



25 SEP 1974

424837

P.- 57.242
U.S. Ser. No 90542
Div. I

Int. 001B//BOLD

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNITED STATES GYPSUM COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 101 South Wacker Drive, Chicago, Illinois,
Estados Unidos de América.

por: "UN APARATO CRISTALIZADOR PARA PRECIPITAR SALES META-
LICAS A PARTIR DE UN ACIDO MINERAL"
(Clase Internacional C22d, C01b)



25 SEP 1971

Antecedentes de la invención.

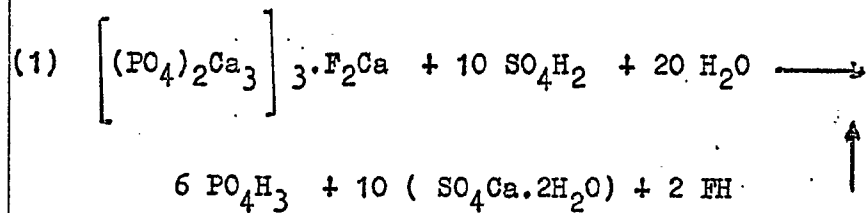
La recuperación de compuestos de fósforo en forma utilizable a partir de minerales que contienen fósforo es una industria establecida hace mucho tiempo y comercialmente importante. El mineral que contiene fósforo se denominará en la Memoria "fosfato mineral" ó "mineral de fosfato". El fosfato mineral contiene cantidades variables de fosfato de calcio (apatito) o fluorapatito. Las impurezas comunes presentes en los depósitos comerciales son la sílice y los silicatos, los óxidos de hierro y aluminio, caliza y fluoruros.

Las operaciones de fosfatos comerciales más corrientes en el país se concentran en el uso de depósitos de fosfato mineral de pureza relativamente alta, es decir, de alto contenido de fosfato de calcio. Estos depósitos se encuentran principalmente en Florida, en las regiones inferiores de los Apalaches y en las zonas del noroeste del país (EE.UU.). Para recuperar los compuestos de fósforo a partir del fosfato mineral se emplean dos clases de procedimientos. En una de estas clases de procedimientos, el contenido de fósforo del mineral se reduce a fósforo elemental en un horno eléctrico, y el fósforo recuperado se quema a pentóxido de fósforo, que es absorbido en agua para formar ácido fosfórico. La otra clase de proce-

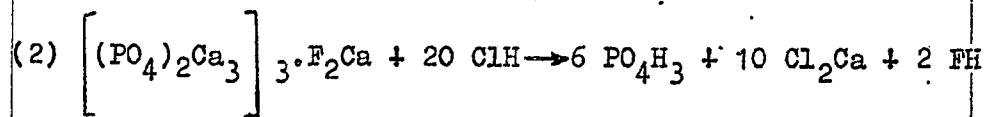
30.11.71



dimientos se refiere a los procedimientos llamados en hú-
 medo, en los que se trata fosfato mineral con un ácido pa-
 ra dejar en libertad ácido fosfórico y algunos precipita-
 dos. La mayoría de los procedimientos en estado húmedo
 5 están bien resumidos en la Patente de los EE.UU. Nº
 3.494.735, una patente en que a su vez se describe otro
 procedimiento en húmedo más. O sea, el sistema más común
 de procedimiento en estado húmedo se conoce por Procedi-
 miento Dorr-Oliver con ácido fuerte, que implica la siguien-
 10 te reacción:



15 Se obtiene un ácido fosfórico menos puro que
 el de calidad de horno. En el procedimiento de Industrias
 de Minería Israelíes se emplea la reacción siguiente:

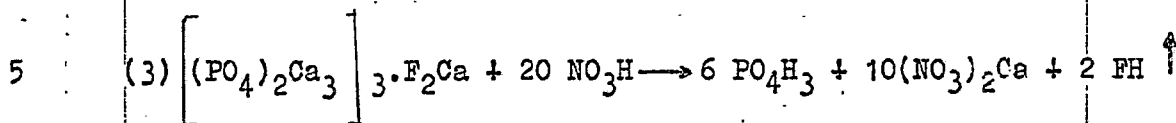


20 Por extracción líquido-líquido se extrae ácido fosfórico.
 El procedimiento de Dow Chemical descrito en la Patente de
 25 EE.UU. Nº 3.072.461 transcurre como la reacción (2) anterior,

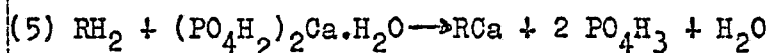
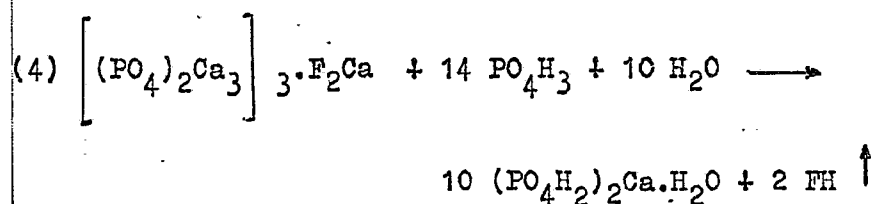
25 SET 1974



pero se emplea destilación fraccionada para aislar el ácido fosfórico. El procedimiento de la St. Paul Ammonia Co. es esencialmente como sigue:



10 y se emplea una extracción líquido-líquido para aislar el ácido fosfórico. Finalmente, en el procedimiento en húmedo de la antedicha Patente N° 3.494.735 se emplea ácido fosfórico caliente (aproximadamente 100°C) para extraer del apatito los fosfatos aprovechables, precipitándose ortofosfato monocálcico enfriando la disolución hasta una temperatura de entre 70°C y 85°C. Las impurezas se extraen por medio de una resina catiónica de cambio de iones. Las reacciones son las siguientes:



25 Ha de indicarse que todos los anteriores procedimientos en húmedo de la técnica anterior se caracteri



zan por emplear un mineral o mena de calidad relativa-
mente alta y por la producción de FH gaseoso como subpro-
ducto. Por ejemplo, en la Patente antedicha Nº 3.494.735
se da como ejemplo un tratamiento de mineral que lleva
5 hasta 39,60% de P_2O_5 . También es una característica de
estos procedimientos el trabajar a alta temperatura y/o
con una molturación fina del mineral.

En la bibliografía pueden encontrarse otras
referencias acerca del desarrollo de los procedimientos
10 de obtención de ácido fosfórico y del estado actual de
la industria, por ejemplo en "Phosphoric Acid", por A. V.
Slack, volumen I, Parte I (Marcel Dekker, Inc. Nueva York
1968). Como es de esperar en una industria de la antigüe-
dad y de la importancia comercial de la industria del fos-
15 fato, la bibliografía sobre modos de recuperar fosfatos
útiles a partir de fosfato mineral es voluminosa e inclu-
so algo confusa. Ha de indicarse, no obstante, que se han
desarrollado algunos procedimientos para el tratamiento
de mineral de fosfato sin moler y de baja pureza. Por ejem-
20 plo, en la Patente de los EE.UU. Nº 1969951 se describe
una lixiviación en múltiples etapas de mineral de baja
pureza no molido, empleando ClH diluido absorbido de un
subproducto gaseoso. Las impurezas tales como el F_2Ca se
precipitan de las aguas madres añadiendo fosfato mineral
25 finamente molido. Se produce sal dicálcica añadiendo le-



25 SET. 1974

chada de cal.

5 En ninguno de los procedimientos de la técnica anterior antes citados se reconoce que la presencia de impurezas de R_2O_3 en el mineral requiere operaciones especiales de extracción o lixiviación para minimizar la cantidad de estas impurezas que son disueltas por el ácido. El no tener este cuidado causa, o bien la extracción de las impurezas disueltas en forma de fosfatos, disminuyendo así el tanto por ciento de recuperación, o el que
10 las impurezas queden en el producto de fosfato de calcio, cualquiera que sea su forma, reduciendo así la calidad a que puede venderse. Ha de indicarse también que ni la mejor de estas técnicas de "tratamiento en estado húmedo" de la técnica anterior puede recuperar más de aproximadamente el 75% del fosfato en una forma relativamente pura.
15

Como se ha indicado anteriormente, en la bibliografía se citan otros ácidos, tales como el clorhídrico y el nítrico, como útiles en las operaciones de tratamiento de fosfatos. Sin embargo, parece que sólo ha alcanzado la
20 comercialización un procedimiento israelí en que se emplea ácido clorhídrico concentrado.

