad de medio de extracción por desplazamiento en un caudal de 100 ml por hora. La velocidad de fabricación es expresada en términos del tiempo (minutos) que transcurre desde la iniciación de la recuperación de ácido fosfórico crudo hasta el momento en que la proporción de recuperación en forma de P_2O_5 calculado llega a aproximadamente 80%. (La proporción de extracción es expresada, igual que en el Ejemplo 2, por la proporción de extracción alcanzada cuando se han recuperado 500 ml de ácido fosfórico crudo). Se estima que el antedicho valor de 80% es un valor relativamente bajo desde el punto de vista industrial. No obstante, ya que en el caso de pequeñas masas tratadas térmicamente a 240°C, durante 25 minutos, la proporción de recuperación es de aproximadamente 30% incluso si se lava completamente, se adopta el antedicho valor de 80%.

Los resultados están mostrados en la Tabla 17.

20



Tabla 17

Temperatura de tratamiento (°C)	120	150	180	200	240
Tiempo de tratamiento necesario (minutos)	300	150	60	30	25
Composición de componentes principales de pequeñas masas residuales.					
CaO (% en peso)	33,14	36,55	34,18	33,03	33,90
P ₂ O ₅ (% en peso)	0,49	0,60	0,53	0,52	4,18
Proporción de descomposición (%)	97,86	97,63	97,76	97,72	82,18
Proporción de desintegración dinámica (Dd)	20	4	0	0	0
Velocidad de fabricación (minutos)	170	180	180	200	540
Proporción de extracción (%)	98,3	98,5	96,4	65,3	

41705

Tabla 17

Temperatura de tratamiento (°C)	120
Tiempo de tratamiento necesario (minutos)	300
Composición de componentes principales de pequeñas masas residuales.	
CaO (% en peso)	33,14
P ₂ O ₅ (% en peso)	0,49
Proporción de descomposición (%)	97,86
Proporción de desintegración dinámica (Dd)	20
Velocidad de fabricación (minutos)	170
Proporción de extracción (%)	98,7 98,3

417



17

	150	180	200	240
	150	60	30	25
residuales.				
	36,55	34,18	33,03	33,90
	0,60	0,53	0,52	4,18
	97,63	97,76	97,72	82,18
	4	0	0	0
	180	180	200	540
	98,5	96,4	65,3	

417103



A partir de los antedichos resultados pueden deducirse los siguientes hechos.

5 Cuando el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura inferior se necesita un tiempo más largo para obtener pequeñas masas no desintegrables estáticamente. Con el fin de acortar el tiempo de tratamiento es suficiente aumentar la temperatura del tratamiento. Sin embargo, cuando la temperatura del tratamiento excede de 200°C, se disminuye la proporción de descomposición, y dado que el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura elevada, se hace
10 que tenga lugar la condensación del componente de ácido fosfórico, lo cual da como resultado la prolongación del período de tiempo necesario para la recuperación del componente de ácido fosfórico; por lo tanto, se disminuye drásticamente la velocidad de fabricación. Simultáneamente, también se reduce drásticamente la proporción de extracción. Por lo tanto, el
15 tratamiento térmico a temperaturas que exceden de 200°C es muy desventajoso para preparar ácido fosfórico a una escala industrial. Dicho de modo breve, los resultados de este Ejemplo indican con claridad que se desea grandemente que el
20 tratamiento térmico se lleve a cabo a una temperatura que no exceda de 200°C.

Ejemplo 13.

25 Este Ejemplo ilustra otras formas de realización para obtener pequeñas masas no desintegrables tratadas térmica-



mente del producto de reacción.

Se prepara una mezcla plástica a partir de las mismas cantidades de fosfato mineral, agua y ácido sulfúrico que se emplean en el Ejemplo 2, en las mismas condiciones y de la misma manera que en el Ejemplo 2.

5

A) Un secador vertical del tipo de circulación de aire que consiste en una columna cilíndrica de vidrio (que tiene un diámetro de 8 cm y una longitud de 50 cm) provista con una placa perforada de porcelana en su porción inferior, que está construida de modo tal que se insufla aire caliente dentro de ella desde su porción inferior, está rellena con un producto pulverizado de pequeñas masas obtenidas mezclando fosfato mineral, agua y ácido sulfúrico en las mismas condiciones que anteriormente, y tratando térmicamente la mezcla en calidad de medio de calentamiento, y el producto pulverizado es mantenido en el estado fluidificado por medio de aire caliente. En este estado, la mezcla plástica es alimentada gota a gota dentro de la columna. A partir de la porción inferior de la columna se alimenta aire caliente mantenido a 180°C y, después de 20 minutos, aire caliente mantenido a 140°C. Después de que han transcurrido 60 minutos se obtienen pequeñas masas esféricas tratadas térmicamente que son incapaces de desintegración (estática). En esta forma de realización, cuando se dispone un orificio para retirar pequeñas masas esféricas tratadas térmicamente

10

15

20

25

447103



5 en la porción inferior de la columna, y se insufla aire caliente desde dicho orificio de retirada a una velocidad suficiente para fluidificar el producto pulverizado incorporado como relleno en calidad de medios de calentamiento, es posible retirar continuamente las masas esféricas tratadas térmicamente al mismo tiempo que se las separa del producto pulverizado que actúa en calidad de medio de calentamiento. Asimismo es también posible moldear el producto de reacción plástico a la forma de esferas en el producto pulverizado que actúa en calidad de medio de calentamiento, separar las
10 pequeñas masas esféricas moldeadas del producto pulverizado de la misma manera que antes se ha indicado, y luego tratar térmicamente las pequeñas masas esféricas por otros medios.

15 Las pequeñas masas no desintegrables (estáticamente), tratadas térmicamente, del producto de reacción, son sometidas a la extracción con agua caliente de acuerdo con el método de extracción de gránulos descrito en el Ejemplo 2. El componente de ácido fosfórico es recuperado con una proporción de recuperación de 95,7% cuando el tratamiento se lleva a cabo a 180°C y la proporción de recuperación es de 97,0% cuando
20 el tratamiento se lleva a cabo a 140°C. De este modo se confirma que en las pequeñas masas tratadas térmicamente por el método de circulación de aire, el tiempo requerido para el tratamiento de extracción puede ser acortado en comparación
25 con el caso de las pequeñas masas tratadas térmicamente en el

417103



estado estacionario.

5 B) La antedicha mezcla plástica es moldeada a la forma de columnas o pilares que tienen un diámetro de 2 mm por medio de un triturador de carne (el tamaño de mallas de la placa perforada es de 2 mm). Cuando las columnas forma-
das de este modo son tratadas con aire caliente mantenido a 180°C durante 30 minutos, se obtienen pequeñas masas que poseen incapacidad de desintegración (estática). Pueden utilizarse diferentes tipos de secadores para el tratamiento
10 térmico de la mezcla granular moldeada de este modo.

15 Cuando las pequeñas masas tratadas térmicamente son extraídas con agua caliente de acuerdo con el método de extracción de gránulos que se describe en el Ejemplo 2, el componente de ácido fosfórico puede ser recuperado con una proporción de recuperación tan alta como de 95,6%.

