

417788



201B // A23J

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ORTO Y POLIFOS-  
FATOS SODO-POTASICOS Y CALVICOS DE GRADO ALIMENTACION HUMA-  
NA", a favor de la firma española, S.A. CROS, domiciliada  
en Barcelona, Pº, de Gracia, 56.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los materiales, fosfatados utilizados en el campo  
de la alimentación humana, requieren como condición imprescin-  
dible no contener ciertas impurezas, tales como F, As y meta-  
les pesados (determinado como Pb, según los métodos de la far-  
macopea Británica y U.S.A.), por encima de límites máximos  
5. que, si bien no estén claramente definidos, alcanzan práctica-  
mente a los de los productos clasificados como R.A.

La preparación a escala industrial de los citados  
materiales, con una economía satisfactoria, exige la utili-  
10. zación de materias primas de calidad técnica, las cuales han



- de ser sometidas a tratamientos depurativos suficientemente exhaustivos, bien previamente o durante el periodo preparativo. Tal es el caso en la utilización, como materias fosfáticas de partida, de fosforita o ácido fosfórico vía húmeda, que aportan al proceso dosis elevadas de F, As y metales pesados entre otros, que precisan ser eliminados.
- 5.

- En una forma de tratamiento inicial de dichas materias primas, descrita en nuestras patentes/<sup>en</sup> trámite nos. 404.771 y 405.110, resultan soluciones formadas por ácido fosfórico libre y fosfato monosódico o monopotásico, cuya composición oscila entre los siguientes valores:
- 10.

$P_2O_5$  total : 16-24% y  $P_2O_5$  libre (como  $PO_4H_3$ ) : 8-14%, con impurezas del siguiente orden:

- $SO_4^{=}$  : 1-2.5% ; F: 1% ; As : 10 ppm; met. pesados (Pb): más de 100 ppm acompañadas de Fe, Al,  $SiO_2$ , carbón, materia orgánica, Cr, V, etc.
- 15.

- Esencialmente el proceso comprende, en una primera etapa, la eliminación de las impurezas, que son precipitadas en forma de  $F_6Si^{=}$ ,  $S^{=}$ , fosfatos y complejos fluofosfatados; precipitación que se verifica en dos fases, con separación intermedia y final de los lodos formados. Esta etapa se realiza incorporando a la masa líquida los reactivos depuradores mientras se eleva el pH de la misma escalonadamente y de manera controlada, por reacción con un agente alcalino, preferentemente en forma de carbonato.
- 20.
- 25.

La etapa antedicha conduce a la obtención de unas aguas madres purificadas constituidas por fosfatos sodo-potásicos en que la relación molar de fosfato di-a monoalcalino es de 1 a 3.

417788

- 3 -



5. Estas aguas madres son el punto de partida para la obtención, en sucesivas etapas, de ortofosfatos y pirofosfatos sodo-potásicos, o bien de fosfato bicálcico conjuntamente con la separación de soluciones en que las relaciones molares ortofosfato di-/ monoalcalinas se mueven entre valores de 2 a 0'5, así mismo transformables en orto y pirofosfatos sodo-potásicos sólidos, todos ellos de alta pureza.

10. Estas últimas etapas del procedimiento presentan la extraordinaria ventaja de poder balancear la producción simultánea de fosfato bicálcico, ortofosfatos y pirofosfatos alcalinos, en una planta integral montada según el proceso de la invención, decantándola hacia el producto o productos cuya demanda comercial se presente más interesante en el mercado.

15. En una modalidad preferente de la invención se parte de aguas fosfórico-monopotásicas y en su etapa de purificación se someten a tratamiento con carbonato sódico como agente neutralizante de la acidez hasta la consecución de la relación molar 1/3 en ortofosfato di-/ monoalcalino antedicha.

20. En su realización el proceso integral comprende:

1.- Precipitación exhaustiva de impurezas: En una primera fase, la solución madre fosfórico-monopotásica, se somete a la acción de iones  $S^{=}$ , en caliente, y opcionalmente a temperatura ambiente, con vigorosa agitación. Según una forma preferida se trata la masa líquida con 0'5 a 2% de su peso en solución al 20% de  $SNa_2$ .