Objetos de la invención

25 El objeto principal de la invención es conseguir un procedimiento para la recuperación de compuestos

30.11.71



de fósforo útiles muy puros a partir de fosfato mineral de baja pureza.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento esencialmente exento de contaminación para la recuperación de fosfatos aprovechables a partir de fosfato mineral, en el que no se desprenden fluoruros volátiles, no hay balsas de lodos de fosfatos, y en el que el co-producto de yeso es de utilidad comercial.

También es un objeto de esta invención proporcionar un procedimiento a temperatura ambiente para tratar fosfato mineral de baja pureza.

Otro objeto más de la invención es disolver los fosfatos aprovechables del fosfato mineral con ácido clorhídrico diluido, de una manera que hace mínima la disolución de impurezas.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento tal que puede ponerse en práctica bien de manera continua o discontinua.

Un objeto adicional de la invención es tratar el mineral de fosfato con ácido diluido en dos etapas, en las que se usa un ácido diluido para el contacto inicial con el mineral, y en las que se usa después un ácido más concentrado para extraer los fosfatos del fosfato mineral parcialmente sometido a extracción.

Un objeto más de la invención es proporcionar un procedimiento para la recuperación, en un alto tanto

30.11.71



25 SET. 1974

por ciento, de fosfatos aprovechables relativamente puros a partir de minerales de fosfato de baja pureza, usando ácidos minerales diluidos cuyas sales de calcio son solubles, o bien en agua o en ácido diluido.

5. Aún otro objeto más de la invención es evitar la formación de espuma en la operación de extracción o lixiviación usando la disolución final de extracción (disolución ácido agotada), que contiene los fosfatos disueltos, para humedecer el mineral a medida que es introducido en la operación de lixiviación, descomponiendo así los carbonatos contenidos en él.

10. Otro objeto de la invención es aumentar el pH de la disolución ácida después de la lixiviación en dos etapas, donde el primer aumento es efectuado por adición de una suspensión de fosfato de calcio de pH inferior a 7.

15. Otro objeto más de la invención es adaptar el presente procedimiento a la extracción de fosfatos aprovechables a partir de los llamados minerales de alta pureza, sin necesidad de beneficiarlos previamente.

20. Otro objeto es separar un compuesto de fosfato altamente purificado a partir de un mineral tan impuro que de otro modo sería no deseable, sin eliminación de las impurezas contaminantes.

25. Otro objeto adicional de la invención es pro-

30.11.71



porcionar un procedimiento que hace máximo el tamaño de los cristales de los productos finales, aumentando así la eficiencia de recuperación de los productos finales del líquido portador.

5 Otros objetos y ventajas se pondrán de manifiesto al hacer referencia a la discusión detallada y a los dibujos que siguen.

10 DESCRIPCION BREVE DE LOS DIBUJOS

La Fig. 1 es un gráfico en que se muestra la relación entre la normalidad del líquido de lixiviación ácido y el tanto por ciento de recuperación de los fosfatos aprovechables.

15 La Fig. 2 es un diagrama de fabricación del procedimiento preferido de la invención; y

la Fig. 3 es una vista en sección del cristallizador usado en el procedimiento mostrado en la Fig. 2.

20 DESCRIPCION GENERAL DE LA INVENCION

En completa oposición con las indicaciones de la página 19 del libro de Slack antes citado, " si el fosfato mineral contiene impurezas suficientes para reducir la pureza del mismo a menos de 66 BPL (30,2% de P_2O_5) se



25 SET 1974

5 considera generalmente como antieconómico", el procedimiento de esta invención está diseñado para trabajar con fosfato mineral que contiene hasta sólo 5% de P_2O_5 , y a veces incluso menos. La combinación específica de las

10 operaciones de tratamiento comprende el uso de un material de alimentación molido muy groseramente, ya que los molturados finos convencionales supondrían un problema de filtración insuperable para extraer la proporción relativamente alta de impurezas. Se prefiere una molturación que no contenga más de aproximadamente 10% de material de malla de menos 74 micras. Preferiblemente, al menos aproximadamente las 2/3 partes han de ser más gruesas que la malla de 149 micras. Esto implica el uso de ácido clorhídrico o nítrico diluido (preferiblemente 2,3-5.N)

15 a temperatura ambiente. Un requisito adicional es evitar la agitación vigorosa de la mezcla de fosfato mineral-ácido, característica de algunos procedimientos convencionales. Trabajando de esta manera, los materiales insolubles quedan en un estado filtrable o separable de un modo razonablemente fácil. Los fosfatos aprovechables se recuperan de la disolución después de separar, por ejemplo por

20 filtración, las impurezas en una precipitación en dos etapas con cal ó amoníaco, en cada una de las cuales es necesario un estrecho control del pH. En la primera precipitación, el pH se eleva hasta aproximadamente 1 a 2,

25

30.11.71



punto en que las impurezas disueltas precipitan en gran parte, y también precipitan algunos fosfatos de calcio. A los niveles más altos de pH se consigue una mayor eficiencia de la precipitación de impurezas. La segunda precipitación implica la adición de cal o amoníaco para aumentar el pH hasta un nivel de aproximadamente 3-5. En estas condiciones se forman fosfatos de calcio de pureza adecuada para que sean satisfactorios como productos aptos para alimentación. El líquido final de este procedimiento es una disolución de cloruro de calcio (cuando el ácido inicial era ClH) de una concentración de aproximadamente 10-25% y un pH que no excede de aproximadamente 6. A esta concentración, es posible una recuperación fácil de ácido clorhídrico por adición de ácido sulfúrico para precipitar sulfato de calcio (cuando ha sido cal el precipitante inicial), depositándose este último en estas condiciones en forma de un material fácilmente filtrable. El ácido clorhídrico puede devolverse de nuevo al proceso. Si se desea, los fosfatos de calcio purificados recuperados pueden tratarse con ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico de alta calidad, u otros productos.

También es importante en el procedimiento la necesidad de mantener la concentración de fosfato en las disoluciones en un nivel relativamente bajo, ya que esto facilita la extracción de impurezas y ayuda a combatir



25 SEP 1974

5 las pérdidas excesivas de fosfatos aprovechables con las impurezas. Específicamente, es preferible mantener la concentración de fosfatos disueltos en las disoluciones de extracción en valores que no excedan de aproximadamente 7%, calculados como P_2O_5 , y preferiblemente en el intervalo de 3-5%.

10 Como se ha indicado anteriormente, el procedimiento puede ponerse en práctica bien como procedimiento discontinuo o como procedimiento continuo. Cada uno de ellos se ilustrará en los ejemplos específicos que se dan más adelante, y se observará que cada uno tiene ciertas ventajas, aunque para fines comerciales se prefiere el procedimiento continuo. Una ventaja del procedimiento continuo es que las pequeñas proporciones de compuestos de metales alcalinos presentes en el fosfato mineral de baja pureza tienden a acumularse en el ácido de lixiviación o extracción que se hace recircular. Esto facilita la precipitación de las impurezas de fluoruros en forma de fluoruro de calcio, o de fluosilicato de sodio y potasio, habiendo 15 do suficiente material silícico disuelto para permitir esta reacción. Estos compuestos son bastante insolubles, y esta reacción representa por tanto un modo muy satisfactorio de reducir las impurezas de fluoruros. Esto es una ventaja notable con respecto a las prácticas industriales 20 de la actualidad, en las que se desprenden fluoruros vo-

30.11.71

25 SEP 1974

láteriles.

La cantidad de ácido usada ha de ser al menos estequiométrica. Teóricamente, la conversión completa del fluoroapatito en cloruro de calcio y ácido fosfórico requiere 1,71 partes en peso de ácido clorhídrico por una parte en peso de P_2O_5 . Sin embargo, si los productos de reacción son fosfato monocálcico, $(PO_4)_2H_4Ca$, y FH, el requerimiento de ácido clorhídrico es de 1,20 unidades en peso por unidad de peso de P_2O_5 contenido en el mineral. Esta última sal tiene un pH en disolución de aproximadamente 1: Se requiere más ácido para reaccionar con los carbonatos y con los otros compuestos de calcio del mineral, como por ejemplo, en forma de hidroxifluoruro de calcio. La experiencia ha demostrado que la proporción de ácido más ventajosa de emplear es de aproximadamente 1,5 o más unidades en peso de ácido clorhídrico por unidad en peso de P_2O_5 en el mineral. Se requiere menos ácido total cuando la extracción se efectúa en contracorriente en un procedimiento continuo.