20 C) Cuando la antedicha mezcla plástica es moldeada a la forma de gránulos aglomerados que tienen un tamaño de aproximadamente 30 mm y es dejada reposar en un secador mantenido a 180°C, durante 90 minutos, se obtienen masas aglomeradas duras que tienen un tamaño de 25 a 30 mm. En este caso, si el diámetro de los gránulos aglomerados de partida es ajustado por debajo de 30 mm, puede ser acortado el tiempo requerido para el tratamiento térmico. Si se desea, las masas aglomeradas tratadas térmicamente son trituradas a la
25 forma de pequeñas partículas por medio de un triturador o

417103



aparato similar.

Se confirma de este modo que las masas aglomeradas no se desintegran cuando son echadas en agua.

5 Las masas aglomeradas tratadas térmicamente, que poseen un diámetro de 30 mm, y que han sido preparadas por los antedichos procedimientos, son extraídas de acuerdo con el método de extracción de gránulos que se describe en el Ejemplo 2. En este caso, la velocidad de extracción y la concentración del ácido fosfórico recuperado son disminuídas, pero el ácido fosfórico puede ser recuperado con una
10 proporción de recuperación total de 95%.

Ejemplo 14.

Este Ejemplo ilustra la importancia de la variación en el disolvente de extracción para extraer ácido fosfórico desde las pequeñas masas tratadas térmicamente del producto de reacción de fosfato mineral y ácido sulfúrico.
15

Las pequeñas masas que han sido preparadas de la misma manera que en el Ejemplo 1 y tienen la siguiente composición de componentes principales:

20	CaO	26,80% en peso
	P ₂ O ₅	18,48% en peso
	SO ₃	33,01% en peso

se escogen como las pequeñas masas tratadas térmicamente que han de ser extraídas.

25 En calidad de disolvente de extracción se escoge



41-23

5 agua moderadamente caliente a aproximadamente 80°C, una solución de ácido mezclada a 80°C que tiene una concentración de (5 g de ácido sulfúrico (H_2SO_4) + 5 g de ácido fosfórico (H_3PO_4)) por 100 ml, y una solución de ácido sulfúrico a 80°C que tiene una concentración de 5 g de ácido sulfúrico (H_2SO_4) por 100 ml.

Como aparato de extracción se emplea un aparato de extracción tal como el que se describe en el Ejemplo 2.

10 En este aparato de extracción, pequeñas masas no de sintegrables tratadas térmicamente son dejadas reposar en el estado sumergido en 250 ml del disolvente de extracción para eluir el componente de ácido fosfórico desde las pequeñas masas dentro del disolvente de extracción. Inmediatamente, las pequeñas masas son retiradas de la parte superior del aparato, y se añade gota a gota agua moderadamente caliente mantenida a 80°C en calidad de disolvente de extracción por desplazamiento con un caudal de 100 ml por hora. De este modo se recuperan 200 ml de ácido fosfórico crudo altamente concentrado. Subsiguientemente, se continúa la extracción de la misma manera que anteriormente empleando agua moderadamente caliente mantenida a 80°C en calidad de medio de extracción con el fin de recuperar ácido fosfórico crudo diluido.

20 Los resultados son los mostrados en la Tabla 18 que se dá abajo.



7103

Tabla 18

Composición de componentes principales en ácido fosfórico crudo , altamente concentrado, recuperado.

	<u>Agua moderadamente caliente</u>	<u>Solución de ácidos mezclados</u>	<u>Solución de ácido sulfúrico</u>
P ₂ O ₅ (% en peso)	24,27	30,33	25,91
CaO (% en peso)	0,56	2,48	2,61
SO ₃ (% en peso)	0,68	3,08	3,20
P ₂ O ₃ #)	1,03	1,27	1,33

Composición de componentes principales en ácido fosfórico crudo diluido recuperado.

	<u>Agua moderadamente caliente</u>	<u>Solución de ácidos mezclados</u>	<u>Solución de ácido sulfúrico</u>
P ₂ O ₅ (% en peso)	5,79	6,04	5,59
CaO (% en peso)	0,09	0,58	0,62
SO ₃ (% en peso)	0,10	0,72	0,89
Proporción de recuperación (%)	92,95	97,00	97,40

#) R₂O₃: suma de Al₂O₃ y Fe₂O₃

417100

Tabla 18

Composición de componentes principales en ácido fosfórico crudo , altam

Agua moderadamente caliente

P ₂ O ₅ (% en peso)	24,27
CaO (% en peso)	0,56
SO ₃ (% en peso)	0,68
R ₂ O ₃ *)	1,03

Composición de componentes principales en ácido fosfórico crudo diluido

Agua moderadamente caliente

P ₂ O ₅ (% en peso)	5,79
CaO (% en peso)	0,09
SO ₃ (% en peso)	0,10
Proporción de recuperación (%)	92,95

*) R₂O₃: suma de Al₂O₃ y Fe₂O₃



7103

crudo , altamente concentrado, recuperado.

<u>liente</u>	<u>Solución de ácidos mezclados</u>	<u>Solución de ácido sulfúrico</u>
	30,33	25,91
	2,48	2,61
	3,08	3,20
	1,27	1,33

crudo diluido recuperado.

<u>liente</u>	<u>Solución de ácidos mezclados</u>	<u>Solución de ácido sulfúrico</u>
	6,04	5,59
	0,58	0,62
	0,72	0,89
	97,00	97,40

417103



5 B) Las pequeñas masas obtenidas realizando el mezclado, la reacción y el tratamiento térmico en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de ácido sulfúrico es cambiada a 0,8 equivalentes con respecto al componente de calcio (CaO) contenido en el fosfato mineral de partida, y que tienen la siguiente composición de los componentes principales:

CaO	29,44 % en peso
P ₂ O ₅	20,36 % en peso
10 SO ₃	32,89% en peso

se emplean como pequeñas masas que han de ser extraídas.

En calidad de disolvente de extracción se escoge y utiliza agua moderadamente caliente mantenida a 80°C, una solución de ácidos mezclados a 80°C que tiene una concentración de (5 g de ácido fosfórico (H₃PO₄) + 10 g de ácido sulfúrico (H₂SO₄)) por 100 ml y una solución de ácido sulfúrico a 80°C que tiene una concentración de 5 g de ácido sulfúrico (H₂SO₄) por 100 ml. La extracción se lleva a cabo de la misma manera que en A) arriba, con utilización del mismo aparato de extracción que se emplea en A) arriba.

20 Los resultados son los mostrados en la Tabla 19.



417103

14710

Tabla 19

recuperado altamente concentrado.

Composición de componentes principales en ácido fosfórico crudo

Solución de ácidos mezclados Solución de ácido sulfúrico

Agua moderadamente caliente

	32,74	27,57
P ₂ O ₅	1,25	1,32
CaO	2,47	2,90
SO ₃	0,83	0,85

	21,57
P ₂ O ₅	1,04
CaO	0,82
SO ₃	0,79

diluido recuperado.