25. Los lodos se filtran, favorablemente incorporando a la masa un material poroso, preferentemente constituido por carbón activo en proporción no superior al 1 por mil sobre el peso de aguas en tratamiento. Las aguas fosfórico monopo-



tásicas filtradas reducen el contenido de As hasta 0-3 ppm, normalmente a menos de 0'01 ppm, el F desciende a 0'1% y el contenido en metales pesados (Pb) hasta 6-10 ppm.

- La segunda fase de purificación en esta etapa se realiza en caliente y en dos escalones de precipitación, sin solución de continuidad. El primer escalón comprende la eliminación de  $\text{SO}_4^-$  en forma de  $\text{SO}_4\text{Ba}$ , elevado el pH seguidamente hasta 3'5/3'7 por reacción con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ . De este modo el  $\text{P}_2\text{O}_5$  libre pasa a ortofosfato monosódico. El segundo escalón comprende la eliminación de  $\text{R}_2\text{O}_3$ , Cr, V, etc., por la adición de agentes reductores y precipitantes auxiliares ( $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{S}^-$ , etc.), mientras se eleva el pH, así mismo con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , hasta 5'6/5'7, transformando el  $\text{P}_2\text{O}_5$  total de la masa reaccionante a ortofosfatos con relación molar di-a monoalcalino 1 a 3. Los lodos se filtran y se lavan reciclando las aguas de lavado a la operación preparativa de las aguas madres impuras.

- La solución filtrada presenta la siguiente composición media:  $\text{P}_2\text{O}_5$  total: 17-22%;  $\text{P}_2\text{O}_5$  monoalcalino: 13-17%  $\text{K}_2\text{O}$ : 5-6%;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 4-6%;  $\text{SO}_4$ : 0-0'2%; F: menos de 0'1%; met. pes.: 0-5 ppm; As: menos de 0,1 ppm; Ca,  $\text{R}_2\text{O}_3$ , Cr y V: inapreciables.

- 2.- Obtención de fosfato bicálcico grado alimenticio: La solución purificada de la etapa anterior se trata con lechada de cal, seleccionada esta última entre los productos de calidad técnica con no menos de 93% de riqueza en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La operación se realiza a temperatura ambiente y con vigorosa agitación.

La composición de la solución madre, con la relación molar 1 a 3 en ortofosfato di- monoalcalino, permite lle

417788



var esta operación con amplia versatilidad en cuanto al porcentaje de  $P_2O_5$  precipitado en forma de fosfato bicálcico, correlacionado con la relación molar fosfato di- monoalcalino que se prefiere alcanzar en las aguas madres filtradas.

5. Así, variando la dosis de  $Ca(OH)_2$  incorporada a la solución FD/FM : 1/3, se alcanzan los valores siguientes:  $P_2O_5$  convertido en FDCa comprendido entre 10 y 50%; para cuyos porcentajes de conversión corresponden respectivamente 80 a 40% de  $P_2O_5$  en las aguas filtradas, que contienen relaciones molares FD/FM oscilantes entre 0,5 y 2, así mismo respectivamente.

15. Las aguas de lavado del fosfato bicálcico precipitado y filtrado comportan un 10% del  $P_2O_5$  entrado en la etapa que se reciclan o se suman a las aguas madres filtradas con las que presentan una composición similar.

El fosfato bicálcico seco al estado de dihidrato, arroja el siguiente análisis medio:

20.  $P_2O_5$  total: 41,0%;  $P_2O_5$  sol.citrato: 40%; Ca: 23,1%;  $K_2O$ : <1%;  $Na_2O$ : <1%; F: 0'05-0'1%; As: 0-0'1 ppm; met. pesados (Pb): 3-8 ppm;  $SO_4$ : menos de 0'1%.

