

505

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

PATENTE DE INVENCION

EN

ESPAÑA

por veinte años

a favor de PENNZOIL COMPANY

con domicilio en 8015 St. Vincent Street, Shreveport, Louisiana
71106.

de nacionalidad Norte Americana

por METODO PERFECCIONADO PARA EL ACIDULADO DE LA PIEDRA
DE FOSFATO.

de la que es inventor, Erhart Karl Drechsel

Reivindicandose prioridad de las patentes depositadas
en Estados Unidos en 7 de Octubre de 1974 nº 512.877 y
de la Patente nº 608.973 de 29 de Agosto de 1975.

EXTRACTO DEL DESCUBRIMIENTO

Se describe un método para llevar a cabo el acidulado de la piedra de fosfato y para la producción de fosfatos metálicos de alcali puro, fosfatos de calcio, y ácido fosfórico que estén esencialmente libres de fluoruros y la recuperación de los valores de flúor a partir de la piedra de fosfato inicial en una forma útil. Las fases de que se compone el método comprenden la acidulación inicial de la piedra de fosfato con una solución fosfórica ácida que -
5 contenga los suficientes valores de metal alcalino para -
10 proveer al sistema de R_2O , donde R es el metal alcalino, -
para solubilizar los fosfatos y formar un precipitado insoluble que comprende una mezcla de impurezas, arena (SiO_2) y los fluoruros, de donde se puedan recuperar los fluoruros \neq
15 de una forma utilizable. En las realizaciones preferidas, -
después de haber retirado el precipitado que contenga los -
fluoruros, una parte de la solución de ácido fosfórico y de fosfato de calcio se hace reaccionar con el ácido sulfúrico y el $RHSO_4$, o el R_2SO_4 , donde R es el metal alcalino, para -
20 formar una solución de RH_2PO_4 y la solución fosfórica ácida es reciclada a la acidulación inicial con el fin de proveer el R_2O y el relleno de ácido fosfórico. El resto de la solución de fosfato de calcio y de ácido fosfórico puede ser sometida a un nuevo proceso con el fin de recuperar los productos útiles, tales como el fosfato de monocalcio y/o el fosfato de bicalcio, el ácido fosfórico, los fosfatos de alcali metálico y el sulfato de calcio.

REFERENCIAS CRUZADAS CON LA SOLICITUD RELACIONADA CON LA INVENCION

30 La presente es una continuación en parte de la solicitud

número de serie 512.877, registrada el 7 de octubre de 1974, que lleva por título "Producción de Fosfatos Libres de Fluoruro".

ANTECEDENTES Y CAMPO DE APLICACION DE LA INVENCION

5 Esta invención está relacionada con un método para la producción de fosfatos de álcali metálico y de ácido fosfórico mediante la acidulación de la piedra de fosfato y, más particularmente, con un método para realizar el acidulado de la -
10 piedra de fosfato en ausencia, sustancialmente, de evolución del flúor, la recuperación de fluoruros como valores sólidos útiles, y recuperación de productos libres de fluoruro.

DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

15 La instalaciones dedicadas a la producción de ácido fosfórico se hacen funcionar en la actualidad mediante la utilización de un proceso, básico y bien conocido, para realizar el acidulado de la piedra de fosfato, que comprende la reacción de la piedra con ácido fosfórico y con la subsiguiente reacción del ácido fosfórico, por ejemplo con la ayuda del amoníaco, -
20 para producir fosfato de monoamoníaco (MAP) y fosfato de bigamoníaco (DAP). El ácido fosfórico que se ha formado siguiendo este proceso se denomina ácido fosfórico de proceso húmedo. En su reacción, uno de los subproductos es el yeso, que tiene la fórmula química $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La totalidad de la piedra de fosfato, esencialmente, contiene cierta cantidad de -
25 flúor, normalmente del orden del 3.0 al 4.0 por ciento, y la reacción al acidulado genera por lo general fluoruros gaseosos.

30 En años recientes, las leyes y reglamentos sobre la contaminación, tanto por lo que se refiere al aire como al agua, se han hecho cada vez más estrictas, y en la actualidad se -

están haciendo cumplir con mayor rigor. Las compañías operativas han tenido muchos problemas en relación con la contaminación a causa de la emisión de flúor a la atmósfera, y con el subproducto yeso de estas fábricas de ácido fosfórico. Así, uno de los problemas importantes en el funcionamiento de estas instalaciones destinadas a la producción de ácido fosfórico por proceso húmedo ha sido el de los costosos métodos para la manipulación de grandes cantidades de compuestos de flúor que son liberados en los efluentes, gaseosos y acuosos, de dichas instalaciones. En algunos complejos de fabricación de fosfato, llegan desde 10.000 hasta 30.000 toneladas por año de compuestos de flúor que pueden ser liberados siguiendo diversos métodos. Se ha estimado que en una fábrica típica de ácido fosfórico por proceso húmedo, una parte de los fluoruros son lanzados a la atmósfera en forma gaseosa, como por ejemplo el fluoruro de hidrógeno y el tetrafluoruro de silicio, que pueden dar lugar a que se destruya la vegetación y afectar a otras instalaciones que se encuentren en una proximidad cercana a la fábrica, en el caso de que no sean depurados, y los sistemas de depuración de esta clase no siempre tienen efectividad. Una segunda parte del flúor se encuentra en los vertederos de yeso, y está sometida a filtrarse a las aguas y corrientes freáticas. Todavía, otra porción más del flúor permanece en los productos finales, y cuando dichos productos se utilizan, como por ejemplo cuando se añaden fertilizantes al terreno, cambian los niveles solubles e insolubles del fluoruro. Ha sido solamente en años recientes que se han llevado a cabo estudios sobre los efectos que producen los fluoruros contenidos en el producto final, y las indicaciones parecen demostrar que

ramente que pueden tener un efecto deletéreo en la capacidad de producción del terreno a largo plazo. Véase, por ejemplo, Kudzin y sus colegas, "Chem Ab.", 73, 870534, - (1970).

5 En estos sistemas, cualquier tecnología de ácido por el proceso húmedo de tipo convencional lleva a cabo dos objetivos principales, a saber (1) la acidulación de la piedra de fosfato, y (2) el crecimiento de los cristales de sulfato de calcio fácilmente filtrables, sea como el
10 bihidrato (yeso) o como el hemihidrato. La tecnología de tipo convencional del ácido fosfórico lleva a cabo los - dos objetivos a que nos referimos de forma esencialmente simultánea, lo que conduce a un determinado número de pro-
15 blemas del medio ambiente y de purificación casi de inmediato. La presencia de ácido sulfúrico fuerte en la fase de acidulado libera los fluoruros como HF, SiF_4 y/o H_2SiF_6 . Esto presenta una seria contaminación por el fluoruro y el subsiguiente problema para la recuperación. Además, a menos que los niveles de exceso del sulfato sean controlados muy
20 a fondo y con todo cuidado, los diminutos cristales de yeso pueden y llegan a cegar las partículas de roca, lo que por lo general da como resultado una recuperación deficiente del P_2O_5 . La presencia del H_2SiF_6 libre en el sistema ácido con-
25 duce a la producción de una gran cantidad de costra y a unos costes excesivos de mantenimiento, incluso cuando se dispone de características de proyecto mejoradas para reducir este efecto. Existe una gran cantidad de literatura y de técnicas patentadas en relación con los intentos realizados para retirar los valores del fluoruro de la piedra de fosfato que contig-
30 ne flúor en el funcionamiento de una fábrica productora de

ácido fosfórico, incluyendo los métodos para la supresión de la evolución de los valores del fluoruro en realización de un proceso, y/o en el intento por depurar el flúor de los gases efluentes y de las aguas residuales. Dos de los métodos en cuestión se describen en las patentes de los Estados número 2.954.275 y 2.976.141^q concedidas a Catothers y sus colegas, que utilizan compuestos de sodio o de potasio para la supresión de los fluoruros de forma que éstos queden concentrados en la torta de yeso. En estas patentes se indica que esto se logra mediante la adición de una cantidad supre-
 5
 10
 15

otra de las patentes de la técnica anterior son notorias por haber tratado también de superar el problema de la evolución del flúor y de la reducción de la cantidad de flúor contenida en los productos finales. Una referencia de este tipo la constituye la patente británica nº 735.086 (1955), que describe la acidulación de la piedra de fosfato mediante un procedimiento en dos fases, con la utide un potente ácido mineral, como por ejemplo el ácido nítrico o el ácido clorhídrico. De acuerdo con lo que se establece en esta patente, se lleva a cabo una acidulación inicial a baja temperatura, a 20-500 C, con la adición de un álcali, como por ejemplo amoníaco o cal, como agente precipitante en una cantidad suficiente para lig-
 20
 25
 30

Realizado la precipitación y la retirada opcional de este precipitado, que la firma que ha obtenido la patente indica que es fluoruro de calcio, la mezcla se calienta hasta 75° C, y el acidulado se completa mediante la adición de -
5 una nueva cantidad de agente precipitador alcalino. Esta -
patente, sin embargo, no hace sugerencia alguna sobre el -
al uso de un potente ácido mineral, incluso en el procedimiento de baja temperatura, vaya a proveer necesariamente la suficiente reacción como para que dé como resultado, por lo
10 menos, alguna evolución del flúor. Más aún, resulta dudoso que el precipitado recuperado lo sea en forma de un fluoruro de calcio. En consecuencia, aun cuando la firma propietaria de la patente apreciaba el concepto de intento de retirada de los fluoruros con anterioridad a la terminación de
15 la reacción de acidulado, resulta claro a través de la lectura de esta patente que no alcanzó el propósito buscado. En un proceso similar, en la patente de los Estados Unidos número 3.431.096 concedida en favor de Hill y sus colegas, se describe un proceso para la reducción de la evolución de
20 los valores del flúor en la formación del fertilizador super fosfato triple mediante la reacción de la piedra de fosfato y el ácido fosfórico, en la que se añade amoníaco o urea para suprimir la evolución del flúor. Sin embargo, esta patente, no se hace provisión alguna por lo que se refiere a la re-
25 tirada de los valores del flúor del producto y, naturalmente, incluso si se evita la evolución del flúor, los valores del flúor quedarán retenidos en el producto resultante, y en consecuencia, distribuidos al terreno cuando se utilice como abono.