Composición de componentes principales en ácido fosfórico crudo

Solución de ácidos mezclados Solución de ácido sulfúrico

Agua moderadamente caliente

	7,38	6,44
P ₂ O ₅	0,60	0,57
CaO	0,85	0,71
SO ₃	95,06 %	95,45 %

	7,35
P ₂ O ₅	0,09
CaO	0,13
SO ₃	81,17%

Proporción de recuperación

*) R₂O₃ : Suma de Al₂O₃ y Fe₂O₃

417103

Tabla 19

Composición de componentes principales en ácido fosfórico crudo

recupe:

	<u>Agua moderadamente caliente</u>
P ₂ O ₅	21,57
CaO	1,04
SO ₃	0,82
R ₂ O ₃ *)	0,79

Composición de componentes principales en ácido fosfórico crudo

diluid

	<u>Agua moderadamente caliente</u>
P ₂ O ₅	7,35
CaO	0,09
SO ₃	0,13
Proporción de recuperación	81,17%

*) R₂O₃ : Suma de Al₂O₃ y Fe₂O₃



710

recuperado altamente concentrado.

<u>Solución de ácidos mezclados</u>	<u>Solución de ácido sulfúrico</u>
32,74	27,57
1,25	1,32
2,47	2,90
0,83	0,85

diluido recuperado.

<u>Solución de ácidos mezclados</u>	<u>Solución de ácido sulfúrico</u>
7,38	6,44
0,60	0,57
0,85	0,71
95,06 %	95,45 %

41/103



5 A partir de los resultados arriba mostrados se comprenderá con facilidad que cuando se emplea una solución ácida en calidad de disolvente de extracción, en lugar de agua, se obtienen mejores resultados. Se observa especialmente que puede recuperarse ácido fosfórico con una alta concentración y en elevados rendimientos cuando el déficit de la cantidad de ácido utilizado en la reacción es repuesto en el momento de la extracción.

10 Se ha observado inesperadamente que incluso cuando se utiliza una solución de ácido sulfúrico en calidad de medio de extracción, las pequeñas masas del producto de reacción no se desintegran a lo largo de la operación de extracción sino que retienen de modo estable la forma original de las pequeñas masas.

15 Ejemplo 15.

Este Ejemplo ilustra un procedimiento para preparar ácido fosfórico concentrado.

20 Tal como se describe arriba, es posible obtener ácido fosfórico concentrado empleando un aparato de extracción de tambor rotatorio del tipo de contracorriente tal como el que se describe en el Ejemplo 1. En el presente Ejemplo se ilustra una forma de realización en la que se prepara una solución concentrada de ácido fosfórico empleando una columna de extracción tal como la que se describe en el Ejemplo 2. Las
25 pequeñas masas preparadas realizando el mezclado, la reacción

417103



y el tratamiento térmico en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, y que tienen la siguiente composición de los componentes principales:

	CaO	26,80% en peso
5	P ₂ O ₅	18,48% en peso
	SO ₃	33,01% en peso

son utilizadas como pequeñas masas de partida que han de ser extraídas.

10 Se emplea un sistema de extracción provisto con 4 columnas de extracción tal como se describen en el Ejemplo 2. En cada columna se cargan 500 g de las pequeñas masas. En primer término se cargan 250 ml de agua moderadamente caliente a 85°C como el medio de extracción en la primera columna y se deja que las pequeñas masas tratadas térmicamente reposen a 85-90°C durante aproximadamente 150 minutos en el estado sumergido en el medio de extracción. Por medio de esta operación, el componente de ácido fosfórico es eluído dentro del medio a partir de las pequeñas masas. Inmediatamente, en calidad de medio de extracción por desplazamiento se añade gota a gota agua moderadamente caliente a 85°C con un caudal de 100 ml por hora desde la parte superior de la columna. De este modo, se recuperan 250 ml de ácido fosfórico crudo altamente concentrado. Subsiguientemente, se continúa la extracción de la misma manera que 20 anteriormente empleando agua moderadamente caliente en ca-

417103



lidad de medio de extracción para obtener 250 ml de ácido fosfórico crudo diluido.

5 En las subsiguientes columnas, el lavado con agua moderadamente caliente se realiza de la misma manera que arriba se describe. En las subsiguientes columnas, la extracción en estado sumergido se lleva a cabo similarmente con utilización de ácido fosfórico crudo altamente concentrado que ha sido recuperado de la columna precedente, la extracción con desplazamiento se lleva a cabo similarmente con utilización 10 de ácido fosfórico diluido recuperado de la columna precedente, y el lavado se lleva a cabo similarmente empleando el líquido de lavado recuperado en la columna precedente.

15 Las composiciones de los componentes principales de ácido fosfórico crudo altamente concentrado y de ácido fosfórico crudo diluido que se recupera de cada columna son las mostradas en la Tabla 20.



417103

1417103

Tabla 20

Composición de componentes principales en ácido fosfórico crudo recuperado altamente concentrado.

	<u>Primera columna</u>	<u>Segunda columna</u>	<u>Tercera columna</u>	<u>Cuarta columna</u>
P ₂ O ₅ (% en peso)	24,03	37,20	44,68	47,06
CaO (% en peso)	0,61	0,79	0,91	1,20
SO ₃ (% en peso)	0,83	0,95	1,68	2,08

Composición de componentes principales en ácido fosfórico crudo diluido recuperado.

	<u>Primera columna</u>	<u>Segunda columna</u>	<u>Tercera columna</u>	<u>Cuarta columna</u>
P ₂ O ₅ (% en peso)	5,54	12,15	18,35	20,26
CaO (% en peso)	0,10	0,24	0,32	0,45
SO ₃ (% en peso)	0,13	0,31	0,41	0,66

417103

Tabla 20

Composición de componentes principales en ácido fosfórico crudo recupe:

	<u>Primera columna</u>
P ₂ O ₅ (% en peso)	24,03
CaO (% en peso)	0,61
SO ₃ (% en peso)	0,83

Composición de componentes principales en ácido fosfórico crudo diluido

	<u>Primera columna</u>
P ₂ O ₅ (% en peso)	5,54
CaO (% en peso)	0,10
SO ₃ (% en peso)	0,13



1417107

20

o crudo recuperado altamente concentrado.

<u>na</u>	<u>Segunda columna</u>	<u>Tercera columna</u>	<u>Cuarta columna</u>
	37,20	44,68	47,06
	0,79	0,91	1,20
	0,95	1,68	2,08

o crudo diluído recuperado.

<u>na</u>	<u>Segunda columna</u>	<u>Tercera columna</u>	<u>Cuarta columna</u>
	12,15	18,35	20,26
	0,24	0,32	0,45
	0,31	0,41	0,66

17103



De los resultados que arriba se muestran se comprenderá con facilidad que en el método de extracción de gránulos del tipo de etapas múltiples empleando una pluralidad de columnas de extracción puede obtenerse ácido fosfórico altamente concentrado, igual que en el método que utiliza un aparato de extracción de tambor rotatorio del tipo de contracorriente.

Ejemplo 16

Este Ejemplo ilustra una forma de realización en la cual se utiliza alcohol n-butílico deshidratado en calidad de disolvente de extracción para efectuar la extracción del componente de ácido fosfórico desde pequeñas masas tratadas térmicamente del producto de reacción de fosfato mineral y ácido sulfúrico.