En una variante del procedimiento, el mineral puede tratarse con ácido diluido, como se ha descrito anteriormente, y efectuarse una separación en crudo, en la que el material grueso insoluble en el ácido constituye una fracción, y una suspensión de los finos en la disolución ácida constituye la otra fracción. La fracción

30.11.71



25 SET. 1974

gruesa parcialmente lixiviada puede ser lixiviada o extraída después con un ácido más fuerte, y lavarse con agua para ayudar a la recuperación de fosfatos disueltos, y el agua de lavado añadirse al ácido más fuerte, que a su vez se hace volver para ponerlo en contacto con el mineral de partida. En otra variante, este ácido más fuerte diluido puede usarse primero para tratar los materiales finos separados de la disolución de lixiviación, para la disolución adicional de fosfatos valiosos. Esto es especialmente ventajoso, ya que, quizás debido a efectos electrostáticos, los materiales finos sedimentan muy rápidamente a partir de una suspensión en esta disolución ácida. Pueden extraerse, lavarse con agua, y el agua de lavado añadirse al ácido más fuerte diluido, y este ácido doblemente diluido puede constituir la disolución ácida diluida que se pone en contacto con el mineral de partida.

Cuando el ácido disolvente es ácido nítrico, y se usa cal en las operaciones de aumento de pH, el ácido nítrico puede regenerarse a partir de la disolución final de nitrato de calcio haciendo precipitar yeso por adición de ácido sulfúrico. Si, por otro lado, es amoníaco el medio neutralizante, o bien puede recuperarse nitrato de amonio o sulfato de amonio, con conversión del resto de nitrato en ácido nítrico para devolverlo

30.11.71



25 SET. 1974

al proceso. Tanto el sulfato de amonio como el nitrato de amonio son productos valiosos por sí mismos.

La recuperación del fosfato ha sido notablemente alta y de una notable pureza. En la operación de la invención es normal una recuperación de al menos 80%, teniendo el fosfato la pureza de "calidad de horno" o, mejor, fosfato dicálcico.

REALIZACIONES ESPECIFICAS DE LA INVENCION

Ejemplo 1

En este Ejemplo, cuyos resultados se muestran gráficamente en la Fig. 1, se hizo una determinación de la relación entre la normalidad del ácido usado para lixiviar el mineral y la eficiencia de la recuperación de los fosfatos aprovechables del mismo. En cada uno de los ensayos se usó el mismo mineral. Era un mineral de baja pureza que contenía 8% de P_2O_5 y estaba molido en tamaño grueso. En cada caso se usaron 50 miliequivalentes de ácido por gramo de P_2O_5 en la muestra. Las normalidades del ClH usado variaban entre 2 y 6. Las muestras de mineral se agitaron con el volumen de disolución ácida requerido para dar la cantidad total antes especificada de ácido, y se dejaron en reposo a temperatura ambiente durante 30 minutos. Las muestras se filtraron, se lavaron

4.12.71

23 SET 1974

con agua, y los fosfatos aprovechables recuperados se determinaron por análisis del material filtrado.

5 Como se observará inspeccionando la Fig. 1, los resultados muestran una curva de forma un poco acampanada, con una recuperación máxima a una normalidad del ácido de aproximadamente 3. En el intervalo de 2,3-5 N, las recuperaciones eran superiores al 80% en estas condiciones, pero descienden rápidamente cuando la normalidad es superior o inferior a estos límites. Esta eficiencia de la recuperación excede a la conseguida en los procedimientos comerciales actuales cuando los rendimientos se refieren al mineral no beneficiado.

10 La lixiviación con ácido nítrico diluido dió resultados similares.

15 Ejemplo 2

Un fosfato mineral que tenía el siguiente análisis:

20	P_2O_5	8,70%
	CaO	14,01%
	SiO_2	49,76%
	Fe_2O_3	1,14%
	Al_2O_3	2,42%
	F	0,34%
25	Comp. orgánicos	4,44%

30.11.71

	SO ₃	0,81%
	Cl	0,07%
	Carbonatos, como CO ₂	2,86%
	Na ₂ O	0,27%
5	K ₂ O	0,28%
	MgO	1,28%
	L.O.I. (pérdidas por ignición)	7,63%

10 se molió en un molino de martillos oscilantes, y el material de tamaño excesivo se separó por medio de un tamiz Hummer y se devolvió al molino. El producto molido tenía un análisis granulométrico como sigue:

	+ malla 1410 micras	13%
	- malla 1410 micras	87%
15	- malla 841 micras	73%
	- malla 640 micras	63%
	- malla 250 micras	37%
	- malla de 149 micras	26%

20 El mineral molido se introdujo, a una velocidad de 4,5 kg/min, en un cilindro montado de modo sustancialmente horizontal que giraba a aproximadamente 4 rpm. El cilindro estaba equipado en sus paredes interiores con un número de aspas para elevar el material contenido en su interior y dejarlo caer después, para proporcionar
25 una agitación mecánica suave y no friccional. También se



25 SET. 1974

introdujo en el cilindro, junto con el fosfato mineral molido, ácido clorhídrico acuoso diluido (3N) a una velocidad de alimentación de 6,46 litros por minuto (51,5 M.E./g. de P_2O_5).

5 El efecto de la agitación suave en el cilindro era mantener las partículas gruesas en el cilindro en contacto con el ácido durante un período de tiempo algo más largo que el tiempo de permanencia de las partículas más finas. El tiempo medio de permanencia era de 10 18 min., y esta operación de lixiviación se efectuó a temperatura ambiente. La recuperación de fosfatos aprovechables fué de 98%, o más alta.

15 El material grueso que salía del cilindro de lixiviación, juntamente con algo del líquido ácido, se depositó directamente sobre un filtro de correa. La mayor parte del líquido, que contenía algo de material fino en suspensión, se introdujo en el primero de dos depósitos de sedimentación dispuestos en serie, descargando el rebose del primer depósito en el segundo de ellos. 20 Las suspensiones concentradas de material fino (llamadas algunas veces en la Memoria "limo") que se acumulaban en los fondos de los depósitos de sedimentación, se bombearon al filtro de correa y se depositaron sobre el mismo en un punto intermedio, en el que ya se había acumulado 25 una torta de filtro del material grueso. El líquido que

30.11.71

sobrenadaba que rebosaba del segundo depósito de sedimentación tenía un pH de 0,8. Se usó agua para lavar la torta sobre el filtro de correa.

5 La torta del filtro, que constaba del material grueso (principalmente arena) y el limo (también arena principalmente) tenía aproximadamente 23% de humedad y constituía 2,72 kg. de sólidos secos por minuto (0,45 kg. por minuto de superlimo queda en el sistema).

10 A la disolución de fosfato lixiviada (5% de P_2O_5) se añadió (primer precipitado) lechada de cal en la proporción de 1,8 g de $Ca(OH)_2$ por 100 ml. de disolución lixiviada. Esto aumentó el pH a 2 y causó la precipitación de impurezas (sales y fluoruros de calcio, aluminio y hierro), que fueron separadas.

15 El filtrado así purificado se trató (2º precipitado) con lechada de cal en la proporción de 2 gramos de $Ca(OH)_2$ por 100 ml., lo que aumentó el pH a 3,5, y causó la precipitación de sustancialmente todos los fosfatos aprovechables en forma de fosfato de calcio (principalmente fosfato ácido de calcio, denominado con frecuencia dical). El fosfato de calcio precipitado se separó por filtración sobre un filtro de correa. Una vez
20 seco, tenía el análisis siguiente:

- 25 24,4% de Ca
- 39,4% de P_2O_5

25 Sci



El análisis teórico de dical al 100% (fosfato dicálcico dihidratado, $\text{PO}_4\text{HCa}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es 41,24% de P_2O_5 y 23,29% de Ca. La velocidad de recuperación de fosfato de calcio fué de 0,9 kg/min.

5 El líquido de filtración era principalmente una disolución acuosa de Cl_2Ca . La concentración del Cl_2Ca era de 4,5% como Ca^{++} .

10 Se recuperó yeso de alta pureza a partir de la disolución de Cl_2Ca añadiendo una cantidad aproximadamente estequiométrica de ácido sulfúrico. El yeso precipitado era de grado alimenticio. Se recuperó por filtración, y el líquido de filtración (disolución 3N de ácido clorhídrico) se envió a un depósito de almacenamiento para usarlo de nuevo.