25. 3.- Obtención de ortofosfatos sodo-potásicos grado alimenticio: En esta etapa del proceso se someten a concentración y cristalización, u opcionalmente a evaporación total a sequedad, las aguas filtradas en la etapa anterior, y también, si se desea las aguas purificadas en la primera etapa, obteniéndose una serie de ortofosfatos sodo-potásicos puros en los que participa la sal mono y/o dialcalina en una relación variable y controlable a voluntad, dependiente de la saturación alcanzada en la evaporación según su escala de

417788

.. 6 -



solubilidad y de la relación molar en sales mono-dialcalinas de las aguas entradas en esta etapa.

Así, partiendo de soluciones con relaciones molares di-monoalcalinas comprendidas entre 1/3 y 2, y con una evaporación media entre el 60 y el 70% de su peso, resultan las conversiones y composiciones cristalinas siguientes:

5.

% de  $P_2O_5$  inicial recuperado en los cristales: del 20 al 70, del cual, en forma mono se encuentran presentes en los mismos porcentajes variables entre 4 y 99%, con relaciones molares

10.

K/Na oscilantes entre 0,2 y 24; en tanto que las aguas residuales de la cristalización presentan valores comprendidos entre 8 y 19% de  $P_2O_5$  en forma mono, lógicamente con una gama de cifras y relaciones intermedias entre las citadas en cada caso.

15.

Las aguas residuales que presentan el contenido en  $P_2O_5$  monoalcalino relacionado respecto a un porcentaje en  $P_2O_5$  total comprendido entre 25 y 35% y proporciones variables entre 12 y 3% en  $K_2O$  y 8-14% en Na, son reciclables en un tipo de concentrador-cristalizador convencional o, si se

20.

desea, son conducidas a la etapa de polimerización subsiguiente.

Los ortofosfatos sodo-potásicos resultantes en esta etapa, separados y secos, presentan las siguientes composiciones límites:

25.

$P_2O_5$  total : 33-52% ;  $P_2O_5$  monoalcalino: 1-51%;  $K_2O$ : 1-32%; Na: 18-2%; As: menos de 0,1 ppm; met. pesados (Pb): menos de 10 ppm; F: indicios, y sus características son favorables para ser utilizadas como agentes tamponantes en la industria de la alimentación, pH en solución acuosa al 1% variable en-

417788



tre 5 y 8'5.

4.- Obtención de polifosfatos sodo-potásicos grado alimenticio: Esta etapa del proceso comprende el tratamiento térmico polimerizante de cualquiera de las composiciones sodo-  
5. -potásicas procedentes de las tres etapas anteriores, bien en solución con evaporación y secado previo, bien en forma sólida según resultan de la etapa anterior.

En intervalos comprendidos entre 400° y 800°C, durante tiempos de permanencia de 5 minutos, a partir de la  
10. formación de sales sólidas secas, se obtienen composiciones variables entre los siguientes límites:

$P_2O_5$  total: 50-59%;  $K_2O$ : 15-25% y Na: 16-20%  
totalmente polimerizados y cuya constitución molecular presen  
ta una marcada pendiente descendente en la forma piro-y as-  
15. cendente en la forma hexameta-, desde los 400° a los 800°C, con formas de transición intermedias de tripolifosfato, tri- y tetrametafosfatos.

Estos productos, 98 a 100% solubles en agua, presen  
tan un pH en disolución oscilante entre 5'8 y 9, dependiente  
20. de la relación molar fosfato di-/mono- del material entrado en la etapa y de la temperatura y tiempo de residencia en el tratamiento térmico, correspondiendo los pH inferiores a relaciones de entrada FD/FM bajos y fundamentalmente constituídos por pirofosfatos, y viceversa, los pH superiores a relaciones de entrada FD/FM altas y predominantemente constituídos  
25. por hexametafosfatos.

En el mismo sentido se encuentra dirigida la capaci  
dad secuestrante de los productos finales, expresada en % de  $CO_3Ca$ , oscilando entre 7-9% para los piro- y 23-25% para los

417788

- 8 -



hexametrafosfatos.