Las pequeñas masas obtenidas realizando el mezclado, la reacción y el tratamiento térmico de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el tratamiento térmico se lleva a cabo a 150°C durante 1 hora o a 200°C durante 30 minutos, se utilizan como pequeñas masas de partida que han de ser extraídas.

El alcohol n-butílico deshidratado es escogido y utilizado en calidad de disolvente de extracción. El aparato extractor de Soxhlet es utilizado como aparato de extracción. El extractor está dispuesto de manera tal que la temperatura del alcohol n-butílico es mantenida a 80°C en la zona



617103

de extracción y la frecuencia de circulación del disolvente es de una vez por cada 5 minutos. La extracción se continúa durante 2 horas contando a partir del comienzo de la circulación del disolvente. Después de completarse la extracción, el alcohol n-butílico adherido al residuo es recuperado a presión reducida. El extracto con alcohol n-butílico que contiene ácido fosfórico es sometido en primer término a destilación a presión reducida para separar alcohol n-butílico desde el componente de ácido fosfórico. A continuación, el líquido resultante que contiene ácido fosfórico en una mayor cantidad que el alcohol n-butílico es sometido a destilación con vapor de agua a presión reducida con el fin de separar una solución de ácido fosfórico en una mezcla de alcohol n-butílico y agua al tiempo que se impide la esterificación de alcohol n-butílico. De este modo se recupera una solución de ácido fosfórico.

Los contenidos de P_2O_5 y CaO del residuo que queda después de la separación de alcohol n-butílico son determinados, y a partir de estos valores se calcula la proporción de descomposición basada en el P_2O_5 contenido en el fosfato mineral de partida. Los resultados son los que se muestran en la Tabla 21.

La composición de los componentes principales del ácido fosfórico recuperado está mostrada también en la Tabla 21.

41/103



Tabla 21

Composición de componentes principales en pequeñas masas residuales.

	Tratamiento a 160°C durante 60 minutos	Tratamiento a 200°C durante 30 minutos
CaO (% en peso)	33,12	32,08
P ₂ O ₅ (% en peso)	3,63	4,26
Proporción de descomposición (%)	84,0	80,78
Contenido de agua en pequeñas masas tratadas térmicamente.	7,8%	3,6%

Composición de componentes principales en ácido fosfórico recuperado.

	Tratamiento a 160°C durante 60 minutos	Tratamiento a 200°C durante 30 minutos
P ₂ O ₅ (% en peso)	49,8	35,46
CaO (% en peso)	0,03	0,02
P ₂ O ₃ # (% en peso)	0,32	0,25

#) P₂O₃ : suma de Al₂O₃ y Fe₂O₃

41/103

Tabla 21

Composición de componentes principales en pequeñas masas residuales

	<u>Tra</u> <u>60 i</u>
CaO (% en peso)	
P ₂ O ₅ (% en peso)	
Proporción de descomposición (%)	
Contenido de agua en pequeñas masas tratadas térmicamente.	

Composición de componentes principales en ácido fosfórico recuperado

	<u>Tra</u> <u>60 i</u>
P ₂ O ₅ (% en peso)	
CaO (% en peso)	
R ₂ O ₃ *) (% en peso)	

*) R₂O₃ : suma de Al₂O₃ y Fe₂O₃



Tabla 21

masas residuales.

	<u>Tratamiento a 160°C durante 60 minutos</u>	<u>Tratamiento a 200°C durante 30 minutos</u>
	33,12	32,08
	3,63	4,26
	84,0	80,78
	7,8%	3,6 %

fosfórico recuperado.

	<u>Tratamiento a 160°C durante 60 minutos</u>	<u>Tratamiento a 200°C durante 30 minutos</u>
	49,8	35,46
	0,03	0,02
	0,32	0,25

Fe_2O_3



1003

Pequeñas masas obtenidas realizando el tratamiento térmico a 160°C son extraídas con n-butanol con el fin de recuperar el componente de ácido fosfórico, y el residuo que queda después de haber separado el n-butanol es tratado de nuevo con ácido sulfúrico diluído y es lavado con agua.

5 Los contenidos de P_2O_5 y de CaO del residuo resultante son determinados, y se calcula la proporción de recuperación global basada en el P_2O_5 contenido en el fosfato mineral de partida.

10 Los resultados se muestran seguidamente:

Componentes

CaO 34,78% en peso

P_2O_5 0,4% en peso

Proporción de recuperación 98,3 %

15 A todo lo largo de los anteriores procesos de extracción y de nuevo tratamiento, las pequeñas masas no se desintegran sino que retienen la forma original de pequeñas masas.

20 A partir de los resultados que anteceden, se comprenderá con facilidad que el componente de ácido fosfórico puede ser recuperado incluso utilizando un disolvente orgánico, especialmente alcohol n-butílico, y que el componente de ácido fosfórico no recuperado por extracción con alcohol n-butílico puede ser recuperado por tratamiento con ácido

25 sulfúrico diluído o compuesto similar.

417103



Ejemplo 17.

5 Este Ejemplo ilustra un procedimiento para preparar ácido fosfórico en el que un compuesto de flúor es añadido en calidad de agente de evitación de la desintegración para preparar el producto de reacción de fosfato mineral y ácido sulfúrico.

El mismo fosfato mineral pulverizado producido en Florida que se empleó en el Ejemplo 1 es utilizado como fosfato mineral de partida en el presente Ejemplo.

10 Un compuesto de flúor indicado en la Tabla 22 que se da más abajo es añadido en calidad de agente de evitación de la desintegración al fosfato mineral de partida en una cantidad, calculada como flúor, de 0,15 equivalentes con respecto al componente de calcio (CaO) en el fosfato mineral, y se mezclan homogénea e íntimamente. Se escogen y utilizan en
15 calidad de agente de evitación de desintegración CaF_2 , CaSiF_6 , CaH_2F_4 , NaF , Na_2SiF_6 y K_2SiF_6 .

A la mezcla resultante se añade ácido sulfúrico al 98% en una cantidad de 0,9 ó 1,0 equivalentes con respecto
20 al componente de calcio en el fosfato mineral de partida. La reacción de la mezcla, el secado, el moldeo y el tratamiento térmico se realizan de la misma manera que en el Ejemplo 2 para obtener pequeñas masas del producto de reacción de fosfato mineral y ácido sulfúrico.

25 La proporción de desintegración estática y la pro-



5 porción de desintegración dinámica, el contenido del componente de flúor combinado en el producto de reacción en la forma de una sal y la proporción de descomposición basada en el P_2O_5 contenido en el fosfato mineral de partida, son determinados, para obtener los resultados que se muestran en la Tabla 22.