En una serie de patentes que han sido concedidas desde me-

diados de la década de los años cuarentas hasta principios de la de los sesenta se describen procesos para la defluorinación de la piedra de fosfato y la producción de fosfatos de calcio desfluorados. En estas patentes, los números 5 2.337.498 ; 2.442.969 ; 2.893.834 y la número 2.997.367, la reacción de defluorinado se lleva a cabo sometiendo una mezcla de piedra de fosfato, ácido fosfórico y de material de álcali metálico a la calcinación es decir, mediante la reacción a temperaturas que alcanzan incluso los 1000° a 2200° 10 C. Evidentemente, en estas condiciones, el flúor va a ser desarrollado con rapidez o, si no se desarrolla, ciertamente - quedará en el producto final, y dicho producto será un alimento para animales. En consecuencia, estas patentes no ofrecieron una solución al problema de la evolución del flúor y 15 del flúor que queda en en el producto final. Dos patentes - adicionales, que se refieren a los procesos de este tipo son la 2.567.227 y la 2.728.635 , concedida en favor de Miller, que describen el acidulado de la piedra de fosfato con el ácido fosfórico para formar el fosfato de monocalcio, enfriándolo 20 para solidificar el fosfato de monocalcio y convertir luego éste en fosfato de bicalcio por medio de la hidrólisis. En la patente anterior, en la primera de ellas, se indica que el flúor de la piedra se evapora en el sistema, circula por todo el sistema y/o sale del sistema con el fosfato de calcio. La segunda de la patente indica que el proceso de la pa 25 tente 2.567.227 producía un producto de fosfato de calcio final que tiene un contenido en flúor demasiado alto para que sea de la clase apta para alimento de animales. La solución a este problema, en la segunda de las patentes citadas, era la adición de algún ácido sulfúrico disuélto en la fase de 30

acidulado que, naturalmente, conduciría a una evolución adicional del flúor durante la primera fase.

Existe también patentes conocidas en esta técnica que indican que es sabido el acidulado de la piedra de fosfa
5 to con ácido fosfórico para a continuación recuperar el fosfato de monocalcio sólido mediante el sufrimiento de la solución resultante y la recuperación del fosfato de monocalcio. Los procesos de este tipo se describen, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos números -
10 3.494.735 y 3.645.676. Además, las patentes de los Estados Unidos 3.619.136 y 3.792.151 concedidas en favor de Case, describen la reacción de la piedra de fosfato con el ácido fosfórico de reciclo a temperaturas de aproximadamente 125 a 180° F (52° C a 83° C) para formar una solución de
15 fosfato de monocalcio. haciendo reaccionar esta última solución con ácido sulfúrico para producir ácido fosfórico y sulfato de calcio, precipitando el sulfato de calcio y reciclando una porción del ácido fosfórico a la reacción de la piedra de fosfato. Estas patentes señalan que en las con
20 diciones que se citan, los fluoruros no son evolucionados, sino que permanecen principalmente sin reacción y pueden encontrarse con los materiales insolubles, aun cuando una parte permanezca en el producto de solución de ácido fosfórico. Así, los productos van a ser contaminados con fluo-
25 ruros. También se sabe como reaccionar la piedra de fosfato o una forma solubilizada con ácido sulfúrico y $KHSO_4$ en combinación con otras fases, y esta reacción se describe en las patentes números 3.697.246 y 3.718.253 de los Estados Unidos. Ninguna de estas patentes describe la combinación única de
30 fases y las ventajas que se alcanzan por el proceso de esta

invención.

Otras patentes correspondientes a la técnica del ácido fosfórico y el fluoruro sugieren métodos para la utilización de plantas de depuración y de reciclado en un esfuerzo por contener o convertir los fluoruros evolucionados de forma que pueda ser recuperada la mayor cantidad posible de flúor. Sin embargo, en todos estos sistemas anteriores para solventar el problema, en ningún caso se hacen provisiones para la disposición de la cantidad de fluoruro, del orden de aproximadamente una décima parte o más, contenida en el producto final, ni se hace provisión alguna para convertir los fluoruros en productos que sean útiles.

La patente finlandesa nº 47.081 describe la reacción del K_2SiF_6 con KOH y cal con el fin de formar finalmente fluoruro de calcio. Sin embargo, el K_2SiF_6 no se obtiene del acidulado de la piedra de fosfato.

Hay que comprender, por lo tanto, que el proceso de la invención permite obtener una mejora sobre los procesos de las referencias que se han discutido en la presente, así como todas las demás referencias de las que el solicitante es conecador. La presente invención ofrece un sistema que sirve para eliminar sustancialmente el problema de la evolución del fluoruro en el proceso de acidulado de la piedra de fosfato que contiene flúor con el ácido fosfórico, la recuperación de los productos útiles a través de la reacción del acidulado y la recuperación del flúor contenido en la piedra en una forma que sea utilizable. En consecuencia, la presente invención ofrece una combinación única de fases y de ventajas que no se han podido apreciar hasta el momento presente en las técnicas anteriores, ya que ninguna de estas referencias anteriores descri

de la combinación única de fases y de resultados de esta invención.

RESUMEN DE LA INVENCION

Por lo tanto, uno de los objetos que se persigue con este invención es el producir ácido fosfórico relativamente puro y fosfatos de metal alcalino relativamente puro que estén esencialmente libres de fluoruros, de hierro, aluminio, magnesio y otras impurezas.

Otro de los objetos perseguidos por esta invención es el de proveer un procedimiento de fases múltiples para la producción de fosfatos de metal alcalino sustancialmente puro a partir de la piedra de fosfato de forma tal que se elimine esencialmente la evolución del flúor y, por lo tanto, la contaminación, y para permitir la recuperación efectiva de los fluoruros en forma sólida de la reacción.

Otro de los objetos, uno más, de esta invención es el de producir fosfatos de potasio relativamente puros y ácido fosfórico puro a partir de la piedra de fosfato de tal forma que se eliminen, o que se reduzcan en gran manera, las pérdidas de K_2O y, sin embargo, poder recuperar los fluoruros en una forma utilizable.

Otro objeto más de la invención es el de proveer un proceso de fases múltiples para el tratamiento de la piedra de fosfato en forma tal que se concentren los compuestos de fluoruro insolubles en forma recuperable de forma que puedan ser sometidos a un proceso para la recuperación del flúor y del K_2O , y reducir la contaminación del medio ambiente y los productos finales a causa de la presencia de los compuestos del flúor.

Todavía otro de los objetos de la presente invención es

el de facilitar un método para el acidulado de la piedra de fosfato con ácido fosfórico en presencia del K_2O que sirve para precipitar los fluoruros y las impurezas de la piedra en forma recuperable.

5 Otros objetos y ventajas de la presente invención resultarán evidentes conforme se vayan avanzando en la descripción de la misma.

Para satisfacer los objetivos y las ventajas que se han relacionado más arriba ha sido previsto, por esta invención,
10 un método para el acidulado de la piedra de fosfato y para producción de fosfatos de calcio prácticamente puros, fosfatos de metal alcalino y ácido fosfórico que estén esencialmente libres de fluoruros, hierro y aluminio, impurezas todas, y en el que los valores del flúor en la piedra de fosfato inicial puedan ser recuperados en una forma utiliz-
15 ble. Las fases de este método comprenden el acidulado de la piedra de fosfato con una solución de ácido fosfórico que contenga valores de metal alcalino como R_2O , donde R es el metal alcalino, en cantidades suficientes para solubilizar los fosfatos y formar un precipitado filtrable insoluble -
20 que comprenda una mezcla de impurezas, arena (SiO_2) y los fluoruros tales como el R_2SiF_6 donde R es el metal alcalino, de la que se puedan recuperar los fluoruros en forma utilizables retirando el precipitado y recuperando de la reacción de acidulado una solución de fosfato de calcio en ácido fos-
25 fórico. En una realización preferida, por lo menos una parte de la solución de ácido fosfórico y de fosfato de calcio disuelto se reacciona con ácido sulfúrico y $RHSO_4$ o R_2SO_4 - donde R es el metal alcalino, para formar una solución de
30 RH_2PO_4 y ácido fosfórico y reciclando por lo menos una por

ción del RH_2PO_4 en solución hasta el acidulado inicial para proveer los valores K_2O y el ácido fosfórico. Igualmente, - se han provisto métodos para la recuperación de productos - útiles, tales como el fosfato de monocalcio, el fosfato de bicalcio, el ácido fosfórico, los fosfatos de metal alcalinos, el sulfato de calcio y los valores de fluoruro. En las realizaciones alternativas, la solución de fosfatos de calcio y - de ácido fosfórico recuperada de la reacción del acidulado - puede ser sometida a un proceso para recuperar los fosfatos de calcio y el ácido fosfórico, o la solución se puede hacer reaccionar con una sal de la fórmula RH_2SO_4 o R_2SO_4 , donde R es el metal alcalino, para formar un fosfato de bihidrógeno de metal alcalino, o un fosfato de bihidrógeno de metal alcalino y ácido fosfórico y sulfato de calcio. Se proveen procedimientos adicionales para la recuperación del fosfato de bihidrógeno de metal alcalino y el ácido fosfórico producidos y el CaSO_4 ; para la deshidratación de los fosfatos de bihidrógeno de metal alcalino para formar polifosfatos de metal alcalino; para la recuperación de los valores de uranio radiactivo de las soluciones de ácido fosfórico/fosfato; y para la formación de fósforo elemental a partir de los fosfatos de calcio. Igualmente se ha provisto una serie de procedimientos continuos para llevar a cabo estas reacciones.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