Las proporciones relativas K/Na no constituyen en esta etapa un factor determinante y el contenido en impurezas: 0-0'2 ppm As: menos de 15 ppm en met. pesados y ausencia total de F, manifiesta su calidad tipo grado alimenticio de estos polifosfatos.

- 5.- El proceso puede quedar totalmente completado, en una planta integral para la fabricación de estos productos calidad alimenticia, con la preparación de ácido fosfórico puro y fosfato monocálcico, a partir del fosfato bicálcico obtenido según se ha descrito en la etapa 2.

Con objeto de facilitar la explicación, se acompañan los siguientes ejemplos, dados con carácter ilustrativo y no limitativo de la invención:

15. Ejemplo 1º:

Preparación de aguas fosfato sodo-potásicas purificadas.

4 kg. de aguas fosfórico-monopotásicas de composición:

20.  $P_2O_5$  total: 23'76%;  $P_2O_5$  libre: 13'45%;  $K_2O$ : 7'74%;  $SO_4^{--}$ : 1'44%; Ca: 0'19%; As: 8'4 ppm y F: 0'1%,

se calientan a 75°C y se someten a tratamiento, durante 30 segundos, con vigorosa agitación, con un 2% de solución al 20% de  $SNa_2$  y 1 por mil de carbón activo. Se filtean los lodos.

25. Las aguas filtradas presentan menos de 0'01 ppm de As, 6 ppm de metales pesados y 0'05% de F.

Se calientan a 90°C y, con agitación y cuidando de reponer el agua perdida por evaporación, se tratan sucesivamente con una lechada de  $CO_3Ba$  en la proporción estequiométrica

417788



ca para precipitar  $\text{SO}_4^{=}$  y  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  hasta pH 3'5 (conversión del  $\text{P}_2\text{O}_5$  libre a ortofosfato monosódico). Se sigue con la adición de un pequeño porcentaje de  $\text{Fe}^{+++}$ , completando después el tratamiento con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  sólido hasta alcanzar pH 5'7, finalizando con la incorporación suplementaria de 1 por mil de solución de  $\text{SNa}_2$  al 20% y 1 por mil de carbón activo.

Los lodos, una vez centrifugados, se lavan con un equivalente en su peso de agua, resultando:

- 0'750 kg. de lodos lavados con 12'75%  $\text{P}_2\text{O}_5$  total
- 10. 0'810 kg. de aguas de lavado con 10'7%  $\text{P}_2\text{O}_5$  total
  - 9%  $\text{P}_2\text{O}_5$  mono
  - 3'1%  $\text{K}_2\text{O}$
  - 2'9% Na

que se reciclan a la siguiente operación.

15. Las aguas madres purificadas con un total de 3'500 kg. presentan la siguiente composición:  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  total: 21'7%;  $\text{P}_2\text{O}_5$  mono: 16'4%; Rel. molar FD/FM = 1/3;  
 $\text{K}_2\text{O}$ : 5'9%; Na: 5'4%;  $\text{SO}_4^{=}$  indicios; Ca: indicios; As: menos de 0'01 ppm; met. pesados: (Pb): 5 ppm; F: inapreciable.

20. La recuperación del  $\text{P}_2\text{O}_5$ , en este caso del 90% respecto al inicial puede considerarse como cifra mínima que se encuentra en función de la capacidad de agotamiento del filtro o centrífuga utilizado en la operación.

Ejemplo 22:

25. Preparación de fosfato bicálcico.  
 Las aguas purificadas del ejemplo anterior se tratan, a temperatura ambiente y con buena agitación, con 220 gr. de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  técnico, 95% riqueza, en forma de lechada acuosa al 25%. Al cabo de 1 hora se filtra el ppdo. que se



lava con un peso equivalente de agua y se seca a 75°C en corriente de aire.