15 Ejemplo 3

20 En este ejemplo se ilustra una variante del procedimiento continuo descrito en el Ejemplo 2. En este ejemplo se usaron dos cilindros de lixiviación, estando colocados los cilindros en serie. En cada caso, los cilindros estaban colocados en posición sustancialmente horizontal y giraban lentamente. Como en el ejemplo anterior, unas paletas o aspas fijadas en las paredes interiores de los cilindros elevaban el material y lo dejaban caer de nuevo suavemente en la periferia inferior

25

30.11.71



del cilindro. Se usó un poco de la disolución final
ácida de fosfato para humedecer el fosfato mineral in-
troducido en el primer cilindro, para evitar la forma-
ción de terrones, y también para descomponer los carbo-
natos presentes en el alimentador, minimizando así la
5 formación de espuma en los cilindros de lixiviación.
Se usó un molino de muelas para proporcionar una ali-
mentación positiva del mineral triturado humedecido.
El primer cilindro de lixiviación funcionaba en contra-
10 corriente, siendo alimentado el mineral triturado moli-
do por un extremo del cilindro, y por el extremo opues-
to del cilindro se introducía una disolución intermedia
ácida de fosfato (que se describirá más adelante). La
acción de la contracorriente extraía el líquido que con-
15 tenía algunas partículas finas en suspensión del primer
extremo del cilindro, mientras que del segundo extremo
del cilindro salían principalmente las partículas más
gruesas del mineral, sometidas parcialmente a extracción.
Las partículas más gruesas tenían un análisis de 4,3% de
20 P_2O_5 , 2,6% de R_2O_3 , y 0,8% de flúor, en comparación con
8,4% de P_2O_5 , 3,0% de R_2O_3 y 1,0% de flúor en el mineral
de partida. Las partículas gruesas eran alimentadas en
el segundo cilindro de lixiviación concurrentemente con
una disolución de ácido más concentrada (ClH 6 normal).
25 Los sólidos y el líquido eran separados a medida que



25 SET. 1974

salían del extremo opuesto del segundo cilindro, y los sólidos eran lavados con agua, y el agua de lavado era añadida a las partículas finas ya separadas del líquido de impregnación, teniendo el agua de lavado una concentración de aproximadamente 3,4 normal. La suspensión que salía del primer extremo del primer cilindro fué separada por sedimentación, y los sólidos finos se pusieron después en suspensión en el líquido 3,4 normal del segundo cilindro. Se extrajeron y se lavaron con agua, y el agua de lavado se añadió al líquido. Este líquido, que tenía una normalidad de 3, es el líquido que se alimenta en contracorriente por el segundo extremo del primer cilindro de lixiviación. Los sólidos gruesos extraídos del segundo cilindro de lixiviación contenían 0,03% de P_2O_5 , 1,5% de R_2O_3 , y 0% de flúor.

Se observará que la extracción parcial de los fosfatos aprovechables en el primer cilindro de lixiviación permite usar un ácido algo más concentrado en el segundo cilindro de lixiviación para conseguir una penetración más efectiva de las partículas gruesas, sin producir una disolución tan concentrada que precipitase algo del producto de fosfato. Además, se ha descubierto que los finos son la fuente de la mayor parte de las impurezas de R_2O_3 , y la anterior separación de los finos impide que el ácido más fuerte actúe sobre ellos.

30.11.71



25 SET. 1974

El líquido ácido de fosfato recuperado como se ha indicado anteriormente se trató con una suspensión de pH 6 que contenía fosfatos disueltos, así como fosfatos de calcio precipitados. La cantidad de los mismos era suficiente para llevar a 3 el pH de la disolución. Precipitó dical y se recuperó por filtración. El líquido que sobrenadaba se trató con agua de cal hasta pH 6, formando así el material empleado para la neutralización inicial descrita anteriormente.

Este procedimiento tiene, con respecto a la adición directa de agua de cal a la disolución ácida de fosfato, la ventaja de que, en esta última, el carácter muy fuertemente alcalino de la cal tiende a formar precipitados con un núcleo de cal o fosfato tricálcico, rodeado por fosfatos de menor grado de neutralización. Se produce un precipitado más puro por medio de la precipitación descrita en este ejemplo. En este ejemplo, se ha comprobado también que es ventajoso usar la disolución de cloruro de calcio recuperada, o agua, como medio de suspensión para producir la suspensión de agua de cal usada en la operación de neutralización con cal.

El ácido clorhídrico puede regenerarse a partir de la disolución de cloruro de calcio, con la co-recuperación de yeso, como se ha descrito en el ejemplo precedente.

30.11.71



25 SET 1971

Ejemplo 4

En la Fig. 2 se muestra otra variante más, que es la realización preferida del procedimiento. Este ejemplo es similar al anterior. Como en las realizaciones anteriores, el mineral sólo es molido hasta un tamaño grueso, y es alimentado sucesivamente en el primero y segundo cilindros de lixiviación, 10 y 20. A diferencia de la realización anterior, el ácido diluido de normalidad aproximada de 0,2 identificado por la línea A1, y que tiene un pH de aproximadamente 0,5, no se añade por el extremo opuesto 12 del cilindro 10, sino que se añade en el mineral a medida que es introducido en el cilindro por medio de un molino de muelas, que no se muestra. La función del molino de muelas, o mezcladora de muelas, es mezclar el ácido débil con el mineral, para descomponer las minúsculas burbujas de gas que se forman en caso contrario bajo la acción del ácido y se adhieren al mineral, impidiendo que éste se mezcle adecuadamente en el cilindro de lixiviación. Este ácido diluido es fundamentalmente ácido fosfórico, como en las realizaciones anteriores. El cilindro se hace girar lentamente (aproximadamente 4 rpm) y es inclinado de modo que el rebose O1 salga por el extremo 14 de entrada, llevando consigo el limo y el superlimo y los fosfatos fácilmente extraíbles. La inclinación de ambos cilindros

30.11.71



25 SET 1974

con respecto a la horizontal es de aproximadamente 1 cm. por cada 23 cm. La mayor parte de las impurezas de R_2O_3 son arrastradas en forma de ultralimo, o están incluidas en el mismo. Este material es recogido por el flujo inferior U1 procedente del sedimentador 50 del limo, que después se discute, y es introducido en el segundo cilindro de lixiviación 20 en su primer extremo 22. El ácido A2 más fuerte es alimentado en contracorriente por el extremo opuesto 26. Este ácido es una disolución al 8% de ClH que comprende aproximadamente 0,5% en peso de finos de yeso, que es reciclada de un tratamiento posterior que se describe más adelante. El tanto por ciento de concentración del ácido A2 no excede preferiblemente de aproximadamente el 8%, para minimizar cualquier tendencia a disolver cualquier impureza introducida por la corriente derivada o inferior U1. El flujo de rebose O2 procedente del cilindro 20 lleva consigo los fosfatos aprovechables restantes disueltos en el mismo, juntamente con los finos de yeso y algo de arena de grano fino. En el sedimentador o decantador 30 se extrae la arena y se combina ésta con la arena agotada 32. Toda esta arena es separada después del líquido por medio de un filtro 40, que puede ser o bien un filtro de correa o un filtro giratorio, y se descarga como desecho. Los finos de yeso introducidos por el ácido A2 salen en el rebose, que es dividido en dos co-

30:11:71



20 SET. 1974

5 rrientes O3 y A1. La división de este rebose tiene dos fines. En primer lugar, evita la inundación del cilindro 10, lo que reduciría de modo indeseable el tiempo de permanencia de los finos y ultrafinos por debajo de los 15 minutos aproximadamente que se desean, y en segundo lugar introduce directamente algo de los finos de yeso en el sedimentador 50. Se ha descubierto que estos finos (de un tamaño aproximado de 50 a 200 micras, siendo aceptables los mayores porque se desintegran en la disolución) son necesarios para maximizar la sedimentación del limo y el ultralimo en los sedimentadores 50 y 60, respectivamente. Estos finos constituyen aproximadamente el 90% de lo que entra en el sedimentador 50. Aunque el mecanismo de este fenómeno no se comprende por completo, se cree que es similar al conocido efecto que los iones de calcio tienen en la precipitación de arcilla. Como se ha dicho anteriormente, el limo del flujo derivado U1 es añadido a la arena sometida a extracción en primer lugar, 16. Este limo es de un tamaño de entre malla de 149 micras y malla de 74 micras.