Hacemos ahora referencia al dibujo que acompaña a esta solicitud, en el que la figura 1 muestra una hoja de distribución en diagrama en referencia con el proceso general de la presente invención; y la figura 2 muestra una realización preferida, incluyendo las variaciones alternativas del proceso - para llevar a cabo el proceso específico de la presente inven

ción.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Como se ha indicado más arriba, esta invención se refiere a un procedimiento de fases múltiples para la preparación de productos esencialmente libre de fluoruro, -
5 preferentemente fosfatos de metal alcalino y ácido fosfórico, mediante el acidulado de la piedra de fosfato, cuyo procedimiento se lleva a cabo en ausencia sustancialmente de la contaminación producida por el flúor, y es el que
10 los fluoruros pueden ser recuperados en una forma que sea utilizable. Como se sabe, la mayoría de los minerales de fosfatos de importancia comercial que se extraen en este país, y particularmente aquellos procedentes de las minas de Florida, contienen del 2 al 4% de flúor después de haber sido
15 beneficiados. El flúor es un constituyente de la fluorapatita, que comúnmente se expresa $Ca_5(PO_4)_3F$ y puede estar igualmente presente como fluorosilicato de calcio ($CaSiF_6$). El sílice es un componente de la piedra de fosfato, y es por lo general abundante en la mayoría de las clases de piedras que comúnmente se utilizan en la producción del ácido fosfórico de proceso húmedo. En los procesos usuales los
20 compuestos de flúor de la piedra de fosfato reaccionan con el ácido sulfúrico durante el ataque a la piedra, de forma que el flúor aparece en forma de vapor como ácido fluorhídrico (HF), tetrafluoruro de silicio (SiF_4) u otro gas, y en la solución de ácido fosfórico como ácido fluorosilícico -
25 (H_2SiF_6) y/o sales de fluorosilicato u otras formas. Los ácidos de la piedra con bajo contenido en silicio pueden contener también fluoruro de hidrógeno libre. Como ya se
30 ha dicho más arriba, las instalaciones dedicadas a la ob-

tención de ácido fosfórico han sido un fuente agravante de contaminación del aire y del agua y, lo que probablemente es más importante, los fluoruros se han convertido en contaminantes en los fertilizadores, producto final, o en otros productos comerciales procedentes de estas fábricas. La presente invención consideramos que ofrece una solución de importancia en los problemas de la contaminación por fluoruro, al ofrecer un procedimiento para la reducción de la evolución del fluoruro al tiempo que se recupera prácticamente la totalidad de los fluoruros en forma sólida y con ello se impide que los fluoruros puedan contaminar el medio ambiente y los productos deseados. La presente invención prevé igualmente una serie de productos sustancialmente más puros y más útiles, así como nuevos procedimientos para la obtención de estos productos sin la contaminación del fluoruro.

Como ya se ha dicho más arriba, en un aspecto el proceso de esta invención se refiere a la preparación de los fosfatos de metal alcalino y del ácido fosfórico, y en una realización principal de la invención, el fosfato de metal alcalino de bihidrógeno de metal alcalino. Un producto preferido es el KH_2PO_4 , que contiene altos nutrientes de alimentación de plantas, y que es grandemente apreciado como fertilizante. El NaH_2PO_4 , un producto alternativo, es utilizado ampliamente en la industria de los detergentes y en otros campos. El proceso de la presente invención se lleva a cabo de una forma continuada en la realización óptima.

En la fase inicial del proceso al que se refiere la presente invención, la piedra de fosfato, cualquiera que sea su origen, pero por lo general del tipo que se describe más

arriba, que contenga por lo menos algunos fluoruros, es acidulada con una solución de ácido fosfórico que contenga valores de R_2O , donde R es el metal alcalino, desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 105° C, y preferentemente desde unos 70° hasta 95° C, durante un tiempo suficiente para que alcance sustancialmente la acidulación completa, por lo general de media a 3 horas, lo que depende de la temperatura de la reacción, y utilizando una solución suficiente del ácido fosfórico para solubilizar completamente el fosfato de calcio formado. En esta fase, hay que haber empleado también los valores de R_2O suficientes en la solución de ácido fosfórico para causar la precipitación de los fluoruros como precipitados filtrables densos, principalmente como R_2SiF_6 , conjuntamente con las impurezas SiO_2 y al y Fe. En la realización preferida, los valores de R_2O son previstos por las sales de RH_2PO_4 contenidas en una solución de reciclado de ácido fosfórico. KH_2PO_4 es preferida especialmente; sin embargo se pueden utilizar otras entradas de R_2O donde el R es el metal alcalino, como por ejemplo el KOH , K_2CO_3 , el formato de potasio ($HCOOK$), el acetato de potasio (CH_3COOK), etc. En general, los valores de R_2O pueden ser definidos como cualquier material de potasio o sodio que ionice en los sistemas de esta invención y que pueda causar precipitado de los fluoruros como se enseña aquí.

EN la realización de este paso inicial, la cantidad de solución de ácido fosfórico que contenga los valores R_2O , preferentemente el KH_2PO_4 , se utiliza con el exceso suficiente para efectuar un acidulado sustancialmente completo y la solubilización del calcio en la piedra de fosfato. El contenido en P_2O_5 del ácido fosfórico debe estar en la escala desde -

aproximadamente 20 hasta 55%, y preferentemente desde aproximadamente el 25 al 40% por peso. En líneas generales, debe haber un exceso de ácido fosfórico y preferentemente alrededor de 35 a 90 mols de ácido por cada 6 mols de fofato en la piedra de fosfato, o una relación molar de P_2O_5 en el ácido hasta P_2O_5 en la roca de alrededor de 6 a 1 hasta 15 a 1, respectivamente. Igualmente, de alrededor de 1.0 hasta 10 mols de R_2O , preferentemente más de aproximadamente un mol, con el fin de dar un ligero exceso de R_2O , debie
5 ra estar presente por cada tres mola de piedra de fosfato - de la formula $Ca_9(PO_4)_6-CaF_2$. En la realización principal - de esta invención, la corriente de reciclado recuperada como producto final de la reacción se utiliza para acidular la - piedra como se describe más adelante en el presente, y con-
10 tendrá estas relaciones preferidas de reactivos. Así pues, la presente invención se presta principalmente a llevar a - cabo el proceso de esta invención en una forma continuada.

Como ya se ha dicho, el ácido fosfórico se encuentra pre
sente en cantidades suficientes como para solubilizar el fofato de calcio contenido en la piedra de fosfato. Además, -
20 los valores de R_2O , como por ejemplo la sal RH_2PO_4 están contenidas en el ácido fosfórico en una cantidad suficiente para que precipite los fluoruros presentes como sólidos crist
linos densos que pueden ser recuperados con facilidad. De esta
25 forma, durante la fase de acidulado, mientras los fosfatos de calcio son solubilizados, se produce la precipitación de una mezcla de sólidos de la que se pueden recuperar los fluoruros. Este precipitado comprende arena, o SiO_2 , los fluoruros esen-
cialmente como el R_2SiF_6 e impurezas tales como los fosfatos
30 de hierro y de aluminio. Como quiera que el precipitado se -

encuentra presente en forma de sólido cristalino denso, puede ser retirado mediante el filtrado o la decantación de la solución de licor madre de fosfato de calcio en ácido fosfórico. En consecuencia, se apreciará que durante esta fase, que se lleva a cabo en condiciones relativamente suaves, los fluoruros son esencialmente insolubilizados como R_2SiF_6 , las impurezas no son peptizadas para formar suspensiones coloidales, y hay poca costra, si hay alguna, debida a la presencia del H_2SiF_6 libre en la solución. El precipitado sólido resultante puede ser separado por decantación, mediante el uso de un espesante, un filtro, una centrifuga o un hidración. Daba apreciarse que el uso del ácido fosfórico como el ácido tratante para acidular la piedra de fosfato representa una importante incorporación de la invención. A este respecto, el ácido fosfórico utilizado debe distinguirse de los ácidos minerales más potentes, tales como el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, el ácido clorhídrico y otros similares. Como se muestra en muchos libros estándar de referencia, el ácido fosfórico tiene una constante de ionización más débil que los ácidos minerales del tipo mencionado. Por lo tanto, a causa de la naturaleza más débil del ácido fosfórico, bajo las condiciones de reacción citadas para llevar a cabo la reacción de acidulación y en presencia del ion de metal alcalino, no se presentará un problema por lo que se refiere a la evolución de los materiales de fluoruro de la piedra conforme continúa la reacción de acidulación. Esto distingue el uso del ácido fosfórico de los ácidos más potentes, tales como el ácido sulfúrico, el ácido nítrico y el ácido clorhídrico como aquellas ácidos causarían, bajo muchas condiciones, la evolución de -

por lo menos parte del fluoruro durante la reacción de acidu-
lación. Mediante el término ácido fosfórico que se utiliza -
se quiere significar que es un ácido que es ionizado a menos
del 90% a una potencia o contracción de 0.1 Normal. Siguiendo
5 este criterio, el ácido fosfórico es considerado que es modera-
damente potente antes que un ácido potente. Siendo la misma
definición, el ácido sulfúrico, el ácido nítrico y el ácido -
clorhídrico son ionizados a concentraciones 0.1 normal al 90%,
el 92% y el 93% respectivamente, y se considera que son áci-
10 dos potentes. Otro criterio para la definición de la potencia
ácida es mediante la constante de ionización. Así, el ácido
fosfórico y cualquier ácido que se utilice en la reacción de
esta invención tendrá una constante de ionización de no más
de 7.5×10^{-3} .

15 Aun cuando no deseamos estar atados por ninguna teoría en
cuanto al mecanismo del proceso, se cree que durante la reacción
de acidulación, la presencia del R_2O en exceso, donde R es el
metal alcalino, en la corriente de reciclado conduce al equi-
librio de la reacción hacia la producción del R_2SiF_6 , produc-
20 to que se precipitará como sólido cristalino que puede ser re-
tirado con facilidad.

Esto supone un contraste con otros productos precipita-
dos que son coloidales y difíciles de separar y con el acidulad
normal por el proceso húmedo que por lo general desarrolla una
25 porción de fluoruros en forma gaseosa. El producto precipitado
de esta invención tiene una estructura cristalina distinta, cu-
ya característica, cuando se une con su alta densidad, permite
la segregación de fluoruros al mismo tiempo que la arena, o SiF_2
30 en el precipitado, casi exclusivamente. En consecuencia, este
es un aspecto esencial y especialmente nuevo de esta invención.