Así se obtienen:

872 gr. de  $\text{PO}_4\text{HCa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , de composición:

5.	$\text{P}_2\text{O}_5$ total:	40'0%	$\text{SO}_4^{=}$ :	0'15%
	Ca	: 23'1%	As :	menos de 0'1 ppm.
	$\text{K}_2\text{O}$	: <1 %	met. pes.	5 ppm.
	Na	: <1 %	F :	0'05 %

1600 gr. de aguas de lavado, de composición:

10.	$\text{P}_2\text{O}_5$ total :	5'1%	As:	0'05 ppm
	$\text{P}_2\text{O}_5$ mono :	1'7%		
	$\text{K}_2\text{O}$	: 1'3%	F :	no se aprecia
	Na	: 1'2%		

y 2470 gr. de aguas madres, de composición:

15.	$\text{P}_2\text{O}_5$ total :	12'0%	Relac. molar FD/FM =	2
	$\text{P}_2\text{O}_5$ mono :	3'9%		
	$\text{K}_2\text{O}$	: 6'1%	As :	0'05 ppm
	Na	: 5'7%	F :	no se aprecia
			$\text{SO}_4^{=}$ y Ca:	trazas

20. Las aguas de lavado se pueden reciclar para el lavado de fosfato bicálcico en operaciones sucesivas hasta alcanzar aproximadamente la concentración de las aguas madres, en cuyo punto se unen a éstas, o bien se adicionan a las aguas madres desde el primer momento.

25. Según el ejemplo descrito el 46% del  $\text{P}_2\text{O}_5$  entrado pasa a fosfato bicalcico, 11% es arrastrado en las aguas de lavado y el resto permanece en las aguas madres.

Ejemplo 3º:

Obtención de ortofosfato sodo-potásico.

417788

- 11 -



- 1.370 gr. de las aguas madres resultantes en el ejemplo 2º se evaporan en un concentrador a vacío hasta eliminar el 70% de su peso, dejando enfriar la suspensión residual hasta su cristalización total y separando por centrifugación los cristales obtenidos, que se secan en estufa hasta el grado de hidratación deseado.
- 5.

- De este modo el 27% del  $P_2O_5$  total entrado a la operación queda en forma de cristales, fundamentalmente constituidos por un 95% de ortofosfato disódico hidratado, de la siguiente composición:
- 10.

$P_2O_5$ total	: 33'25%	As	: menos de 0'1 ppm
$P_2O_5$ mono	: 1'7%	met. pes.	: 2 ppm
$K_2O$	: 1'0%	pH al 1%	: 8'1
Na	: 17'7%		

15. mientras las aguas madres de cristalización, que comportan el resto del  $P_2O_5$ , arrojan el siguiente análisis medio:

$P_2O_5$ total	: 26%	As	: menos de 0'1 ppm
$P_2O_5$ mono	: 12%	met. pes.	: 5 ppm
$K_2O$	: 11%		
Na	: 9%		

20.

Una evaporación más exhaustiva favorece la cristalización simultánea de ortofosfato monopotásico, variando la composición de las aguas madres de cristalización, pudiéndose decantar por tanto la operación en este sentido.

25.

Tanto en el ejemplo citado como en todo el proceso operativo de la planta, a partir de la obtención de las aguas purificadas, con relación molar fosfato di-/mono = 1/3, el procedimiento presenta la versatilidad suficiente para incrementar la producción de los materiales más interesantes,

417788



disminuyendo los que no lo son tanto.

Ejemplo 4º:

Obtención de polifosfatos sodo-potásicos.

5. a) Las aguas madres procedentes de la cristalización según el ejemplo 3º, cuya relación molar ortofosfato di-/mono es 1'1, se someten a tratamiento térmico durante 5 minutos a 500ºC, después de su evaporación previa a sequedad.

10. Así se obtiene un producto blanco, pulverulento, de la siguiente composición:

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total :	54'9%	Solubilidad en agua :	100%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> orto :	0'0%	pH al 1% :	8'4
K <sub>2</sub> O :	20'0%	Capacidad secuestrante en CO <sub>3</sub> Ca:	20'05%

15. Na : 17'5% As : menos de 0'1 ppm  
 Polimerización: 100% Met. pes. : menos de 5 ppm

cuya constitución estructural, determinada cromatográficamente, manifiesta una distribución de productos de aproximadamente 75% en tripolifosfato, 15% en pirofosfato y 10% en polímeros superiores al trimetafosfato.