417103

149



Tabla 22

Agente de evitación de la desintegración	Cantidad añadida de ácido sulfúrico (equivalentes)	Proporción de desintegración estática (Ds)	Proporción de desintegración dinámica (Dd)	Cantidad fijada de H^+ (equivalen- tes).	Proporción de descomposición (%)
CaF_2	0,9	0	2	0,10	95,48
CaF_2	1,0	0	15	0,05	98,10
$CaSiF_6$	0,9	0	0	0,12	95,61
$CaSiF_6$	1,0	0	12	0,06	97,83
CaH_2F_4	0,9	0	0	0,10	96,00
CaH_2F_4	1,0	0	15	0,05	98,18
NaF	0,9	0	13	0,09	94,89
NaF	1,0	5	28	0,04	97,70
Na_2SiF_6	0,9	0	0	0,11	95,13
Na_2SiF_6	1,0	0	15	0,05	98,30
K_2SiF_6	0,9	0	0	0,12	93,35
K_2SiF_6	1,0	0	15	0,06	96,98

417 103

Tabla 22

Agente de evitación de la desintegración	Cantidad añadida de ácido sulfúrico (equivalentes)	Proporción de desintegración estática (Ds)	Propor desint dinámi
CaF_2	0,9	0	2
CaF_2	1,0	0	15
CaSiF_6	0,9	0	0
CaSiF_6	1,0	0	12
CaH_2F_4	0,9	0	0
CaH_2F_4	1,0	0	15
NaF	0,9	0	13
NaF	1,0	5	28
Na_2SiF_6	0,9	0	0
Na_2SiF_6	1,0	0	15
K_2SiF_6	0,9	0	0
K_2SiF_6	1,0	0	15

49.100



Tabla 22

<u>Proporción de desintegración estática (Ds)</u>	<u>Proporción de desintegración dinámica (Dd)</u>	<u>Cantidad fijada de F (equivalen tes).</u>	<u>Proporción de descomposición (%)</u>
0	2	0,10	95,48
0	15	0,05	98,10
0	0	0,12	95,61
0	12	0,06	97,83
0	0	0,10	96,00
0	15	0,05	98,18
0	13	0,09	94,89
5	28	0,04	97,70
0	0	0,11	95,13
0	15	0,05	98,30
0	0	0,12	93,35
0	15	0,06	96,98

417103



5 A partir de los resultados que anteceden se comprenderá con facilidad que en el caso en que se utilice la sal de compuesto de flúor en calidad de agente de evitación de la desintegración en una cantidad tal que el compuesto de flúor esté combinado en el producto de la reacción es una cantidad, calculada como F, de 0,05 - 0,20 equivalentes con respecto al componente de calcio y el producto de reacción; cuando la cantidad de ácido sulfúrico se aproxima a 1,0 equivalentes, la cantidad del componente de flúor combinado en el producto de reacción disminuye y las pequeñas masas resultantes tienden a desintegrarse con facilidad.

10

Ejemplo 18.

Este Ejemplo ilustra una forma de realización en la cual se somete a tratamiento de antemano fosfato mineral de manera que el componente de flúor contenido en el fosfato mineral puede ser utilizado en calidad de agente de evitación de la desintegración, y el fosfato mineral tratado previamente de este modo es hecho reaccionar con ácido sulfúrico.

15

20 Se escoge y utiliza en calidad de fosfato mineral de partida el mismo fosfato mineral pulverizado producido en Florida que se utilizó en el Ejemplo 1.

A) Se ilustra un procedimiento en el cual el fosfato mineral es pulverizado por el método en húmedo y se utiliza el componente de flúor en el fosfato mineral.

25



5 A 1 kg del fosfato mineral se añaden alrededor de 650 ml de agua. A saber, se añaden 40 partes en peso de agua a 60 partes en peso del fosfato mineral. La mezcla es triturada por el método en húmedo durante 5 horas en un molino de cuba de acuerdo con métodos conocidos. La generacion de un gas que contiene principalmente compuestos de flúor se observa en la suspensión resultante formada por el método en húmedo. Cuando esta suspensión es filtrada y el producto filtrado es analizado se confirma la elución de F y P_2O_5 . A la suspensión se añade ácido sulfúrico al 98% (H_2SO_4) en una cantidad de 0,9 equivalentes con respecto al componente de calcio (CaO) en el fosfato mineral. A saber, se añaden a la suspensión aproximadamente 740 g de H_2SO_4 al 98% y se mezclan. La reacción de la mezcla, el secado y moldeo, así como el tratamiento térmico se realizan de la misma manera que en el Ejemplo 2 para obtener pequeñas masas sólidas no desintegrables tratadas térmicamente.

20 B) Se ilustra un procedimiento en el cual el fosfato mineral es descompuesto parcialmente de antemano con un ácido y el componente de flúor contenido en el fosfato mineral es utilizado en calidad de agente de evitación de la desintegración.

25 A 1 kg del fosfato mineral se añaden alrededor de 650 ml de agua. A saber, se añaden 40 partes en peso de agua

417103



a 60 partes del fosfato mineral. A la suspensión resultante se añade ácido sulfúrico al 98% (H_2SO_4) o ácido fosfórico puro al 80% (H_3PO_4) en una cantidad de 0,15 o 0,40 equivalentes con respecto al componente de calcio (CaO) contenido en el fosfato mineral. A saber, se añaden a la suspensión de fosfato mineral alrededor de 125 ó 330 g de ácido sulfúrico al 98% o alrededor de 100 ó 265 g de ácido fosfórico puro al 80%. Se da lugar a que se produzca durante un momento una violenta generación de calor, y simultáneamente se observa la formación de un gas que contiene principalmente compuestos de flúor.

La mezcla resultante es mantenida a 75-90°C y se agita durante 30 minutos, para causar de este modo la reacción parcial del fosfato mineral. A la suspensión de fosfato mineral parcialmente reaccionado que resulta se añade ácido sulfúrico al 98% (H_2SO_4) o ácido fosfórico puro al 80% (H_3PO_4) en una cantidad de 0,75 ó 0,5 equivalentes con respecto al componente de calcio (CaO) contenido en el fosfato mineral (0,9 equivalentes como ácido total). Más específicamente, se añaden a la suspensión de fosfato mineral parcialmente reaccionado alrededor de 615 ó 410 g de ácido sulfúrico al 98% o alrededor de 493 ó 328 g de ácido fosfórico puro al 80%. La mezcla resultante es hecha reaccionar, secada, moldeada y tratada térmicamente de la misma manera que en el Ejemplo 2, para obtener de este modo pequeñas masas tratadas térmicamente

41103



del producto de reacción.

5 Se determinan la proporción de desintegración
estática y la proporción de desintegración dinámica de las
pequeñas masas tratadas térmicamente, para obtener los re-
sultados que se muestran en la Tabla 23.

10 De acuerdo con el procedimiento de extracción des-
crito en el Ejemplo 2, el componente de ácido fosfórico es
extraído y recuperado desde las pequeñas masas tratadas
térmicamente con el fin de determinar la proporción de re-
cuperación. Los resultados se muestran en la Tabla 23. Ade-
más, las pequeñas masas tratadas térmicamente son lavadas
de modo suficiente con agua, y se determinan los contenidos
de CaO y P_2O_5 en el residuo compuesto principalmente de ye-
so, a partir de lo cual se calcula la proporción de descom-
15 posición basado en el P_2O_5 contenido en el fosfato mineral
de partida. Los resultados se muestran en la Tabla 23.