El precipitado resultante, que contiene el SiO_2 y la mezcla con el K_2SiF_6 puede ser sometido de nuevo según se desea para recuperar los valiosos componentes de fluoruro contenidos en el mismo. Así, pues, en una alternativa la mezcla puede -
5 hacerse reaccionar con hidróxido de metal alcalino para formar fluoruros de metal alcalino, SiO_2 y agua, de lo que se - pueden recuperar caliosos fluoruros de calcio mediante la reacción con hidróxido de calcio. Si así se desea, el fluoruro de calcio puede hacerse reaccionar de nuevo con ácido sulfúrico para producir yeso y fluoruro de hidrógeno. Estas fa-
10 ses de recuperación se pueden demostrar mediante las siguientes ecuaciones: 1) $\text{K}_2\text{SiF}_6 + 4\text{KOH} \xrightarrow{\text{arena}} 6\text{KF} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



15 Una vez que se haya concluido la reacción de acidulación, los precipitados de fluoruro insoluble/arena se retiran del sistema en la forma que se ha descrito, con el fin de proveer una solución resultante de fosfato de calcio, por lo general fosfato de monocalcio, en ácido fosfórico. Incluso después
20 de la retirada de los fluoruros precipitados, esta solución puede contener cantidades pequeñas de impurezas coloidales en suspensión, y para las aplicaciones preferidas, estas impurezas se pueden retirar mediante los métodos convencionales de espesado y de separación con el fin de producir pro-
25 ductos finales de alta pureza. Evidentemente, cuando los productos de pureza más baja resultan satisfactorios, esta fase de separación puede ser omitida.

En una realización altamente preferida de la presente invención, la reacción inicial de acidulado se lleva a cabo a
30 una temperatura de alrededor de 90° a 100° C, hasta que el

acidulado queda generalmente completado y cualquier material que no esté disuelto, contenido en la mezcla en dicha fase, se separa a aproximadamente la misma temperatura, por ejemplo, alrededor de los 99° C. A esta temperatura, los insolubles -
5 comprenden principalmente arena, lodo y otros materiales de este tipo, pero no necesariamente el fluosilicato de metal al calino.

La solución transparente resultante se enfría entonces con rapidez en aproximadamente 40 a 50° C con el fin de obtener 7
10 un precipitado cristalino del fluosilicato de metal alcalino y este último producto es separado mediante el espesamiento y/o el filtrado. El sólido resultante, fluosilicato de metal alcalino es relativamente puro y es apropiado para ser procesado para la recuperación del fluoruro de calcio o de otras -
15 productos, como se ha hecho constar más arriba. La solución obtenida de esta separación es una solución de fosfato de monocalcio en ácido fosfórico, y puede ser tratada en la forma que se describe en el presente. Esta realización, pues, ofrece un procedimiento para efectuar una separación preliminar de los
20 lodos y de los fluosilicatos de metal alcalino, de forma que este último se obtiene en una forma relativamente pura.

Después de que estos productos sólidos han sido retirados, la solución resultante puede ser procesada en la forma que se dae con el fin de recuperar los valiosos productos contenidos
25 en la misma .

Así, la solución puede ser enfriada o evaporada el agua de la misma con el fin de causar la precipitación del fosfato o de monocalcio sólido, y separar este sólido del ácido fosfórico. Alternativamente, en el grupo de condiciones apropiado, la solución puede ser calentada para precipitar el fosfato de bicalcio,
30

de acuerdo con el diagrama de fase publicado por Von Wazer ("Phosphorus and its Compounds"- El fósforo y sus compuestos - Vol. 1, 1958). Sin embargo, en el aspecto preferido, esta solución se divide en dos porciones con una porción utilizada para proveer la corriente de reciclado para la fase de acidulado, y la segunda porción para proveer a la recuperación de otros productos. Basándose en la cantidad de piedra y en la corriente de reciclado que se esté reaccionando, debe retirarse una cantidad suficiente de la corriente, es decir, de la segunda porción, con el fin de retirar tres mols de P_2O_5 del sistema con el fin de mantener la cantidad apropiada de H_3PO_4 y RH_2PO_4 de reciclado en el sistema.

En este proceso, la porción de la solución transparente - que hay que reciclar se retira, y preferentemente contendrá aproximadamente 60 mols de fosfato de monocalcio y aproximadamente 340 mols de H_3PO_4 . Esta solución se hace reaccionar con una mezcla de ácido sulfúrico y de sulfato de metal alcalino ($RHSO_4$, R_2SO_4 o su mezcla) en proporciones estequiométricas - (preferentemente unos 5 mols de $KHSO_4$ y 55 mols de H_2SO_4 , o 2.5 mols de K_2SO_4 y 57.5 mols de H_2SO_4) para formar la sal de RH_2PO_4 , el ácido fosfórico y un precipitado de $CaSO_4$ mediante la reacción a una temperatura de aproximadamente 500 a 900 C durante media a ocho horas. Cuando se retira el precipitado de $CaSO_4$ por filtración, se recicla una cantidad suficiente de la solución resultante de RH_2PO_4 en ácido fosfórico (a una relación de alrededor de 35 mols de H_3PO_4 y un mol de RH_2PO_4), al reactor principal con el fin de efectuar el acidulado de 6 mols de piedra.

Si se desea, una porción de esta corriente pueda ser tratada para la recuperación de los valores de uranio desde el H_3PO_4 ,

como se describe más adelante en el presente.

La segunda porción de la solución de fosfato de calcio en H_3PO_4 puede ser retirada del sistema para el posterior procesado, y la recuperación de la misma de los productos que sean útiles. En una realización de esta invención, la solución se retira a un cristizador, se enfría y se mantiene a una temperatura de unos 25° hasta aproximadamente 60° C, preferentemente sometida al vacío, por un espacio de tiempo suficiente para inducir la cristalización y la precipitación del fosfato de monocalcio. En estas condiciones se puede precipitar alrededor del 20 al 80 por ciento en peso, y preferentemente alrededor del 30 al 60 por ciento en peso del fosfato de monocalcio. Después de la cristalización, el fosfato de monocalcio sólido puede ser separado de la solución restante de fosfato de monocalcio en ácido fosfórico como por ejemplo mediante el filtrado, centrifugado o por cualquier otro medio de separación, como por ejemplo un espesante/separador. El monofosfato de calcio sólido puede retirarse entonces para su posterior reacción o proceso como se describe más adelante en el presente. La solución resultante de fosfato de monocalcio en ácido fosfórico puede ser utilizada igualmente.

Llegados a este punto, debe hacerse constar que el fosfato de monocalcio sólido recuperado en un producto de alta pureza, toda vez que no está contaminado con fluoruros y los materiales contenidos en los insolubles de deshecho, ya que estas dos impurezas han sido retiradas previamente. De acuerdo con ello, la pureza de los fosfatos de calcio recuperados representan una característica ventajosa más de la presente invención.

Después de que se ha obtenido el monocalcio, fosfato sólido, éste puede ser sometido a reacción con otros reactivos distintos con el fin de obtener productos adicionales. En un aspecto, el fosfato de monocalcio puede ser convertido en fosfato de bicalcio. El fosfato de monocalcio sólido puede ser convertido en fosfato de bicalcio y ácido fosfórico mediante el calentamiento de un lodo del fosfato de monocalcio a una temperatura de alrededor de 500° a 1000° C durante 1 a 6 horas, y filtrando a 25 hasta 1000° C. En otra realización más, el fosfato de bicalcio puede ser formado a partir del fosfato de monocalcio mediante la reacción con una sal de calcio, como se describe en las patentes de los Estados Unidos números 1.137.806 y 2.906.602. En otro aspecto más, el monocalcio sólido y/o el fosfato de bicalcio son productos que pueden ser tratados por medio de los métodos conocidos para producir fósforo elemental, como por ejemplo por el método de horno alto (según se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos número 2.897.057) mediante el uso de un lecho fluidizado (como se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos 2.974.016), o mediante el uso de un horno eléctrico (como se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos nº 3.010.796), y por otros procedimientos similares. En una realización principal de la invención, sin embargo, el fosfato de monocalcio o el fosfato de bicalcio producido de aquel, o una mezcla o solución del fosfato de calcio en ácido fosfórico se hace reaccionar con, (1) una mezcla de una sal de metal alcalino de la fórmula R_2SO_4 o $RHSO_4$, donde Res el metal alcalino K o Na), o mezclas de las mismas; (2) mezclas de $RHSO_4$ y ácido sulfúrico, o (3) ácido sulfúrico solamente. Como resultado de la -

reacción con las sales de sulfato, los productos resultantes son fosfatos de hidrógeno de metal alcalino y ácido fosfórico de alta pureza. La reacción con el ácido sulfúrico da como resultado la producción de un alto grado de ácido fosfórico. En particular, el fosfato de monocalcio reaccionará con la sal R_2SO_4 , y el fosfato de bicalcio reaccionará con la sal $KHSO_4$, dando principalmente sales de RH_2PO_4 y yeso; mientras que el fosfato de monocalcio con mezclas de $R_2SO_4/RHSO_4$ da sales de RH_2PO_4 y ácido fosfórico. En la reacción con ácido sulfúrico, el producto resultante es el ácido fosfórico de alta pureza. Igualmente, una porción del producto de fosfato de calcio puede ser reaccionada con la sal R_2SO_4 y una segunda porción con ácido sulfúrico que permite obtener una variación del proceso de gran utilidad.

El sulfato de metal alcalino o el reactante de bisulfato, preferentemente en forma de solución acuosa, incluye ambos sulfatos y sulfatos de hidrógeno así como las mezclas de los mismos. De esta forma, el reactante del disulfato puede ser el $KHSO_4$, el K_2SO_4 , el $NaHSO_4$, el Na_2SO_4 , o mezclas de los mismos. El sulfato de hidrógeno de potasio ($KHSO_4$) y el sulfato de potasio (K_2SO_4) son los reactantes preferidos.

En esta realización, el fosfato de monocalcio sólido o el fosfato de bicalcio sólido se reaccionan con el $RHSO_4$ o el R_2SO_4 y/o el ácido sulfúrico y/o la solución de ácido fosfórico en relaciones estequiométricas a temperaturas de alrededor de los 50 a los 130°C, durante 2 a 8 horas, con el fin de mejorar la formación del cristal $CaSO_4$. El lodo resultante se filtra a continuación y se retira el $CaSO_4$ para

dejar una solución de sal de RH_2PO_4 o mezclas de las mismas con ácido fosfórico. Estos componentes del producto final pueden ser separados y recuperados en la forma que se desee, ya que se dispone de diversas posibles alternativas de procedimientos para efectuar la precipitación de la sal RH_2PO_4 de la solución de ácido fosfórico. En un procedimiento, la solución puede ser concentrada o evaporada por los métodos conocidos, como por ejemplo mediante el enfriado al vacío, que puede proveer la cristalización del producto RH_2PO_4 , que se retira a continuación por medio del filtrado y que se seca a renglón seguido.