El flujo de rebose O4 lleva consigo los fosfatos disueltos, el superlimo que incluye las impurezas de R_2O_3 y el F_2Ca introducido por O1 y O3, y 0,5% de finos de yeso, hasta el sedimentador 60 del superlimo. El superlimo extraído aquí en forma de flujo inferior deriva-



1974

do U2 incluye las impurezas F_2Ca y R_2O_3 , y sílice. Las impurezas R_2O_3 y F_2Ca también son disueltas, en menor proporción, en O4, y son separadas por precipitación en el sedimentador 60 por la adición, que se describe más adelante, del flujo inferior derivado U4. Los extractos U2 pueden descargarse con el desecho procedente del filtro 40, o pueden ser filtrados por separado para usos agrícolas (fertilizante), o convertirse en ácido.

Del sedimentador 60, el flujo de rebose O5 sale esencialmente exento de sólidos en suspensión o arrastrados, con la excepción de sílices finas en disolución coloidal. Se ha comprobado que esta disolución coloidal tiene que extraerse si se han de recuperar cristales de producto de gran tamaño. Se ha descubierto que un filtro pulidor 70, usando yeso como medio de filtración, es muy efectivo para extraer esta disolución coloidal. Para esto son adecuados los cristales de yeso de cualquier longitud. El rebose O6 que sale del mismo se caracteriza por un aspecto transparente brillante, y es el líquido impregnador con los fosfatos aprovechables deseados. Su pH en este punto es de aproximadamente 1,0.

Volviendo ahora a la etapa de producción de dical en el procedimiento, el líquido de impregnación o aguas madres se lleva al cristalizador 80, cuyos detalles se describen a continuación. En el cristalizador se

30.11.71



25 SET. 1974

introduce lechada de cal saturada con un pH de aproximadamente 10 y un exceso de radicales OH, en una acción de contracorriente y mezclado finamente dividida. En esta reacción es necesario mantener el tanto por ciento de fosfato por encima de 1%, para asegurarse de que el precipitado es fosfato dicálcico en lugar de fosfato tricálcico. Para hacer máximo el crecimiento de los cristales y ayudar así a recuperar los cristales de dical, la temperatura del cristalizador ha de mantenerse entre 49°C y 51,6°C, y ha de estar agitado suavemente (aproximadamente 30 rpm). La suspensión de dical 110 así producida se lleva a un sedimentador 112, en el que el rebose 07 es el Cl_2Ca producido por el cristalizador, que después se hace reaccionar opcionalmente para producir yeso. El flujo o corriente derivada inferior U3 es todavía una suspensión de dical, aunque más concentrada, y se dirige al clasificador hidráulico 120. Este clasificador introduce convencionalmente un lavado de agua en contracorriente 122 procedente del sedimentador 130, para arrastrar a fuera un flujo de rebose 08 que está constituido por los finos que aún quedan en la suspensión U3. Estos finos comprenden cristales finos de dical, y son de un intervalo de tamaños de entre aproximadamente 10 y 50 micras. Estos finos son separados en el sedimentador 130, y son extraídos como flujo o corriente deri-

30.11.71



25 SET. 1974

vada inferior U4, que es devuelta, en forma de una suspensión fina de dical, al sedimentador 60 como se ha descrito anteriormente. El flujo inferior U4 eleva el pH del sedimentador 60 a aproximadamente 1, haciendo con ello que precipite cualquier impureza disuelta, tal como F_2Ca , R_2O_3 y monocal (fosfato monocálcico). El flujo inferior también aumenta el contenido de P_2O_5 en las aguas madres.

Los reboses 09 y 010 son, cada uno de ellos, una suspensión de dical de baja concentración, de un pH de entre aproximadamente 3,5 y 5. La porción 09 se devuelve para ser combinada con la lechada de cal, y la 010 se usa como líquido de lavado de yeso, que se describe más adelante. El flujo inferior U5 es el producto de dical que se filtra convencionalmente en 140 y se recupera. El líquido de lavado acuoso que se hace pasar a través del filtro 140 se envía al sedimentador, en el que el componente líquido se añade al flujo de rebose 122.

Es importante indicar que, en este tratamiento de dical, a diferencia de los métodos de la técnica anterior, no es necesario añadir cal u otra base soluble en agua, al sedimentador 112, para causar una separación adecuada del dical. Esto se debe a la mayor eficiencia de cristalización proporcionada por la eficiente acción de mezcla del cristalizador 80 que se describe más adelante.

30.11.71

25 JUN 1974

También es importante indicar la manera en que este procedimiento mantiene en un mínimo las impurezas. Específicamente, las impurezas de R_2O_3 han de sustraerse a la acción del ácido más fuerte, o más concentrado, suministrado por la conducción A2. Esto se hace posible por la separación de las porciones finas del mineral en el cilindro 10, y la extracción de los finos por el rebose 01. Como las impurezas R_2O_3 son en su mayoría superlimo, son arrastradas por el rebose 04 al sedimentador 60, en lugar de como flujo inferior U1 que en realidad recibe el líquido de lixiviación de ácido más concentrado en el cilindro 20. Además, cualquier impureza de R_2O_3 está contenida en el rebose 04, y es separada por precipitación en el sedimentador 60, a causa del aumento de pH causado por la adición al mismo del flujo inferior U4. Como las impurezas de F_2Ca , estas pueden ser extraídas por lixiviación, y son extraídas, en un grado muy pequeño, y/o son extraídas en forma de limo de cualquiera de los cilindros de lixiviación, pero en cualquier caso son recogidas por el sedimentador 60, especialmente a causa del aumento de pH, que causa su precipitación. Así pues, el dical que proviene del filtro 140 tiene una pureza muy elevada.

Volviendo de nuevo a la formación del yeso subproducto, esta operación se efectúa fundamentalmente pa-



1974

ra recuperar el ClH de lixiviación necesario en el cilindro 20 de lixiviación, y fundamentalmente es un procedimiento convencional con las excepciones siguientes. En primer lugar, el ácido sulfúrico ha de añadirse al mezclador 150 en una proporción preferida y a una temperatura de mezcla preferida, para conseguir un crecimiento óptimo de los cristales. Asimismo, se consigue un desarrollo máximo manteniendo una mezcla rápida e íntima. Se ha descubierto, por ejemplo, que el funcionamiento del mezclador 150 a 10°C produce tamaños de cristales de alrededor de 10 micras, a 45°C produce cristales de entre aproximadamente 50 y 100 micras, y a 65°C produce tamaños de entre aproximadamente 100 y 200 micras. Por encima de 65°C, el ClH resultante de la reacción tiende a vaporizarse, en lugar de a ser recuperado. En cuanto la óptima proporción iónica, se ha descubierto que se producen cristales aciculares mayores si se proporcionan iones Cl en exceso con respecto a la proporción estequiométrica. Más específicamente, si se añade al Cl_2Ca un volumen igual de ClH que tiene la misma normalidad que el primero antes de añadir ácido sulfúrico concentrado de 96%, los cristales de yeso así formados aportan un menor contenido de humedad que el que tendría lugar si no se hiciera la "dilución" del Ca^{++} .
(Véase Tabla siguiente)

30.11.71

25



	<u>Reacción</u>	<u>% de humedad</u>
	9 ml. de SO ₄ H ₂ 36N + 100 ml. Cl ₂ Ca 3N + 100 ml ClH 3N ...	39,0
5	18 ml. SO ₄ H ₂ 18N + 91 ml. Cl ₂ Ca 3,3N + 109 ml. ClH 3N ...	42,5
	18 ml. SO ₄ H ₂ 18N + 91 ml. Cl ₂ Ca 3,3N	46,5
	18 ml. SO ₄ H ₂ 18N + 100 ml. Cl ₂ Ca 3N + 91 ml. ClH 3,3N ..	50,5
10	9 ml. SO ₄ H ₂ 36N + 100 ml. Cl ₂ Ca 3N	53,5

El contenido de humedad es una medida inversa de la longitud de los cristales, ya que los cristales mayores no se empaquetan bien, haciendo así una torta más porosa que retiene menos humedad. El contenido de agua de aproximadamente 40% produce un tamaño de cristales comprendido entre aproximadamente 100 y 200 micras de longitud. Incluso no se puede añadir más ClH al Cl₂Ca, ya que esta operación sacrificaría el ClH de reciclaje necesario en la operación de lixiviación con ácido concentrado. Como puede verse en la Fig. 2, el mecanismo para diluir el Cl₂Ca comprende extraer algo (aproximadamente la mitad) del ClH como parte del flujo inferior U6. Este se añade al Cl₂Ca en el mezclador 180, y el yeso del flujo inferior U6 es separado en el sedimentador 190. El flujo de rebose O12, que comprende el Cl₂Ca ahora diluido, es llevado al mezclador 150, en el que se

30.11.71



combina con el SO_4H_2 . La temperatura del mezclador 150 puede mantenerse a 65°C enfriando, si es necesario, el flujo inferior U6 procedente del sedimentador 160.