1912

44103

Tabla 23

	A) Granulación en humedo	B-1) Caso en que se utilizan 0,15 equivalentes de ácido para la reacción parcial con fosfato mineral	B-2) Caso en que se utilizan 0,4 equivalentes para la reacción parcial con fosfato mineral
Proporción de desintegración estática (Ds)	0	0	0
Proporción de desintegración dinámica (Dd)	18	11	11
Proporción de recuperación de ácido fosfórico (%)	96,3	95,8	97,7
Composición de componentes principales en pequeñas masas tratadas térmicamente.			
CaO (% en peso)	26,30	25,55	24,75
P ₂ O ₅ (% en peso)	16,03	17,63	17,00
SO ₃ (% en peso)	31,99	31,52	30,58
F (% en peso)	5,80	6,22	5,45
Composición de componentes principales en residuo de lavado de pequeñas masas.			
CaO (% en peso)	34,88	35,04	33,30
P ₂ O ₅ (% en peso)	0,40	0,50	0,47
Proporción de descomposición (%)	98,35	97,95	97,96

41.103

Tabla 23A) Granulación en
húmedo

Proporción de desintegración estática (Ds)	0
Proporción de desintegración dinámica (Dd)	18
Proporción de recuperación de ácido fosfórico (%)	96,3

Composición de componentes principales en pequeñas masas tratadas a término

CaO (% en peso)	26,30
P ₂ O ₅ (% en peso)	18,03
SO ₃ (% en peso)	31,99
F (% en peso)	5,80

Composición de componentes principales en residuo de lavado de pequeña

CaO (% en peso)	34,88
P ₂ O ₅ (% en peso)	0,40
Proporción de descomposición (%)	98,35



n
 B-1) Caso en que se utilizan
 0,15 equivalentes de ácido
 para la reacción parcial con
 fosfato mineral

B-2) Caso en que se utilizan
 0,4 equivalentes para la reac-
 ción parcial con fosfato mine-
 ral

	0		0
	11		11
	95,8		97,7
tratadas térmicamente.			
	25,55		24,75
	17,63		17,00
	31,52		30,58
	6,22		5,45
de pequeñas masas.			
	35,04		33,30
	0,50		0,47
	97,95		97,96

417103



5 A partir de los resultados que anteceden se comprenderá con facilidad que cuando el fosfato mineral de partida es tratado previamente y, por lo tanto, el componente de flúor contenido en el fosfato mineral es utilizado como agente de evitación de la desintegración, las pequeñas masas del producto de reacción de fosfato mineral y ácido sulfúrico obtenidas a partir de dicho fosfato mineral tratado previamente haciéndolo reaccionar con ácido sulfúrico y realizando el tratamiento térmico, no se desintegran a lo largo de la operación de extracción, y se puede preparar con elevado rendimiento ácido fosfórico a partir de las pequeñas masas.

10

15 En el caso en que fosfato mineral, que contiene el componente de flúor con la estructura de apatito, sea hecho reaccionar con ácido sulfúrico, el componente de flúor incluido en la estructura de apatito no es eficaz de ninguna manera como agente de evitación de la desintegración. Si, igual que en el presente Ejemplo, la estructura de apatito es destruída y el componente de flúor es liberado de la estructura de apatito, el componente de flúor liberado de este modo puede ser utilizado en calidad de agente de evitación de la desintegración.

20

Ejemplo 19.

25 Este Ejemplo ilustra, haciendo referencia al organigrama o esquema de flujo (figura 2), una forma de realiza-

4103



ción a una escala de instalación experimental en que se utiliza un compuesto de flúor en calidad de agente de evitación de la desintegración, se preparan pequeñas masas de producto de reacción de fosfato mineral y ácido sulfúrico en las condiciones de este invento, y el ácido fosfórico es recuperado desde dichas pequeñas masas, y en que se someten a tratamiento aproximadamente 5 toneladas por día de fosfato mineral.

El significado de las leyendas de los dibujos de dicha figura 2 es el siguiente:

- A.- Depósito de ácido sulfúrico.
- B.- Bomba dosificadora.
- C.- Fosfato mineral.
- D.- Compuesto de flúor.
- E.- Mezclador.
- F.- Bomba dosificadora.
- G.- Mezclador.
- H.- Aparato de calentamiento.
- I.- Granulador.
- J.- Aparato de tratamiento térmico.
- K.- Aparato de extracción.
- L.- Acido fosfórico crudo.
- M.- Yeso residual.
- N.- Aparato para la recuperación de compuesto de flúor.

41703



5 En el esquema de flujo de la figura 2, aproximadamente 200 kg por hora de fosfato mineral producido en Florida, que ha sido pulverizado a un tamaño susceptible de pasar a través de un tamiz de malla 200, y aproximadamente 160 litros por hora de una solución de ácidos mezclados a base de ácido fluorhídrico y ácido hexafluorosilícico (que tiene una concentración de 119 g por litro calculado como flúor) se mezclan en un mezclador (depósito mezclador). La suspensión resultante es alimentada a un mezclador (un depósito para mezclar ácido sulfúrico y suspensión de fosfato mineral) por medio de una bomba dosificadora. Al mismo tiempo, 150 kg por hora de ácido sulfúrico al 98% son alimentados al mezclador por medio de una bomba dosificadora. Este mezclador comprende, por ejemplo, un árbol de agitación vertical provisto con una pluralidad de paletas de agitación que se extienden en dirección horizontal, y una salida de descarga dispuesta en el extremo inferior. En este mezclador, la suspensión de fosfato mineral y el ácido sulfúrico son mezclados íntimamente durante 1 a 5 minutos, y la mezcla es descargada hacia un orificio de introducción de un aparato de calentamiento. Este aparato de calentamiento comprende, por ejemplo, dos árboles de tornillo sin fin rotatorios, y el orificio de introducción es dispuesto en la porción superior de un extremo del aparato de calentamiento y un orificio de descarga es dispuesto en la porción infe-

10

15

20

25

47103



rior del otro extremo. Los pasos de los tornillos sin fin son preferiblemente mayores en el lado de introducción que en las otras partes. La mezcla de la suspensión de fosfato mineral y ácido sulfúrico descargada del mezclador es introducida en este aparato de calentamiento, en donde la mezcla es calentada uniformemente y mezclada. Para lograr dicho calentamiento y dicho mezclado, una envolvente de calentamiento provista con una entrada para vapor de agua recalentado y una salida para agua condensada es montada fuera del aparato de calentamiento, y se proyecta aire caliente alimentado a partir de un horno de combustión a través de un conducto dentro del aparato de calentamiento a partir de un orificio de inyección previsto en la pared exterior del aparato de calentamiento y un orificio de inyección previsto sobre el tornillo sin fin. En este aparato de calentamiento el fosfato mineral y el ácido sulfúrico son calentados y mezclados a 65-75°C durante 20-30 minutos. Un granulador es dispuesto en el lado de descarga del aparato de calentamiento, y por medio de este granulador la mezcla de fosfato mineral y ácido sulfúrico es moldeada a la forma de una cinta que tiene un espesor de 0,4 - 1,0 cm y una longitud de 0,5 - 2,0 cm. Un aparato de tratamiento térmico está dispuesto por debajo del aparato de calentamiento. Por ejemplo, este aparato de tratamiento térmico comprende un secador del tipo de transportador de red provisto con un transportador

417 102



de red continua que se extiende en la dirección horizontal y un dispositivo rotatorio de tratamiento térmico situado por debajo del secador.