En una realización separada, la solución de RH_2PO_4/H_3PO_4 puede ser resuelta mediante la precipitación del disolvente, de acuerdo con lo que se describe en la patente número 3.697.246 de los Estados Unidos. El disolvente preferido para este procedimiento comprende un alcohol de alquilo inferior o una cetona de alquilo inferior. El metanol y la acetona se prefieren muy por encima. El disolvente se añade generalmente a la solución en un volumen aproximadamente igual o se puede utilizar un exceso de disolvente. La adición del disolvente a la solución debe ser a una temperatura de aproximadamente 25 a 50° C y, en estas condiciones, se producirá la precipitación del producto RH_2PO_4 sólido de la solución del ácido fosfórico y del disolvente reutilizado.

En un procedimiento alternativo de recuperación, la solución RH_2PO_4 / ácido fosfórico puede ser tratada mediante las técnicas de extracción del disolvente para la recuperación de los productos. En estos procedimientos, se extrae una solución del fosfato de bivalentes de metal alcalino y el ácido fosfórico con disolventes por lo general inmiscible en agua,

tales como los éteres de dialquilo y los formales de dialquilo que tengan grupos de alquilo de aproximadamente 1 a 7 átomos de carbon, o alcoholes de alquilo C₅ a C₁₀ que componen el H₃PO₄ libre a la fase orgánica. La solución
5 restante de fosfato de hidrógeno de metal alcalino acuosa se concentra entonces y el RH₂PO₄ sólido se cristaliza de la misma. El ácido fosfórico se recupera de la fase orgánica mediante la adición de agua y calor, con lo que la fase orgánica se convierte en apropiada para proceder al reciclado.

10 En una realización alternativa, el fosfato de monocalcio sólido puede hacerse reaccionar con el ácido sulfúrico a una temperatura de alrededor de 50 a 80° C, con el fin de obtener una clase elevada de ácido fosfórico. En esta reacción, el sulfato de calcio será precipitado, y la retirada del sulfato
15 de calcio permitirá obtener un ácido fosfórico de alta pureza. Una porción del ácido fosfórico es retirada para ser utilizada como ácido de clase de alimentación. El ácido restante, de gran pureza, puede ser reciclado de vuelta a la reacción de acidulado.

20 En otra realización alternativa más, el fosfato de monocalcio puede ser reaccionado con K₂SO₄ y el fosfato de bicalcio puede ser reaccionado con la sal R₂HSO₄, bajo las condiciones de reacción que se han indicado, con el fin de proveer la sal RH₂PO₄ en solución acuosa. De esta solución se puede recuperar el RH₂PO₄ sólido mediante concentración, como se ha descrito
25 anteriormente. Sin embargo, en este ejemplo específico, la evaporación del agua es suficiente para proveer el producto sólido.

Las soluciones ácidas fosfóricas recuperadas como productos finales en cualquier fase de este proceso, habiendo sido
30

sometidas a reciclado y a la fase de regeneración en la operación de un procedimiento continuo, han sido ahora enriquecidas con el fin de proveer concentraciones más altas de uranio y, como tales, el uranio es extraído más fácilmente mediante el uso de los métodos conocidos, por ejemplo, de acuerdo con lo que se describe en la patente de los Estados Unidos, número 2.835.552. Así, el uranio puede ser recuperado mediante un reciclado continuo de la solución de fosfato hasta que el nivel óptimo de uranio se haya formado en la solución de fosfato. A continuación de ello, el uranio puede ser recuperado del ácido mediante los procedimientos de extracción conocidos, líquido-líquido, utilizando disolventes orgánicos, por ejemplo, los ésteres de ácido fosfórico de los alcoholes monohídricos de alquilo. Haciendo ahora referencia a la figura 1 del dibujo que acompaña a esta solicitud, se verá que se muestra en la misma una realización específica del proceso de la invención. En esta realización, los valores del R_2O para las acidulaciones han sido previstos por el KH_2PO_4 y se muestra un sistema continuo. Igualmente, se muestra en el dibujo como la piedra de fosfato de la línea 2 se introduce en el reactor 1 donde es reaccionada con una corriente de reciclado introducida desde la línea 3 para realizar la solubilización de la piedra de fosfato y formar una solución de fosfato de calcio en ácido fosfórico y la precipitación de los insolubles y los fluoruros. Por cada mol de piedra de fosfato introducido, la corriente de relleno contiene una relación de aproximadamente 35 mols de H_3PO_4 y 1 mol de KH_2PO_4 . Las condiciones de reacción comprenden un tiempo de residencia de aproximadamente 2 horas a una temperatura de 800 C. El reactor 1 puede ser un reactor sencillo o un reactor a contracorriente de fases múltiples, pero se prefiere este último, que esté dotado de medidas

para el reciclado interno del lodo. El lodo resultante de la solución del reactor 1 se hace pasar por medio de la línea 4 a un separador de filtro 5 donde las precipitaciones filtrables son retiradas en la línea 6 de la solución de fosfato de monocalcio en ácido fosfórico. El precipitado que contiene K_2SiF_6 y arena se retira por la línea 6 para la recuperación de los fluoruros sólidos mediante un nuevo proceso.

En el interín, la solución transparente resultante del separado 5 se hace pasar por medio de la línea 7 a la vasija 8, donde la solución es dividida. Sin embargo, en una realización alternativa, la solución puede ser tratada además para retirar las impurezas flocculentas. Así, la solución será pasada por la línea 9, al espesante 10 donde las impurezas son espesadas lo suficiente por los medios conocidos, para separarlas y retirarlas para ser deshechadas por la línea 11. A partir de entonces, la solución transparente es devuelta a la línea 7 por la línea 12. En el depósito 8, una parte de la solución, preferentemente una cantidad que contenga 3 mols de P_2O_5 , se retira del sistema por la línea 13 para su posterior procesado en el reactor 14, según se desee, como por ejemplo por la recuperación del fosfato de monocalcio y el ácido fosfórico y/o la conversión en KH_2PO_4 y/o H_3PO_4 . Estas reacciones se describen plenamente en el presente, más arriba.

En el entretanto, el resto de la solución del depósito 8 se hace pasar a través de la línea 15 al reactor 16 para que reacciones con una solución que comprende una cantidad estequiométrica de $KHSO_4$ y ácido sulfúrico introducido desde la línea 17. Esta solución contiene, preferentemente, -

una relación molar de 11.1 de H_2SO_4 : $KHSO_4$, la relación que se precisa para reaccionar con la solución de fosfato de monocalcio en el ácido fosfórico con el fin de dar la relación molar apropiada 35:1 de H_3PO_4 / KH_2PO_4 , relación que se utiliza en la fase de ataque a la piedra.

En el reactor 16, estos materiales son reaccionados a una temperatura de 700 C durante 2 horas para precipitar el calcio y los sulfatos presentes como $CaSO_4$, y el lodo se retira por la línea 18 al filtro 19. Desde el filtro 19, el sólido $CaSO_4$ es retirado por la línea 20, y la solución se retira por la línea 21 para ser introducida en el reactor principal 1 por la línea 3. Esta solución contendrá normalmente las cantidades anticipadas de KH_2PO_4 y H_3PO_4 .

Sin embargo, el relleno nuevo de cualquiera de los materiales puede ser introducido para mantener un sistema de estado firme.

En las realizaciones alternativas, el ácido fosfórico recuperado en cualquier punto conveniente dentro de este esquema puede ser extraído para recuperar los valores de uranio como se describe anteriormente en el presente. Después de que el uranio ha sido recuperado, el ácido fosfórico resultante puede ser utilizado según se desee, o puede ser sometido a un nuevo ciclo en el reactor principal. El fosfato de bishidrógeno de metal alcalino recuperado de esta reacción como producto sólido puede ser vendido tal y como está, o puede ser sometido a un nuevo proceso, con o sin el ajuste P_2O_5/K_2O mediante calentamiento (deshidratado) hasta una temperatura de 150 a 450 C para formar productos de polifosfato de metal alcalino.

Se podrá ver, en consecuencia, que las fases principales del proceso de esta invención, conjuntamente con los diversos proce

5 procedimientos alternativos que pone a disposición de la calidad de únicos y la alta pureza del fosfato de monocalcio y del ácido fosfórico recuperados de la fase inicial, ofrecen procedimientos auténticamente ventajosos para el
10 acidulado de la piedra de fosfato con la recuperación de los valiosos productos contenidos en la misma en ausencia sustancial de contaminación por flúor y de contaminación por otros componentes o por otras impurezas. Así, el proceso ofrece procedimientos opcionales por medio de los cuales se pueden alcanzar diversas ventajas que permiten la
15 recuperación de valiosos productos tales como los fosfatos de hidrógenos de metal alcalino, el ácido fosfórico puro, los valores reactivos contenidos en el ácido fosfórico y los fluoruros como productos sólidos útiles de su mezclado en la piedra de fosfato. Así, el proceso se considera que representa un avance de importancia en este arte.

La figura 2 representa una realización específica y preferida de una reacción continua de la invención. En esta realización, un reactor principal 100 es mantenido a 85-95°C, cuyo reactor puede ser una serie de reactores con un recilado interno de la mezcla de reacción. Se lleva a cabo la alimentación al reactor de una corriente de reciclado de ácido fosfórico por la línea 101, que contiene un bajo porcentaje de K_2O , presente en este sistema por la adición del KH_2PO_4 producido en una fase posterior. La piedra de fosfato es alimentada al reactor 100 por la línea 102. La adición de
25 piedra y de ácido son controladas de forma que de aproximadamente 420 mols de H_3PO_4 , contenido 12 mols de KH_2PO_4 (35:1 relación del H_3PO_4/KH_2PO_4) por cada 6 mols de piedra de fosfato. Al término de la reacción, contenido se hace pasar a un
30

separador donde se procede a la remoción de los materiales insolubles.