20.

b) Las aguas madres de la precipitación del fosfato bicálcico, según el ejemplo 2º, con relación molar ortofosfato di-/mono 2, se someten a tratamiento térmico durante 30 horas a 240º-250ºC, después de su evaporación previa a sequedad e incorporación de una dosis mínima de ácido nítrico diluído que favorece la combustión de la materia orgánica presente en las aguas madres.

25.

Resulta un producto con la siguiente composición y características:

417788

- 13 -



$P_2O_5$ total : 51'9%	Solubilidad en agua : 100%
$P_2O_5$ orto : 0'0%	pH al 1% : 8
$K_2O$ : 19'3%	As : menos de 0'1 ppm
Na : 15'05%	met. pes. : 3 ppm

5. Polimerización : 100%

constituído fundamentalmente por pirofosfato acompañado de porcentajes menores que el 25% en tripoli- y trimetafosfato.

Tanto el producto a), como el b), constituyen ejemplos típicos de aditivos en la industria de la alimentación.

10. Ejemplo 5º:

Obtención de ácido fosfórico puro y fosfato monocálcico.

a) El fosfato bicálcico obtenido según el ejemplo 2º se trata con la proporción estequiométrica de  $SO_4H_2$  98%, pureza técnica en una masa líquida con 200% de aguas del lavado de yeso resultantes en operaciones anteriores.

El ácido fosfórico formado, separado del yeso por filtración, presenta la siguiente composición:

$P_2O_5$ total : 20'2%	$SO_4^{=}$ : 0'4%
$P_2O_5$ libre : 10'5%	
$K_2O$ : 2'3%	As : 0'3 ppm
Na : 1'7%	met. pes.: 6 ppm

en el que se elimina el  $SO_4^{=}$  por tratamiento con  $CO_3Ba$  y los cationes por paso a través de resina Lewatit S-100, fluyendo con un % en  $P_2O_5$  total = %  $P_2O_5$  libre = 10% y 30 ppm en Na y K.

Se filtra y concentra a vacío hasta 56% en  $P_2O_5$ , quedando Na: menos de 0'01 %;  $SO_4^{=}$  : menos de 0'01%; As : menos de 0'1 ppm y met. pes.: 2'5 ppm.

417788

- 14 -



b) En una potente amasadora de pastas espesas se tratan en proporciones equimoleculares fosfato bicálcico obtenido según el ejemplo 2º y ácido fosfórico resultante en a). La masa homogenizada, lavada con acetona y seca, presenta la siguiente composición:

5.

$P_2O_5$ total	: 56'6%	$SO_4$	: 0'13%
Ca	: 16'01%	As	: 0'1 ppm
Na	: 1'4%	met. pes.	: 3 ppm

correspondiente a fosfato monocálcico monohidrato.

10.

= . =

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

15.

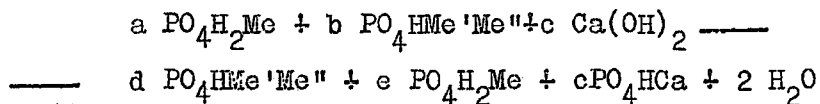
1.- Procedimiento para la preparación de compuestos fosfatados alcalinos y cálcicos de grado alimentación humana, que comprende tratamiento depurador de materias primas, conversión a ortofosfatos sodo-potásicos y cálcico y de transformación térmica a polifosfatos, caracterizado en

20.

que los diversos tratamientos constituyen las sucesivas etapas de un solo proceso, coordinadas y decantadas hacia la obtención de distintos niveles y composiciones en los productos finales orto y/o pirofosfatos sodo-potásicos dependientes del grado de conversión en fosfato bicálcico a que se

25.

lleve el  $P_2O_5$  inicial en su etapa de precipitación según el esquema



donde Me, Me', y Me'', iguales o distintos, representan los

417788

- 15 -



metales alcalinos Na y/o K; y, en cuya ecuación reducida,  
a representa 3 o múltiplo de 3,  
b representa 1 o múltiplo de 1 por el mismo factor  
que a,