5 Los productos de la reacción que hay en el mezclador 150 van al sedimentador 160, en el que el ClH es extraído, e introducido por A2 en el cilindro 20. Los cristales de yeso son extraídos en forma de flujo inferior U6, lavados y sedimentados por medio del rebose O10, para extraer el ClH restante.

10 En las operaciones anteriores, puede usarse agua de relleno como agua de lavado, para evitar corrientes residuales.

15 Las temperaturas de las reacciones anteriores son sólo ligeramente superiores a la temperatura ambiente, obviando así la necesidad de recipientes altamente resistentes a los ácidos, y evitando problemas de vaporización. Por tanto, pueden usarse recipientes de plástico. Las temperaturas de control son las del cristizador 80 y el mezclador 150, que, a causa del reciclo, hacen que las demás
20 temperaturas sean ligeramente superiores a la temperatura ambiente. Los siguientes son pH y temperaturas representativos de las diversas conducciones y recipientes descritos anteriormente:

25

30.11.71

20 SET 1974

<u>Conducción</u>	<u>Temperatura</u>	<u>pH</u>
A1	20°C-22°C	0,5
A2	"	0,1
01	"	0,6
02	"	0,4
03	"	0,5
04	"	0,6
05	"	1,0
06	"	1,0
07	25°C-27°C	4,0
08	22°C	3,5-5,0
09	20°C	3,5-5
010	20°C	3,5-5
012	35°C-45°C	0,1
U1	20°C	0,6
U2	20°C	1,0
U3	35°C	3,5-5,0
U4	22°C	4-4,5
U5	25°C	3,5-5,0
U6	40°C	0,1
110	50°C	3,5-5,0

30.11.71

25 1974

	<u>Recipiente</u>	<u>Temperatura</u>	<u>pH</u>
	10	20°C	0,6
	20	20°C	0,4
	30	20°C	0,5
5	50	20°C	0,6
	60	20°C	aproximadamente 1
	80	50°C	3,5-5
	112	40°C	3,5-5
	120	30°C	3,5-5
10	130	25°C	3,5-5
	150	alrededor de 65°C	0,1
	160	55°C	0,1

15 Ha de resaltarse que este ejemplo preferido se caracteriza por un nivel muy alto de recuperación de P_2O_5 , medido a partir del fosfato en el mineral no beneficiado. Es decir, el procedimiento descrito en la Fig. 2 permite que no se pierda esencialmente ningún fosfato aprovechable. La recuperación experimental real del P_2O_5

20 en forma de fosfato dicálcico ha sido del orden de 90% o más alta. Una característica más de este fosfato dicálcico de alta recuperación es su pureza. Es decir, pueden usarse procedimientos convencionales para convertir este dicál en ácido fosfórico de calidad de alimentación, o

25 en ácido fosfórico de calidad de horno. El ácido fosfóri-



co de "calidad de alimentación" se caracteriza, según
la AAFCO, por tener, por cada unidad de tanto por ciento
de fósforo presente, no más de 100 ppm. de flúor, no más
de 3,2 ppm. de arsénico, y no más de 1,3 ppm. de metales
5 pesados referidos a plomo. Así, una disolución de PO_4H_3
al 75% que puede prepararse del dical producido como an-
teriormente, no tiene más de 0,24% en peso de flúor.

Volviendo ahora al aparato empleado en el pro-
cedimiento antes descrito, en la Fig. 3 se ilustran los
10 detalles de un cristizador representativo, 80. Un de-
pósito 82 está provisto de un tubo de aspiración 84, mon-
tado concéntricamente con el eje del depósito, por medio
de brazos 86, desde el interior del depósito, soldados
al tubo. El líquido impregnador 06 que contiene los áci-
15 dos se introduce en el depósito 82 por el tubo de aspira-
ción, siendo suministrado al mismo por una tubería 88.
La lechada de cal se suministra centralmente con respec-
to al depósito 85 a través de una tubería 90, que desembo-
ca en una copa 92 montada sobre un eje giratorio 94, mo-
20 vido por el motor 86. Cerca de la base del eje hay dis-
puestos unos orificios 98, y el eje se une, por debajo
de la copa 92, con una tubería hueca 100 montada concén-
tricamente en el interior del tubo 84. Alternativamente,
la tubería 100 y el eje 94 pueden ser una sola pieza. En
25 el extremo inferior de la tubería 100 están dispuestos



dos ramales 104 y 106. Cada ramal está ilustrado diferente al otro, pero sólo con el fin de mostrar disposiciones alternativas. Así, el ramal 104 está provisto de sólo una abertura en su extremo 105, mientras que el ramal 106 está provisto de aberturas 108 separadas a lo largo de su superficie. El ángulo que los ramales forman con la tubería 100 no es crítico. El efecto de cualquiera de las disposiciones es obligar a la lechada de cal a ascender a través de una columna descendente de líquido impregnador o aguas madres. El giro de los ramales causa también un mezclado adicional de los dos reactivos.

Otros aparatos suministrados en el anterior Ejemplo 4 pueden ser convencionales, y por consiguiente no se describen en la Memoria.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la capacidad de aplicación de la invención a minerales de fosfato de alta calidad. En este experimento se sometieron a ensayo muestras de minerales de alta calidad, tanto en el estado en que provienen de los yacimientos como después de su beneficiamiento. Las muestras fueron lixiviadas durante 30 minutos a temperaturas ambientes, usando 55 miliequivalentes de ClH 3N por gramo de P_2O_5 en el mineral (esto equivale a dos partes en peso de cloruro de hidrógeno por parte

25 SET 1974

en peso de P_2O_5). Los resultados de estos ensayos fueron los siguientes, dándose el Fe_2O_3 como indicación del nivel de impurezas:

5	Muestra	Tamaño del tamiz	Análisis del mineral		Disolución de lixiv.		% de recuperación de P_2O_5
			P_2O_5	Fe_2O_3	% P_2O_5	% Fe_2O_3	
	Mineral no beneficiado	-malla de 640 micras	15,1%	1,1%	4,5	-	32,5
10	Mineral no beneficiado	-malla de 149 micras	15,1%	1,1%	5,3	0,21	97,1
	Mineral beneficiado	-malla de 640 micras	36,5%	0,64%	5,6	0,07	99,4

15 Es bien sabido que la operación de beneficiamiento, en la mayoría de los procedimientos convencionales de fosfato ácidos en húmedo, da como resultado el desecho de más fosfatos aprovechables que los contenidos en el fosfato mineral de baja pureza al que se refiere fundamentalmente esta invención. Se observará así que el procedimiento de la presente invención permite una recuperación sustancialmente más efectiva de fosfatos aprovechables en el mineral total que la consigue por medio de la mayoría de los actuales procedimientos comerciales.

20 Ejemplo 6

25 En este ejemplo se usó una operación de tipo

30.11.71



discontinuo a escala de laboratorio para simular un procedimiento continuo, con el fin de asegurarse de tener unos balances precisos de materia. Los resultados dados en este caso representan el cuarto ciclo del procedimiento discontinuo, para que la recirculación de los diversos materiales que se recirculan puedan llevar el procedimiento hasta un equilibrio razonable. Los resultados analíticos sobre los materiales de partida y los diversos productos se resumen en la tabla que se adjunta más adelante. El mineral de partida fué molido hasta el siguiente análisis granulométrico:

- 3,2 mm	100%
- malla 2.380 micras	77%
- malla 1.190 micras	55%
- malla 640 micras	41%
- malla 297 micras	28%
- malla 149 micras	15%
- malla 74 micras	7%

Se observará que este análisis granulométrico muestra una molturación en contradicción muy acusada con las molturaciones usadas típicamente en las operaciones comerciales de fosfatos en húmedo, en las que la molturación es típicamente 90% de partículas que atraviesan un tamiz de malla de 74 micras.