En una de las realizaciones para llevar a cabo esta reacción se puede hacerse uso de un reactor de extracción contracorriente, ya que con el mismo se logran ventajas. En este aspecto se emplea una columna, siendo introducida la piedra por la parte superior de la columna y el ácido fosfórico es introducido por la parte inferior de la columna a una velocidad tal que mantenga la piedra que se está sometiendo a reacción en suspensión. Conforme la reacción va avanzando, la solución de ácido fosfórico que contiene los lodos se puede retirar por la parte superior de la columna, y los sólidos de sílice, de mayor densidad, se retiran por la parte del fondo. En otro aspecto más, la mezcla se podría hacer pasar a la temperatura de reacción a un separador caliente para proceder a la separación de los materiales insolubles del lodo. Los lodos contienen micronutrientes, y pueden ser combinados preferentemente con yeso recuperado de una fase posterior con el fin de obtener un fertilizante de análisis bajo. La solución, transparente y caliente, resultante del separador puede ser sometida entonces a la cristalización al vacío, a una temperatura de alrededor de 40 a 50° menos que la temperatura de reacción, por ejemplo, aproximadamente 50° C. menos que la temperatura de reacción, por ejemplo, aproximadamente 50° C. Se prefiere el enfriado rápido, como por ejemplo mediante el uso de un refrigerador de alta velocidad. En esta fase, el K_2SiF_6 se precipita en una forma relativamente pura y puede ser separado, recuperado y tratado como se ha descrito en el presente.

Sin embargo, en la realización preferida de la figura 2,

el contenido del reactor 100 se hace pasar a través de la línea 103 hasta un espesante-decantador, se quita una corriente inferior por medio de la línea 105, que contiene los fluoruros onaciubles tales como el K_2SiF_6 , cuyo producto se hace pasar entonces al reactor 106 para su procesamiento y/o recuperación. En este último reactor 106, el procedimiento preferido es el de añadir, por medio de la línea 107, cuatro mols de KOH como solución acuosa al 50% al reactor por cada mol de K_2SiF_6 calculado para que estando presente forme el KF en la solución de agua y precipite el SiO_2 . La arena y los lodos se retiran por medio de la línea 109 y son tratados en la forma que se describe a continuación. A continuación, se añade el hidróxido de calcio por medio de la línea 108 en cantidades suficientes para que reaccione con la solución KF y forme el fluoruro de calcio (CaF_2) que se precipita. El CaF_2 se recupera por medio de la línea 110 para ser utilizado como se desea, ya que es sustancialmente puro.

En el interín, el exceso de caudal del espesante-decantador, que sigue estando a elevada temperatura, es una solución de fosfato de monocalcio en ácido fosfórico, y esta solución se hace pasar por la línea 111 hasta un evaporador cristalizador 112 donde la precipitación se efectúa mediante el enfriamiento de la solución hasta aproximadamente 50° C. En este sistema se pueda utilizar un refrigerador de alta velocidad 113 para efectuar la refrigeración como por la retirada continua de una porción de la mezcla por la línea 114, pasando a través del refrigerador de alta velocidad 113, y pasando entonces la mezcla enfriada al cristalizar por la línea 115. Siguiendo este método se pueda mantener una tempera

tura constante de 50° C, o cualquier otra, en el cristali-
zador en la operación continua. Alternativamente, se pue-
de utilizar un evaporador para retirar el agua y precipi-
tar el fosfato de monocalcio sólido mediante la evaporación
5 a un concentrado de P_2O_5 de alrededor del 30-40%. En la -
realización principal, desde el cristalizador 112 se recu-
perara en la línea 116 un lodo de fosfato de monocalcio -
sólido como corriente inferior que puede ser tratada a con-
tinuación en distintas formas. En un procedimiento, el lo-
10 do es centrifugado para recuperar el sólido de fosfato de
monocalcio de alta pureza. alternativamente, el lodo de la
línea 116 se puede hacer pasar a través de la línea 117 al
reactor 118 para hacerlo reaccionar a 50-90° C con una can-
tidad estequiométrica de K_2SO_4 , $KHSO_4$ o ácido sulfúrico, -
15 desde la línea 134 para formar KH_2PO_4 y $CaSO_4$, ácido fosfá-
rico y $CaSO_4$ con ácido sulfúrico. Evidentemente, el $KHSO_4$,
que es una mezcla del K_2SO_4 y del H_2SO_4 dará mezclas de KH_2
 PO_4 / H_3PO_4 . La mezcla de reacción procedente del reactor 118
se hará entonces pasar a un espesante o cualquier otro sepa-
20 rador 120 por la línea 119, donde el $CaSO_4$ es separado por
la línea 121 del $KH_2 PO_4$ / H_3PO_4 en solución, o el H_3PO_4 que
puede ser retirado por la línea 122. Si es necesario, el -
 KH_2PO_4 puede ser separado del H_3PO_4 con el fin de permitir
la recuperación de ambos productos como se ha descrito más
25 arriba. Alternativamente, cuando se utilice un espesante,
el $CaSO_4$, que mantiene una cierta cantidad de KH_2PO_4 , se
puede hacer pasar como caudal inferior por la línea 123 -
hasta la síntesis del yeso en el reactor 124 como se descri-
be más abajo. La solución de fosfato de monocalcio- H_3PO_4 del
30 cristalizador 112, o la solución procedente del bypass 125 -

que desvía el cristizador 112, puede pasarse a través de la línea 126 hasta la síntesis del yeso y la regeneración - del ácido fosfórico en el reactor 124 mediante la reacción con ácido sulfúrico desde la línea 127 en cantidades este-
5 quimométricas, cuya reacción será efectivamente para formar ácido fosfórico y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Aun cuando el yeso representa en sí mismo una realización preferida de la recuperación del CaSO_4 , el uso de temperaturas más altas y de concentrados de P_2O_5 más altos, o ambas cosas, se prestan a la
10 recuperación de un hemihidrato estable ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), puede resultar ventajoso cuando se desea esta forma. El CaSO_4 o el yeso del espesante/ separador 120, que puede contener una - cierta cantidad de KH_2PO_4 , puede ser introducido a esta reacción por la línea 123 para recombinar los productos CaSO_4 .
15 El lodo resultante se hace pasar a través de la línea 128 - hasta un filtro 129 y se lava, y el yeso sustancialmente limpio, recuperado en 131 desde el filtro a través de la línea 130. El yeso recuperado puede ser utilizado posteriormente - para la elaboración de productos, tales como planchas prensadas, desde la línea 136, o puede ser combinado con arena y -
20 lodos micronutrientes procedentes de la línea 109 para producir productos fertilizadores de análisis bajo (0-20-0) apropiados para aplicación directa o mezcla. La solución de H_3PO_4 del filtro 129 se retira por medio de la línea 132 y, si se
25 desea, el producto H_3PO_4 puede ser retirado por la línea 135. El ácido fosfórico restante que contiene una baja concentración de K_2O se hace pasar por la línea 132 para empujar y al sifón de empuje 133 para ajustar la concentración de H_3PO_4 y K_2O , como por ejemplo por medio de la evaporación. La corriente reciclado resultante, de ácido fosfórico K_2O bajo se hace
30

pasar entonces por la línea 101 para la posterior reacción con la piedra de fosfato en el reactor principal.

Como se comprenderá, el proceso de la figura 2 demuestra un proceso continuo para llevar a cabo el proceso de la invención, incluyendo la recuperación de diversos productos - alternativo, y se demuestra así la versatilidad del proceso, todo lo cual depende de que inicialmente se obtenga un solución libre de fluoruro de fosfato de calcio en ácido fosfórico. Los siguientes ejemplos los presentamos para ilustrar la invención, pero no se considera que ésta se limite a los mismos. En estos ejemplos, y a todo lo largo de la memoria descriptiva, las partes son por peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1.- En este ejemplo, la piedra de fosfato fué reaccionada con ácido fosfórico conteniendo KH_2PO_4 a una temperatura de 60° C con un tiempo de permanencia de tres horas. En esta reacción, la piedra de fosfato fué reaccionada con una solución de reciclado de ácido fosfórico y KH_2PO_4 que contenía la concentración que se describe más adelante en la presente memoria.

Los reactantes y los productos dieron este análisis por peso:

<u>Entrada por peso</u>	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Fa	Al	Mg	F	<u>Total</u>
Piedra de fosfato	60.0	.44	47.0	.4	.9	.2	4.4	128
Acido fosfórico		8.1	424.0	-	-	1-	0.6	1300
K ₂ SiF ₆ (Reciclado)		1.3					1.9	<u>3</u>
								Entrada total 1431
<u>Salida por peso</u>								
Lodos secos	.7	3.2	0.2,1	.6	-	3.4		37.5
Filtrado	43.0	9.1	490.0,4	.4	.1	2.4		<u>1410.0</u>
								Salida total 1447.5

Durante la reacción, la evolución del flúor no fué detectada.

Al terminarse la reacción, el precipitado y los sólidos no disueltos fueron filtrados y secados para obtener un producto sólido y un filtrado. El balance del material y el análisis de estos productos se dan más arriba. El filtrado obtenido después de la retirada del fosfato de monocalcio cristalino como se ilustra en el ejemplo II sigue con
5 teniendo una cantidad apreciable de CaO disuelto. Este filtrado se trata entonces con la suficiente relación molar $1/11$ KHSO_4 disuelto en H_2SO_4 al 90% para precipitar completamente el ion de calcio a 70°C . La solución de ácido -
10 fosfórico resultante se decanta fácilmente del CaSO_4 formado y el lodo resultante se filtra por los medios convencionales. El filtrado producido de esta manera ofrece entonces un relleno de ácido fosfórico para acidular la piedra de fosfato adicional en el sistema de reciclado.
15

EJEMPLO II.- La muestra de 1410 gramos de la solución filtrada que se retira del sistema en el ejemplo I después del filtrado inicial se enfrió a 25°C durante cinco horas para precipitar fosfato de monocalcio sólido. Cuando se hizo
20 el filtrado, se recuperó un total de 40.5 gramos de fosfato de monocalcio sólido.

Estos 40.5 gramos de fosfato de monocalcio sólido y 50 gramos de agua fueron colocados en una vasija de reacción equipada con un condensador de reflujo y un agitador. Después de que la temperatura fuera llevada hasta 70°C , se
25 añadió lo que sigue a lo largo de un período de 3 horas a 70°C mientras se agitaba: una solución de 150 gramos de agua, 10.1 gramos de H_3PO_4 al 85% y 11.4 gramos de KH_2PO_4 y 23.9 gramos de KHSO_4 sólido. Al término de este período
30 de 3 horas se continuó con la reacción durante otras 2

horas. A continuación, se filtró el lodo a 700 C y el CaSO_4 sólido se lavó con agua.