5. c representa un número entero de 1 a 3,  
d representa un número entero de 2 a 5,  
e representa un número entero de 0 a 10,

cumpléndose en todos los casos que

$$a + b = d + e + c ;$$

10. y en que el material de partida es una solución acuosa procedente del tratamiento ácido de productos fosforales naturales o transformados de composición  $P_2O_5$  total : 16-24% ;  $P_2O_5$  libre : 8-14% ;  $K_2O$  : 5-8% ;  $SO_4^-$  : 1-2'5% ; menos de 0'3% en Ca ; aproximadamente 10 ppm en As y 1% en F ; más
15. de 100 ppm en metales pesados (expresados como Pb) y 0'3-0'7% en  $R_2O_3$ , acompañados de Cr, V,  $SiO_2$  y otras impurezas menores; cuya solución se somete inicialmente a una etapa purificadora, con transformación simultánea del  $P_2O_5$  total contenido en ella a ortofosfatos alcalinos con una relación molar de la forma ortofosfato monoalcalino a dialcalino de 3 a 1, antes de su conversión final a fosfato bicálcico y/o ortofosfatos sodo-potásicos sólidos.
- 20.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la etapa inicial de purificación se verifica
25. en dos fases, con separación intermedia y final de las impurezas precipitadas; comprendiendo la primera fase la precipitación de As, Pb en forma de  $S^-$  y parcialmente de F y  $SiO_2$  en forma de  $F_6Si^-$ , en medio fuertemente ácido; y comprendiendo la segunda fase la precipitación de  $SO_4^-$  como  $SO_4Ba$  y el

m/c



- resto de impurezas como complejos fluofosfatados y fosfatos insolubles, elevando el pH en dos escalones sin solución de continuidad, el primero hasta valores de 3'5 a 3'7 y el segundo hasta valores de 5'5 a 5'7, e intervención, en proporciones mínimas, de agentes reductores, absorbentes y/o porosos, del tipo  $\text{Fe}^{++}$ , carbón activo o similares, en forma tal que la solución purificada contiene 0-0'2% de  $\text{SO}_4^{--}$ , menos de 0'1% de F, menos de 1 ppm de As, 0-6 ppm de metales pesados (Pb), inapreciables proporciones en  $\text{R}_2\text{O}_3$ , Cr, V,  $\text{SiO}_2$  y materiales carbonosos.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque, preferentemente, el material de partida, constituido por una solución acuosa de composición  $\text{P}_2\text{O}_5$  total : 17-24%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  libre : 10-14% y  $\text{K}_2\text{O}$  : 5-8%, se somete
10. al tratamiento de purificación elevando el pH en la segunda fase de dicha etapa con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  sólido, en la proporción necesaria para la conversión del  $\text{P}_2\text{O}_5$  libre a ortofosfato monosódico en el primer escalón de pH 3'5/3'7, completándose la reacción con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , en el segundo escalón (pH final 5'5/5'7),
15. hasta convertir todo el  $\text{P}_2\text{O}_5$  de la solución a la proporción molar 3/1 en las formas ortofosfato mono-/ dialcalino; cuyos dos escalones sucesivos se conducen a temperaturas entre 75-90°C, separándose finalmente en caliente los materiales en suspensión de las aguas purificadas que presentan el siguiente análisis:  $\text{P}_2\text{O}_5$  total: 16-22%;  $\text{P}_2\text{O}_5$  ortofosfato monoalcalino: 13-17%;  $\text{K}_2\text{O}$  : 5-7% y  $\text{Na}_2\text{O}$ : 4-6%.
20. 25.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3 caracterizado porque las aguas fosfato sodo-potásicas purificadas se tratan con lechada de cal, con un contenido entre 5 y 25%