Se empleó una lixiviación en dos etapas, de las que en la primera etapa 200 gramos de mineral de nueva aportación se lixiviaron durante tres minutos con ácido diluido a partir de una operación subsiguiente. Esto sirvió principalmente para hacer reaccionar los carbonatos y los fosfatos muy reactivos con la mezcla de ácido clorhídrico-ácido fosfórico. La cantidad de líquido de lixiviación usado en esta operación fué de 442,3 gramos. El líquido de lixiviación tenía un pH de 0,43, y la reacción se efectuó a temperatura ambiente. El líquido procedente de esta primera operación de lixiviación (387,7 gramos) tenía un pH de 0,80, y se retuvo para la subsiguiente recuperación de fosfatos. La torta húmeda se hizo reaccionar después con 340 gramos de ácido clorhídrico al 10%, durante diez minutos a temperatura ambiente. El material que no había reaccionado se separó por filtración y se lavó con 100 gramos de agua. La torta del filtro contenía 0,36 gramos de agua por gramo de torta seca. El peso de la torta en material seco era de 170,1 gramos. La torta, en su mayoría sílice, fué desechada. El líquido de filtración era el material usado para reaccionar con el mineral de nueva aportación al repetir la secuencia antes descrita.

El líquido de lixiviación separado (387,7 gramos a pH 0,8) fué calentado a 45°C y se hizo reaccionar



durante 12 minutos con impurezas precipitadas recicladas (que se describen más adelante). El pH final del líquido era de 0,95. Los sólidos (impurezas) se separaron por filtración y se lavaron con 20 gramos de agua. La torta húmeda del filtro contenía 2,07 gramos de agua por gramo de torta seca, y el peso de la torta en seco era de 8,43 gramos. Esta torta contenía la mayor parte de las impurezas de hierro, aluminio y de fluoruro extraídas del mineral. El líquido, 425,5 gramos, de pH 0,95, se hizo reaccionar con 34,1 gramos de lechada de cal que contenían 5,11 gramos de CaO. La reacción se efectuó a 45°C durante 44 minutos con agitación vigorosa. El pH final era de 2,40. Por filtración se separaron 26,75 gramos de sólidos secos que contenían impurezas de hierro, aluminio y fluoruro, y se reciclaron para su reacción con el líquido como se ha descrito anteriormente, seguida de su extracción final del sistema. El líquido de esta filtración (391,3 gramos) estaba sustancialmente exento de impurezas de hierro, aluminio y fluoruro.

Este líquido se hizo reaccionar después con 25 gramos de lechada de cal que contenían 3,74 gramos de CaO. Esto llevó el pH a 2,87.

30.11.74



25 SET 1974

MINERAL	INSOLUBLES	LIQUIDO DE FOSFATO DE LIXIVIACION CALCIO	YESO	CIH REGENERADO
P ₂ O ₅	6,16%	3,43%	0,04%	4,5 g./l.
CaO	14,8%	5,41%	30,94%	13,5
Fe ₂ O ₃	2,54%	0,29%		
Al ₂ O ₃	11,44%	0,11%		
F	0,57%	0,25%		
SiO ₂	51,95%	8,53%	177 ppm	
Cl	0,02%		(Na ₂ O)	7,5
Na	1,56%			
K	1,46%			
SO ₃	1,30%			
MgO	0,70%			
L.O.I.*	7,7 %			
Peso esp.		1,12		
pH a 25°C		0,80		

* Pérdidas por ignición

	<u>MINERAL</u>	<u>INSOLUBLES</u>
P ₂ O ₅	6,16%	0,90%
CaO	14,8%	7,5 %
Fe ₂ O ₃	2,54%	3,2 %
Al ₂ O ₃	11,44%	10,92%
F	0,57%	0,147%
SiO ₂	51,95%	59,02%
Cl	0,02%	0,64%
Na	1,56%	0,08%
K	1,46%	0,17%
SO ₃	1,30%	5,12%
MgO	0,70%	0,97%
L.O.I.*	7,7 %	-
Peso esp.		
pH a 25°C		

* Pérdidas por ignición

30.11.71



25 SET 1974

<u>SOLUBLES</u>	<u>LIQUIDO DE LIXIVIACION</u>	<u>FOSFATO DE CALCIO</u>	<u>YESO</u>	<u>CLH REGENERADO</u>
0,90%	3,43%	43,04%	0,04%	4,5 g./L.
7,5 %	5,41%	34,05%	30,94%	13,5
3,2 %	0,29%	0,40%		
10,92%	0,11%	0,10%		
0,147%	0,25%	0,20%		
9,02%		0,40%		
0,64%	8,53%	0,05%	177 ppm	
0,08%			(Na ₂ O)	7,5
0,17%				
5,12%				
0,97%				
	1,12			
	0,80			



La reacción se efectuó a 45°C durante 99 minutos, con agitación vigorosa. Precipitó una mezcla de fosfato dicálcico anhidro y fosfato dicálcico dihidratado. El precipitado se separó por filtración y se lavó con 50 gramos de agua por gramo de torta seca. El fosfato de calcio seco pesaba 22,17 gramos y contenía 43,04% de P₂O₅. El contenido de flúor era sólo de 0,20%. Este producto es adecuado para los suplementos alimenticios para animales. Esto representa una recuperación final de fosfato de calcio de 72% del P₂O₅ disponible en el mineral tal como se encuentra al sacarlo del yacimiento. El líquido procedente de esta operación, que contenía principalmente cloruro de calcio, fué evaporado hasta 297,1 gramos y hecho reaccionar con 36,97 gramos de ácido sulfúrico del 97%. El yeso y el ácido clorhídrico formado se separaron por filtración. El yeso se lavó con 100 gramos de agua. La torta seca contenía 1,07 gramos de agua por gramo de torta seca. Se recuperaron 50,5 de yeso seco, adecuado para usarlo para fertilizante o como producto de construcción. El ácido clorhídrico se devolvió al procedimiento inicial.

Ejemplo 7

En otro procedimiento discontinuo, el mineral usado en el Ejemplo 6 se trató con ácido nítrico 3 normal,



usando las mismas cantidades de ácido sobre una base molar. La neutralización se efectuó en dos etapas usando amoníaco como agente neutralizante. En la primera operación, las impurezas fueron separadas del producto de fosfato soluble. El empleo de ácido nítrico parece tener ciertas ventajas, ya que el fosfato férrico es esencialmente insoluble en una disolución diluida de ácido nítrico, menos soluble que en una disolución de ácido clorhídrico. En la segunda operación o etapa de neutralización se separó dical de buena calidad (49,8% de P_2O_5 , 0,44% de flúor). La recuperación del nitrato se efectuó tratando el filtrado de la recuperación del dical con carbonato de amonio, lo que da como resultado la extracción del calcio residual en forma de carbonato de calcio, y la formación de nitrato de amonio. Este es un subproducto valioso per se, y puede recuperarse por evaporación.

En este ejemplo, el total de materiales insolubles en ácido, la recuperación de fosfatos aprovechables, y el nivel de impurezas era perfectamente comparable con los resultados mostrados en el Ejemplo 6, en el que se empleó ácido clorhídrico.

25



5 Esta solicitud, que corresponde a las presentadas en Estados Unidos de América, con fecha 18 de Noviembre de 1970, bajo el Nº 90.542, y 19 de Octubre de 1971, bajo el Nº 190.511, se ácoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20

1ª.- Un aparato cristalizador para precipitar sales metálicas a partir de un ácido mineral, que comprende un depósito, una tubería montada a lo largo del eje del depósito de modo que puede girar, teniendo dicha tubería en un extremo una entrada para una base soluble en agua y en el otro extremo al menos dos ramales que se

25

22-9-74

25 SET



5 dirigen hacia fuera a partir de dicho eje, estando provista cada una de dichas ramificaciones o ramales de al menos un orificio para descargar la base en el depósito, medios para descargar el ácido concéntricamente a lo largo de dicha tubería y al exterior de la misma desde el extremo de alimentación de la tubería hasta una posición próxima a dichos ramales, y medios para hacer girar dicha tubería con respecto a dicho depósito y a dichos medios de descarga.

10 2ª.- Un aparato según la reivindicación 1, en el que dichos medios de descarga incluyen un tubo montado concéntricamente alrededor de dicha tubería.