En el análisis se comprobó que el filtrado resultante era una solución de KH_2PO_4 en H_3PO_4 y para proveer una relación K_2O a P_2O_5 de 9 a 26. El contenido en óxido de calcio era de 0.68 partes y el contenido en sulfato fue de 1.6 partes.

EJEMPLO III.- En este ejemplo, el sólido procedente del filtrado inicial, comprendiendo principalmente el K_2SiF_6 que puede contener impurezas fue reaccionado con aproximadamente una cantidad estequiométrica de KOH mediante la adición del KOH como solución acuosa al 5% hasta una mezcla agitada del K_2SiF_6 que fue sometida a una temperatura de 85 a 1000 C durante 2 horas. Cuando se enfrió, el SiO_2 precipitado fue filtrado y lavado con agua. La solución resultante de KF en agua fue reaccionada con un exceso molar del 5% al 10% de hidróxido de calcio contenido en una suspensión acuosa al 25% calentando a 750 C durante 1 hora. Al enfriarse, el CaF_2 sólido se precipitó y fue filtrado y lavado.

EJEMPLO IV.- En este ejemplo, la piedra de fosfato fue obligada a reaccionar continuamente con una solución de reciclado de ácido fosfórico conteniendo KH_2PO_4 en una relación de 420 mols de ácido fosfórico conteniendo 12 mols de KH_2PO_4 por cada 6 mols de piedra de fosfato. la reacción de acidulamiento fue realizada a una temperatura de 900 C, preferentemente con un reactor del tipo de extracción a contracorriente con el fin de obtener una reacción completa.

Al término de la reacción, la solución resultante, que contenía algunos insolubles fue filtrada entonces en un filtro continuo a 900 C con el fin de obtener una torta de fil

trado que comprendía lodos y que contenía esencialmente arena y otros insolubles. El filtrado de esta filtración en caliente era una solución transparente, y a continuación se hizo pasar a un cristizador de vacío y se enfrió rápidamente a 50° C con un refrigerador de alta velocidad. Durante el procedimiento de refrigeración, los cristales se separaron de la solución, y el lodo resultante a 50° C fue filtrado entonces a dicha temperatura. Los cristales resultantes fueron analizados y resultaron ser fluorocilato de potasio relativamente puro. El filtrado de la solución transparente se hizo pasar entonces a un evaporador conectado a un condensador de vacío y el agua se evaporó del mismo para obtener una solución que al analizarse resultó contener el 35% de P_2O_5 , en cuyo momento se cristalizó solidificándose de la solución. Cuando se asentó después de la evaporación, el líquido fue decantado del sólido. Se comprobó que el líquido comprendía ácido fosfórico conteniendo el restante fosfato de monocalcio soluble restante. La torta de filtro obtenida por la decantación se comprobó que era fosfato de monocalcio relativamente puro. El sólido de fosfato de monocalcio se hace entonces reaccionar con una cantidad estequiométrica de sulfato de potasio en una solución acuosa para formar el KH_2PO_4 y el sulfato de calcio. El precipitado de sulfato de calcio se separa por medio del filtrado y se recupera. La solución o filtrado de esta filtración se somete a evaporación para el precipitado del fosfato de bishidrógeno de potasio, que entonces se recupera por medio del filtrado.

El líquido procedente del evaporador se hace reaccionar con una cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico a 50° C para formar un ácido fosfórico y yeso. El yeso se retira me

diente el filtrado para su recuperación. La concentración del ácido fosfórico puede precisar ajuste y una cantidad suficiente se retira a continuación para obtener una solución de ácido fosfórico que contenga KH_2PO_4 en la relación apropiada para el reciclado al reactor de acidulado.

La invención ha sido descrita en el presente con referencia a determinadas realizaciones preferidas sin embargo, como evidentes variaciones de la misma resultarán aparentes para aquellos que sean expertos en esta técnica, la invención no debe ser considerada como limitada a las mismas.

N O T A:

Se reivindican como propios y nuevos, para que sean objeto de una Patente de Invención en España, por veinte años, reivindicándose prioridad de las patentes depositadas en Estados Unidos de 7 de Octubre de 1974 nº 512.877 y de la Patente nº 608.973 de 29 de Agosto de 1975, los puntos siguientes:

1.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, que comprenda el haber reaccionar la piedra de fosfato con una solución de ácido fosfórico que contenga valores de iones de metal alcalino en un reactor de acidulado que utilice la cantidad suficiente de ácido fosfórico para solubilizar por completo los fosfatos de calcio presentes, y los suficientes iones de metal alcalino para hacer que los fluoruros presentes en la piedra de fosfato se precipiten esencialmente en un fluo silicato de metal alcalino sólido y formen un lodo del sólido en una solución de fosfato de monocalcio y de ácido fosfórico, separando el fluosilicato de metal alcalino sólido, y recuperando una solución de fosfato de calcio en ácido fosfórico.

2.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la anterior

reivindicación 1, en el que una porción de la solución de fosfato de calcio en ácido fosfórico se retira del sistema y el resto es tratado con una mezcla de R_2SO_4 o $RHSO_4$ y H_2SO_4 , donde R es el metal alcalino, para precipitar sulfato de calcio, retirando el sulfato de calcio y reciclando la solución resultante al reactor de acidulado para proveer H_3PO_4 y valores de metal alcalino como una sal de la fórmula RH_2PO_4 .

3.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la anterior reivindicación 2, en el que una relación de alrededor de 35 mols de ácido fosfórico y un mol de RH_2PO_4 se encuentra presente en el reactor de acidulado por cada mol de piedra de fosfato.

4.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la reivindicación 1, en el que la reacción de acidulado se lleva a cabo a una temperatura que va desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente $105^\circ C$ con un tiempo de permanencia de $\frac{1}{2}$ a 3 horas aprox.

5.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la reivindicación 1, en el que el precipitado que contiene el fluorosilicato de metal alcalino es retirado por medio de filtrado, se hace reaccionar con KOH para formar una solución de KF con la retirada de SiO_2 precipitado, y el KF se hace reaccionar con hidróxido de calcio para formar el CaF_2 y el KOH.

6.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la reivindicación 1, en el que la solución recuperada después del filtrado

del fluosilicato de metal alcalino sólido se somete a espesamiento para precipitar cualesquiera impurezas coloidales que pueda haber presentes así como para la retirada de las impurezas.

5 7.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la reivindicación 1 en el que la reacción de acidulado se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 90 a -
100° C, hasta que la reacción está esencialmente terminada, separando los materiales insolubles a la temperatura de acidulado, enfriando la solución resultante en una diferencia de temperatura de aproximadamente 30° a 50° para precipitar fluosilicatos de metal alcalino relativamente puros, quitando el precipitado y recuperando la solución de fosfato de calcio en ácido fosfórico.

15 8.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la reivindicación 2, en el que una porción de la solución retirada de la solución contiene aproximadamente 3 mols de P_2O_5 presente por mol de entrada de piedra de fosfato fluorapatita.

9.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la reivindicación 2, en el que la sal de RH_2PO_4 es KH_2PO_4 .

25 10.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la anterior reivindicación 9, en el que el resto de la solución de fosfato de monocalcio en ácido fosfórico es reaccionado con 5 mols de $KHSO_4$ y 55 mols de H_2SO_4 o 2.5 mols de K_2SO_4
30 y 57.5 mols de H_2SO_4 por cada 60 mols de fosfato de monocalcio

y 340 mols de H_3PO_4 mediante la reacción a una temperatura de aproximadamente 500° a 900° C; el sulfato de calcio precipitado es retirado y una solución resultante - que contiene aproximadamente 420 mols de H_3PO_4 y 12 mols de KH_2PO_4 es reciclado al reactor de acidulado para reaccionar con cada 6 mols de piedra de fosfato.

11.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la reivindicación 1, en el que la solución de fosfato de calcio retirada del sistema se hace reaccionar con una solución acuosa de H_2SO_4 o $RHSO_4$, donde R es el metal alcalino, y/o H_2SO_4 , a una forma de solución de RH_2PO_4 y ácido fosfórico, o con H_2SO_4 para formar H_3PO_4 ; con la precipitación del sulfato de calcio, retirando el sulfato de calcio y recuperando el RH_2PO_4 y/o el H_3PO_4 , o mezclas de los mismos de la solución resultante.

12.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la reivindicación 1, en el que la solución de fosfato de calcio retirada del sistema es refrigerada hasta una temperatura de 250° a 500° C para cristalizar fosfato de monocalcio sólido y separar el fosfato de monocalcio sólido de la solución de ácido fosfórico.

13.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la anterior reivindicación 12, en el que el fosfato de monocalcio sólido se hace reaccionar con (a) R_2SO_4 o (b) $RHSO_4$, donde R es el metal alcalino para formar (a') RH_2PO_4 , o (b') $RH_2PO_4 + H_3PO_4$, respectivamente con precipitación del sulfato de calcio, o (c) H_2SO_4 para formar ácido fos-

fórico con precipitación del sulfato de calcio.

14.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la anterior reivindicación 13, en el que en la reacción
5 (a) el RH_2PO_4 se cristaliza a partir de la solución de ácido fosfórico mediante la concentración de la solución despues de retirar el sulfato de calcio.

15.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la reivindicación 13, en el que la solución de fosfato de
10 bihidrógeno de metal alcalino y ácido fosfórico de (b), - despues de la retirada del sulfato de calcio, es tratada con un disolvente orgánico miscible en agua, que comprende un alcohol de alquilo inferior, o una cetona de alquilo inferior que disuelve el ácido fosfórico y causa la precipita-
15 ción del fosfato de bihidrógeno de metal alcalino y la retirada del disolvente de la solución para recuperar el ácido fosfórico.

20 16.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la reivindicación 13 en el que la solución de fosfato de bihidrógeno de metal alcalino y ácido fosfórico, de (b), despues de haber retirado el sulfato de calcio, es extraída con un disolvente inmiscible en agua que comprende éter de dialquilo, -
25 formal de dialquilo, o un alcohol de alquilo C_5 a C_{10} que realiza el complejo del H_3PO_4 libre dentro de la fase orgánica, y la solución de fosfato de bihidrógeno de metal alcalino acuosa restante se concentra entonces y el RH_2PO_4 sólido se cristaliza de aquella, el ácido fosfórico se recupera de la fase
30 orgánica mediante la adición de agua y la aplicación de calor

con lo que la fase orgánica se hace lista para reciclar.