ME

417788



- en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , en proporciones oscilantes entre el 50% en exceso y el 50% en defecto sobre el teórico necesario para transformar los ortofosfatos sodo-potásicos entrados en relación molar mono/di 3/1 a la relación molar 2/1, según el esquema
5.  $3\text{PO}_4\text{H}_2^- + \text{PO}_4\text{H}^- + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{PO}_4\text{HCa} + 2\text{PO}_4\text{H}^- + \text{PO}_4\text{H}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ , en cuyo tratamiento se produce la precipitación de fosfato bicálcico, con conversión del  $\text{P}_2\text{O}_5$  entrado en reacción a dicha sal comprendidas entre el 10 y el 48% y, respectivamente, separación de soluciones ortofosfatos di-/monoalcalinos con
10. relaciones molares entre ambos tipos desde 0'5 a 2'5; cuyo precipitado, lavado y seco, presenta una composición final de 39-41% en  $\text{P}_2\text{O}_5$  total, 38-40% en  $\text{P}_2\text{O}_5$  soluble al citrato, 22'5-23% en Ca, menos de 1% en álcalis y menos de 0'05% en F, 0'01 ppm en As, 8 ppm en metales pesados (Pb) y 0'1%
15. en  $\text{SO}_4^{=}$ , y cuyas aguas madres arrojan 11-17% en  $\text{P}_2\text{O}_5$  total, 4-12% en  $\text{P}_2\text{O}_5$  orto monoalcalino, 4-16% en  $\text{K}_2\text{O}$  y 4-5% en  $\text{Na}_2\text{O}$ .
- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en una sucesiva etapa las aguas madres purificadas según la reivindicación 3, o bien las
20. aguas fluyentes según la reivindicación 4, se concentran hasta cristalización de composiciones ortofosfatadas di-monoalcalinas con relaciones molares K/Na oscilantes entre 24 y 0'2 y porcentajes en  $\text{P}_2\text{O}_5$  monoalcalino, respecto al  $\text{P}_2\text{O}_5$  total contenido en los cristales, variables desde 99 a 4%;
25. cuya etapa conduce hasta alcanzar la saturación, respectivamente, en ortofosfato disódico y monopotásico para los límites antedichos y, opcionalmente, hasta la cristalización de mezclas sólidas que, llevadas a sequedad, presentan composiciones comprendidas entre 33 y 52% en  $\text{P}_2\text{O}_5$  total, 1 y 51%

Mc

417788

- 18 -



en  $P_2O_5$  monoalcalino, 1 y 3% en  $K_2O$  y 18 a 2% en Na, con impurezas máximas de 0'1 ppm en As, 10 ppm en met. pes. (Pb) e indicios de F.

5. 6.-Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en una etapa subsiguiente, las aguas madres purificadas según la reivindicación 3, o bien las aguas fluyentes en la precipitación según la reivindicación 4, o bien las aguas madres de la cristalización según la reivindicación 5, o los propios cristales sólidos, evaporados y secos se someten a tratamiento térmico durante 5 a 15 minutos a temperaturas entre 400° y 800°C, o bien con tiempos de permanencia menores que 30 horas a temperaturas entre 240° y 400°C, con formación de polifosfatos sodo-potásicos 100% polimerizados, preferentemente constituidos por pirofosfato, en gradación opcional con la temperatura y tiempo de permanencia hasta el hexametáfosfato, de composiciones comprendidas entre 50 y 59% en  $P_2O_5$  total, 15-25% en  $K_2O$  y 16-20% en Na, presentando como impurezas máximas 0'2 ppm de As, 15 ppm de metales pesados (Pb) y exentos de F; cuya polimerización se efectúa eventualmente con incorporación, antes o durante el tratamiento térmico, de pequeños porcentajes de un oxidante ácido, determinante de la combustión exhaustiva de materia orgánica, especialmente en los procesos a temperaturas y/o tiempos de permanencia bajos.
10. 7. Procedimiento para la preparación de orto y polifosfatos sodo-potásicos y cálcicos de grado alimentación humana.
15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 páginas foliadas y escri-
- 20.
- 25.

Mc

417788 - 19 -



tas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 11 AGO. 1973

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

A large, stylized handwritten signature in black ink, which appears to be "Jose L. Mora".

Firmado: JOSE L. MORA

*ml*