5 Cintas de la mezcla de fosfato mineral y ácido sulfúrico son calentadas a 150-180°C durante alrededor de 30 minutos en este secador del tipo de transportador de red, y luego son calentadas a 150-180°C durante 0,5-1,0 horas en el dispositivo rotatorio de tratamiento térmico.

10 Un aparato de extracción está dispuesto por debajo del aparato de tratamiento térmico con el fin de extraer el componente de ácido fosfórico desde el producto de reacción de fosfato mineral y ácido sulfúrico. Por ejemplo, en calidat de tal aparato de extracción se emplea un aparato de extracción de tambor rotatorio del tipo de contracorriente
15 instalado dentro de un pasaje de tabique en espiral. Este aparato de extracción está inclinado hacia arriba a partir del lado del tambor en que se alimenta producto de reacción de fosfato mineral y ácido sulfúrico, en la dirección de avance del producto de reacción, y se dispone una entrada
20 para agua moderadamente caliente en el otro lado del tambor. Las pequeñas masas del producto de reacción de fosfato mineral y ácido sulfúrico descargadas del aparato de tratamiento térmico son alimentadas dentro del aparato de extracción desde el lado inferior del aparato de extracción, y se
25 alimentan dentro del aparato de extracción desde la entrada

47103



para agua moderadamente caliente aproximadamente 200 kg por hora de agua moderadamente caliente mantenida a aproximadamente 90°C. La extracción se lleva a cabo a 75-95°C durante 1-1,5 horas en este aparato de extracción.

5 De este modo, se recuperan en un depósito para ácido fosfórico crudo aproximadamente 140 litros/hora de ácido fosfórico crudo que tiene una concentración de aproximadamente 42% calculado como P_2O_5 . El residuo que queda después de la extracción de ácido fosfórico es descargado dentro de un aparato de recuperación de residuo. No se observa ninguna desintegración sustancial en las pequeñas masas residuales.

10 Unas tuberías están acopladas al mezclador, al aparato de calentamiento y al aparato de tratamiento térmico para recoger un compuesto de flúor gaseoso formado en estos aparatos por la reacción entre el fosfato mineral y el ácido sulfúrico e introducirlo en un aparato de recuperación de compuesto de flúor, que comprende un árbol que se extiende en la dirección horizontal y una pluralidad de discos montados sobre el árbol a ciertos intervalos. Se carga agua dentro de este aparato de recuperación al tiempo que se deja un espacio en la porción superior del aparato. Haciendo girar los discos, el compuesto de flúor gaseoso introducido a través de los antedichos tubos es puesto en contacto de modo uniforme e íntimo con chorros rociados de agua.

417 103



5 De este modo, el compuesto de flúor gaseoso formado por la
reacción entre el fosfato mineral y el ácido sulfúrico es
recuperado con una proporción de recuperación superior a
90%, y una parte del compuesto de flúor recuperado de este
modo es recirculada al mezclador arriba mencionado para efec-
tuar el mezclado del compuesto de fosfato con el fosfato mi-
neral de partida.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada
en Japón, el 25 de Noviembre de 1972, bajo el Nº 118341/72,
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Esta-
tuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España, por VEINTE años, son los que se
recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Un procedimiento para la preparación de áci-
do fosfórico, que comprende formar una mezcla de fosfato
mineral, ácido sulfúrico y agua en condiciones tales que
se forma yeso dihidratado y la cantidad de ácido sulfúri-
co no excede de la cantidad equivalente a la cantidad de
25

11.9.73

- 114 -



417103



calcio contenido en el fosfato mineral, secar la mezcla para obtener un producto de reacción sólido, y extraer ácido fosfórico desde el producto de reacción sólido.

5 2a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a, en que las condiciones de mezclado son tales que

$$t \leq -0,111P + 0,00334P^2 - 0,000593P^3 + 107,2$$

10 en que t es la temperatura en grados centígrados de la mezcla y P es la proporción ponderal de P_2O_5 en la mezcla, expresada como partes de P_2O_5 por cada parte de la mezcla.

3a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2a, en que t es desde 30° hasta 105°C y P es desde 0,2 a 0,45.

15 4a.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2a o 3a, en que la proporción ponderal de fosfato mineral en la mezcla es desde 0,45 a 0,70, expresada como partes de fosfato mineral por cada parte de la mezcla.

20 5a.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el producto de reacción sólido es secado a una temperatura que no excede de 200°C en condiciones tales que el yeso dihidratado existente en el producto de reacción es convertido en yeso anhidro o en una mezcla de yeso anhidro y yeso hemihidratado.

25 6a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5a, en que el producto de reacción es secado a 100°

11.9.73

- 115 -



hasta 200°C durante 15 a 180 minutos.

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el producto de reacción sólido es secado y luego triturado a la forma de masas que tienen un tamaño de partículas de 0,1 a 50 mm.

5

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en que el producto de reacción es moldeado a la forma de gránulos y luego es secado para proporcionar un producto de reacción granular sólido que tiene un tamaño de partículas de 0,1 a 50 mm.

10

9ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en que el producto de reacción sólido es convertido en un producto de reacción granular sólido que tiene un tamaño de partículas de 0,1 a 50 mm al tiempo que se seca el producto de reacción.

15

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que se extrae ácido fosfórico desde el producto de reacción sólido a una temperatura de desde 5° a 100°C.

20

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que se extrae ácido fosfórico con un medio de extracción acuoso.

12ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que se extrae ácido fosfórico con un alcohol que tiene menos de 6 átomos

25

11.9.73





417103

de carbono.

5

13ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que se incorpora en la mezcla de fosfato mineral y ácido sulfúrico un agente de evitación de la desintegración.

14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13ª, en que el agente de evitación de la desintegración es ácido fluorhídrico, ácido hexafluorosilícico o una sal de éstos.

10

15ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14ª, en que el agente de evitación de la desintegración es utilizado en una cantidad tal que es retenido sobre el producto de reacción sólido en una cantidad, calculada como flúor (F), de desde 3 a 10% en peso.

15

16ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 14ª o 15ª, en que el agente de evitación de la desintegración es una sal de metal alcalino o de metal alcalino-térreo de ácido fluorhídrico o ácido hexafluorosilícico.

20

17ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 14ª o 15ª, en que el agente de evitación de la desintegración es ácido fluorhídrico o ácido hexafluorosilícico, y es utilizado en una cantidad tal que se satisfagan las siguientes condiciones: $[F] = 0,03$ a $0,3$; $[H_2SO_4] = 0,7$ a $0,97$, y $[F] + [H_2SO_4] = 0,73$ a 1 ; en que $[F]$ es el número de equivalentes, por equivalente de calcio en el fos-

25

11.9.73

- 117 -



417103

5 fato mineral, de ácido fluorhídrico o ácido hexafluorosilícico retenido por el producto de reacción en la forma de una sal, y $\left[\text{H}_2\text{SO}_4 \right]$ es el número de equivalentes de ácido sulfúrico por equivalentes de calcio en el fosfato mineral.