17.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la reivindicación 13, en el que el fosfato de monocalcio
5 es reaccionado con ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico y un precipitado de sulfato de calcio, retirando el precipitado y recuperando el ácido fosfórico.

18.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en
10 la reivindicación 12, en el que el fosfato de bicalcio es formado a partir del fosfato de monocalcio y se hace reaccionar con KHSO_4 para formar KH_2PO_4 y agua, y recuperando el KH_2PO_4 .

19.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la
15 reivindicación 12, en el que el fosfato de monocalcio o la mezcla del mismo con H_3PO_4 , son reaccionados con coque y arena en una forma de horno de fosfato para producir fosfóro elemental.

20 20.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la reivindicación 18 en el que el fosfato de bicalcio sólido, o las mezclas del mismo con el fosfato de monocalcio, es reaccionado con coque y arena en una forma de horno de fosfato para producir fósforo elemental.
25

21.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la reivindicación 1, en el que la solución de fosfato clarificado es tratada con extracción líquido-líquido con un disolvente orgánico para recuperar los valores de uranio contenidos en la
30

misma.

22.- Metodo perfeccionado para el acidulado de la piedra
de fosfato, de acuerdo con lo que se ha descrito en la rei-
vindicación 1, en el que un reactante seleccionado de entre
5 aquellos que comprenden (a) la solución de fosfato de mono-
calcio y ácido fosfórico. (b) el fosfato de monocalcio sólido
de recuperado de la solución de fosfato de monocalcio y áci-
do fosfórico, o (c) un lodo de fosfato de monocalcio en un
ácido fosfórico preparado mediante la concentración de la -
10 solución de fosfato de monocalcio en ácido fosfórico, se ha
ce reaccionar con un reactante seleccionado de entre los -
que comprenden (a) R_2SO_4 y/o ácido sulfúrico, (b) R_2SO_4 , y
recuperando los productos, donde R es metal de alcali.

23.- METODO PERFECCIONADO PARA EL ACIDULADO DE LA PIEDRA
15 DE FOSFATO.

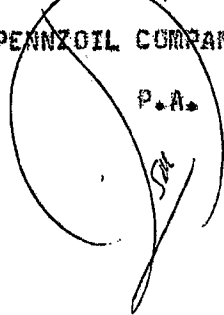
Todo conforme se describe en la Memoria que antecede, se
ilustra como ejemplo de ejecución en los planos unidos a -
ella y se reivindica en su Nota.

Esta Memoria consta de cuarenta y seis hojas foliadas, -
20 escritas a máquina por una sola cara y planos que la acompa-
ñan.

Madrid, 26 de Septiembre de 1975

PENNYOIL COMPANY

P.A.



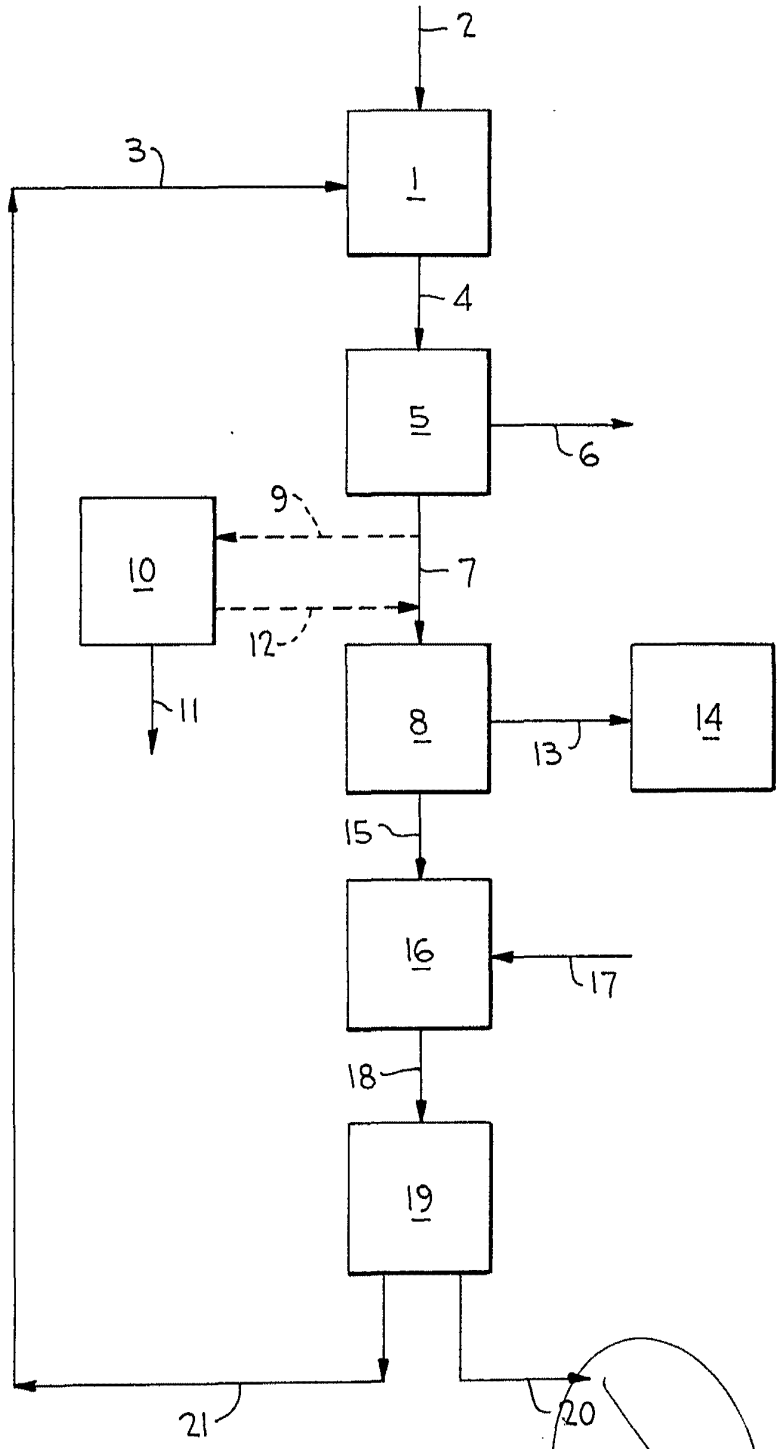


FIG. 1

ESCALA Madrid 26 SEP 1975

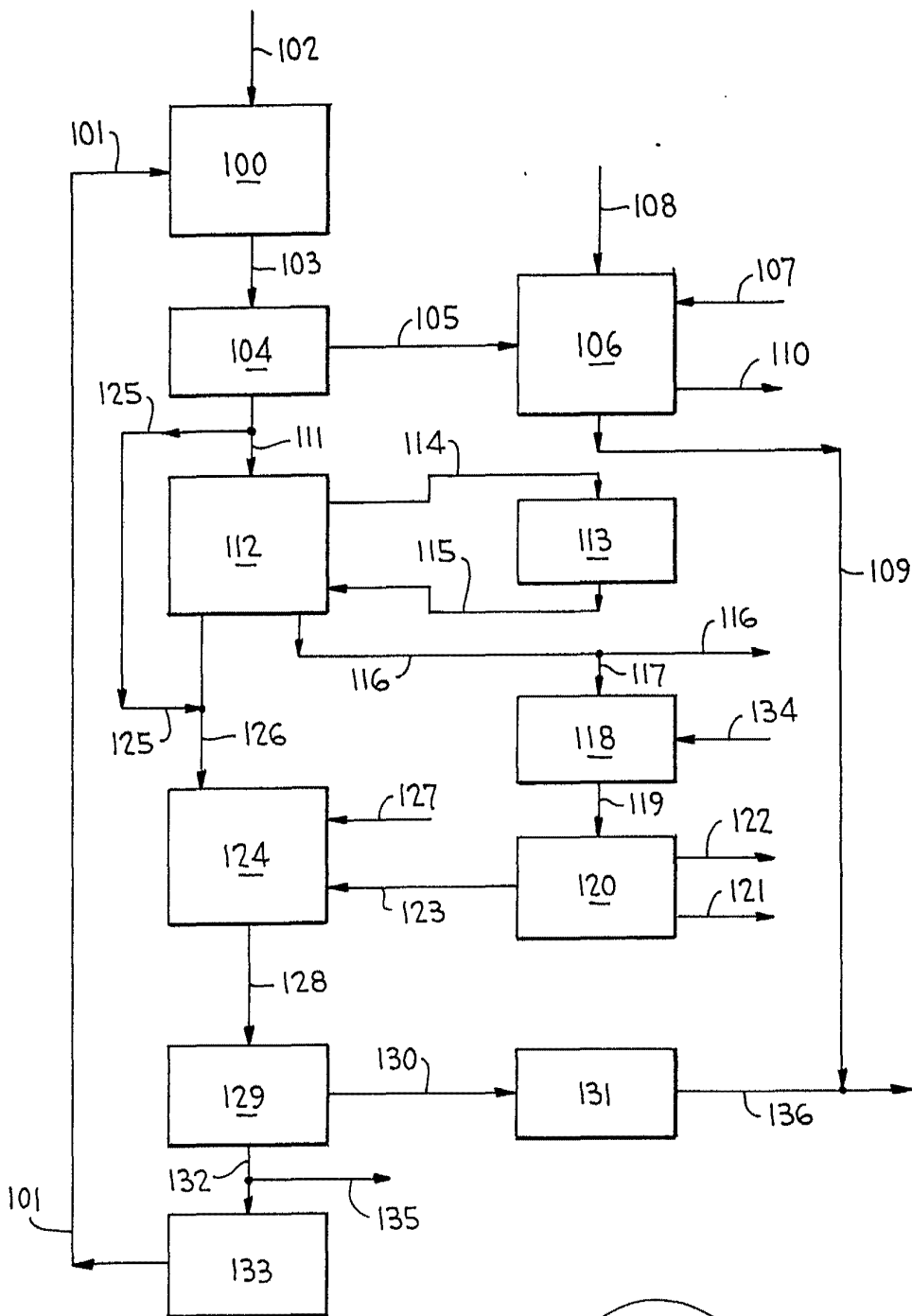


FIG. 2