15 3ª.- UN APARATO CRISTALIZADOR PARA PRECIPITAR SALES METÁLICAS A PARTIR DE UN ACIDO MINERAL.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 SET. 1974

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder

22-9-74
VGD.

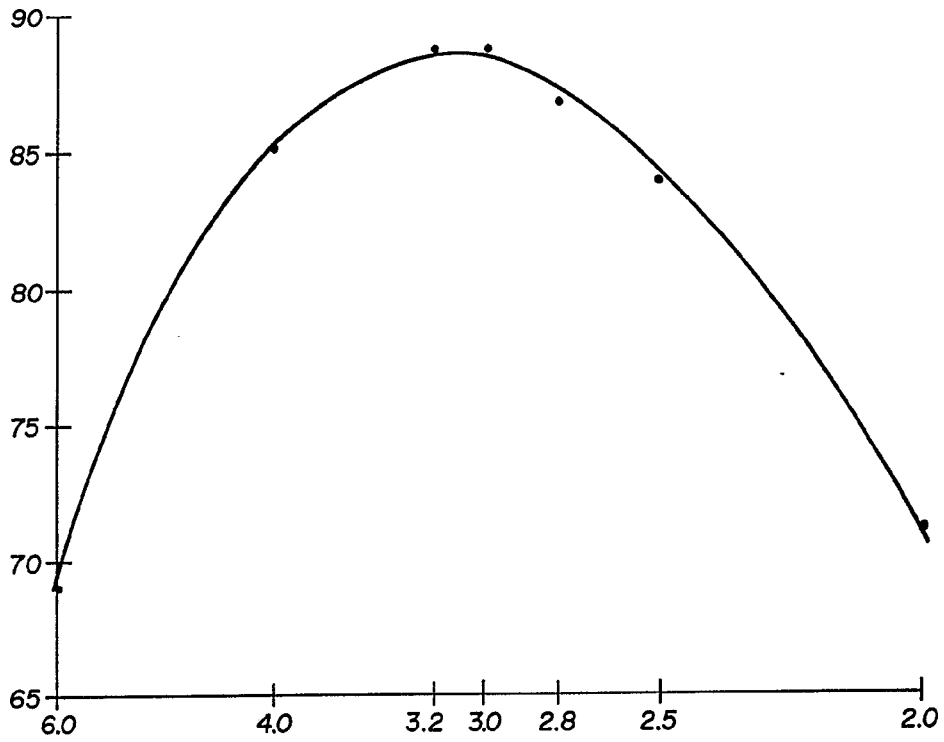


Fig. 1

Alberto de Elzaburu
Por Poder

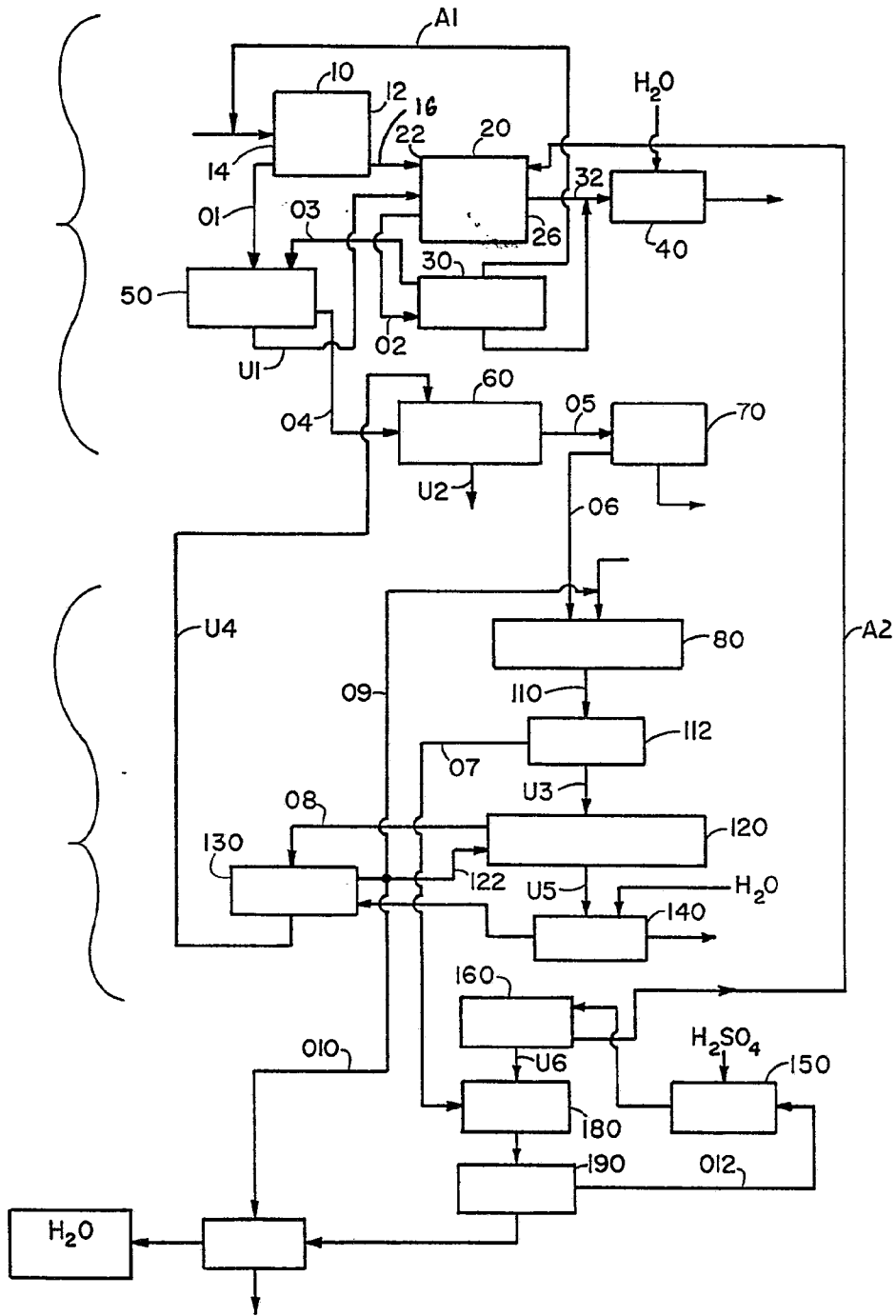


Fig. 2

Alberto de Elzapuru
Por Poder.

PS 702

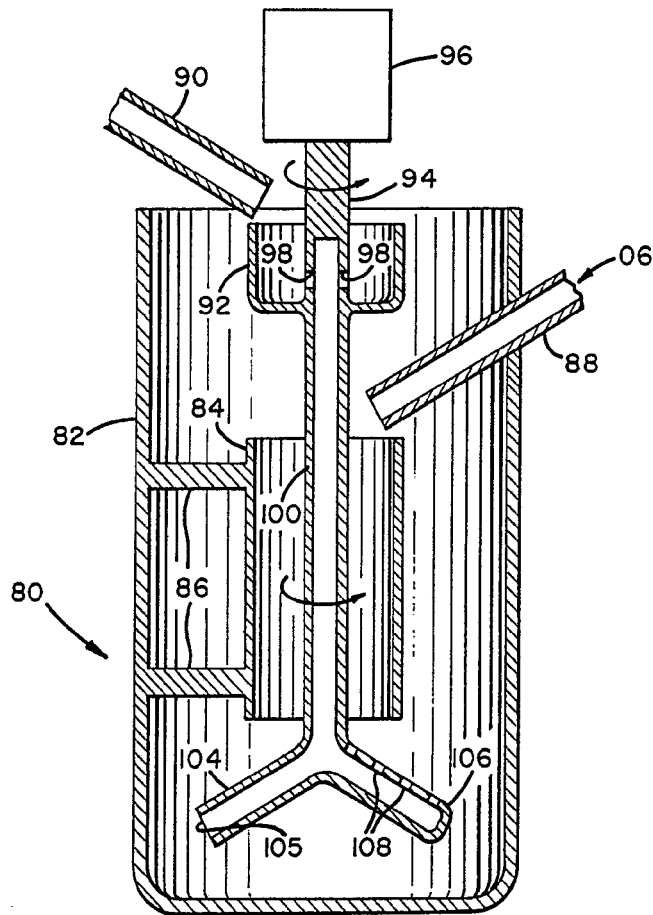


Fig. 3

Alberto de Elzoburu
Por Poder.