10 18ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14ª a 17ª, en que se mezclan fosfato mineral pulverizado y el agente de evitación de la desintegración en presencia de agua y se añade subsiguientemente ácido sulfúrico.

19ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13ª, en que el agente de evitación de la desintegración es una sal de metal alcalino.

15 20ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13ª, en que el agente de evitación de la desintegración es sílice amorfa.

21ª.- Un procedimiento para la preparación de ácido fosfórico.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.





417103

Esta Memoria consta de ciento diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 de Septiembre de 1973

P.A.

Arce

11.9.73

IAG/.

- 119 -

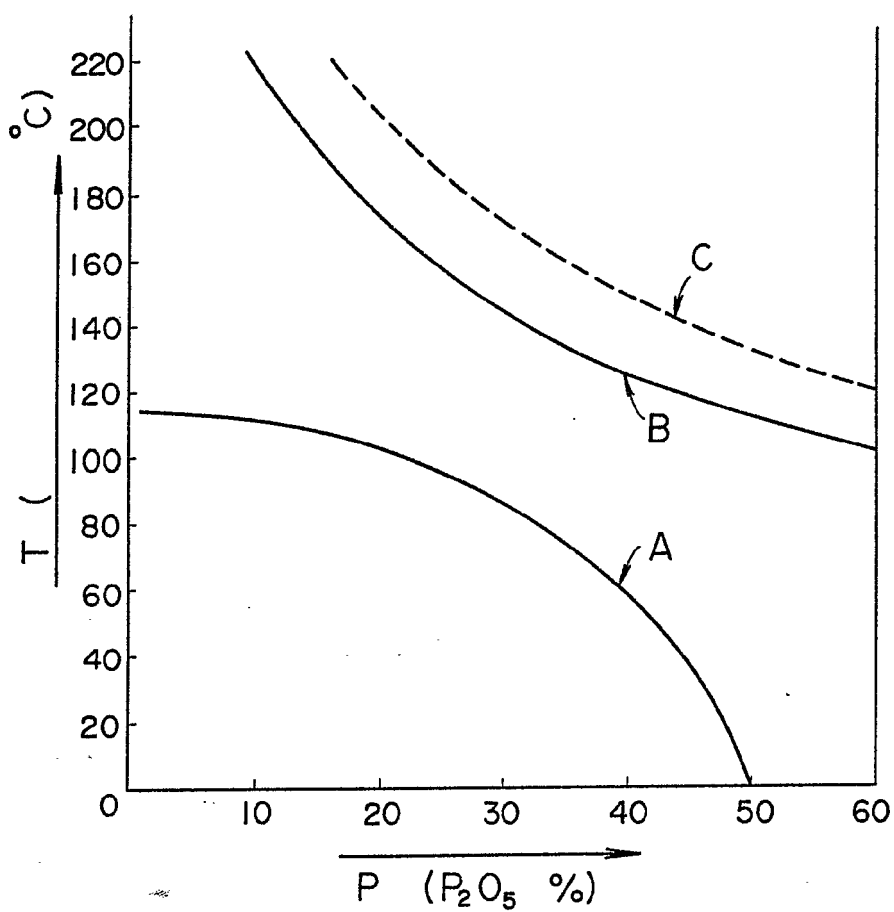


P 55017



417 103

Fig. 1

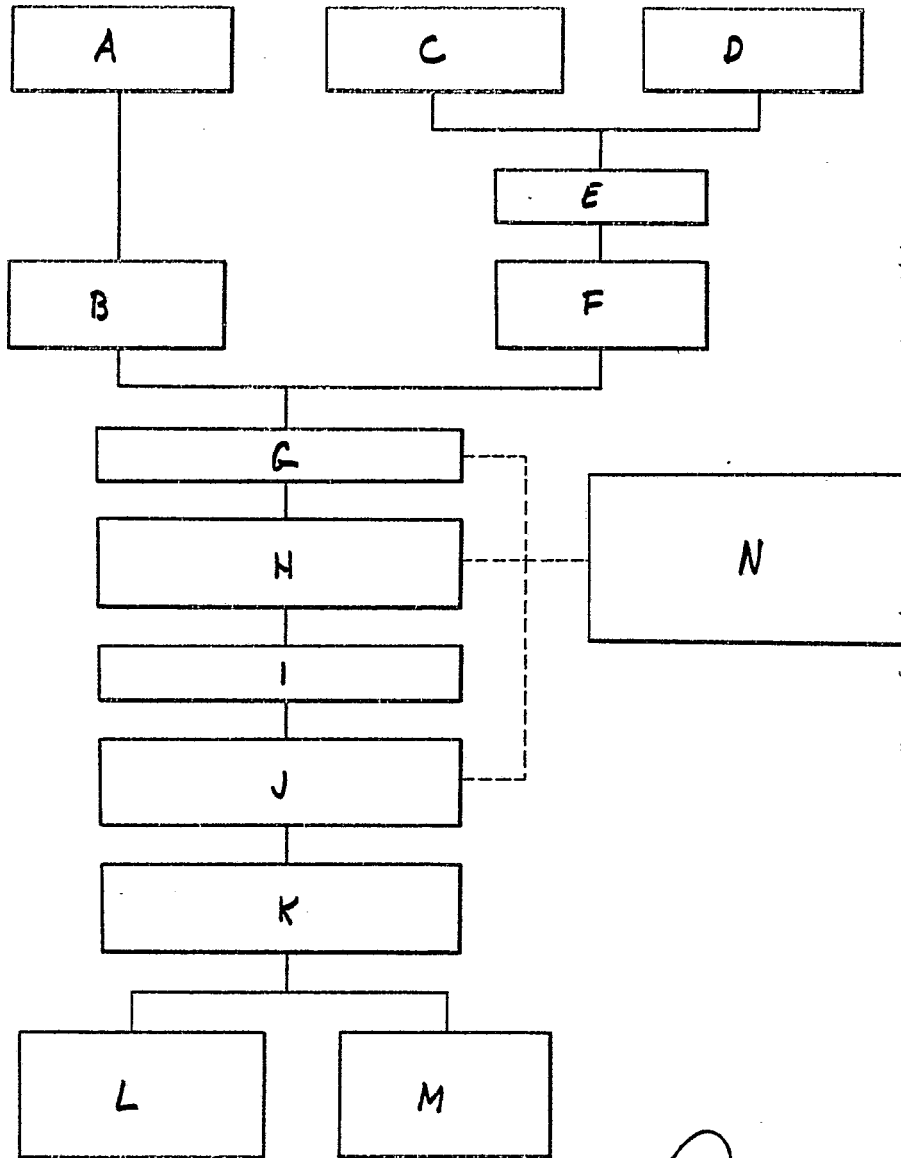


Alberto de Elzaburu
For Fuder

417103



Fig. 2



Albert G. ...
Per Note