



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A1
	21	450.636	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		12-8-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.607
GF-1534-TY

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
Sho 50-098305	13-8-75	Japón
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO EN HUMEDO MEJORADO PARA FABRICAR ACIDO FOSFORICO MUY CONCENTRADO"		
71 SOLICITANTE (S)		
NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
3-7-1, Kanda Nishiki-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, Japón		
72 INVENTOR (ES)		
Takasuke Inoue, Sataro Nakajima, Yuzo Itoh, Shin-ichi Tajika y Yoshio Saiki		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Las Figuras 1 y 5 son los diagramas de procesos que muestran realizaciones de la presente invención, para facilitar la comprensión del procedimiento de la presente invención.

Las Figuras 2 y 3, que se han preparado a partir de fotografías microscópicas, muestran el estado de aglomeración de sulfato cálcico hemihidratado, respectivamente en ausencia y presencia de sílice activa.

La Figura 4, que se ha preparado también a partir de una fotografía, muestra las escalas aumentadas, utilizadas en las Figuras 2 y 3.

EXPLICACION DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento en húmedo mejorado para la fabricación de ácido fosfórico muy concentrado (la concentración de P_2O_5 en el producto ácido es mayor del 40% en peso basada en el peso del producto ácido), el cual procedimiento se caracteriza por permitir que haya sílice activa presente en el procedimiento en húmedo para obtener ácido fosfórico, en particular ácido fosfórico muy concentrado, con lo que se forma sulfato cálcico hemihidratado fácilmente filtrable, y se obtiene eficazmente ácido fosfórico muy concentrado.

Ya se conoce el procedimiento para obtener ácido fosfórico muy concentrado en el que el mineral de fosfato se digiere mediante ácido fosfórico y ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico muy concentrado, junto con sulfato cálcico hemihidratado en el intervalo estable del sulfato cálcico hemihidratado, y luego se filtra la mezcla para separar ácido fosfórico muy concentrado. En este caso hay dos problemas técnicos para la realización industrial del procedimiento

1 to, es decir, un problema es cómo aumentar la velocidad de
digestión del mineral de fosfato, para obtener eficazmente
ácido fosfórico muy concentrado, y el otro es cómo separar
eficazmente el subproducto, sulfato cálcico hemihidratado,
5 del ácido fosfórico producto.

Ha sido conocimiento técnico común en el campo de
la manufactura de ácido fosfórico que es extremadamente di-
fícil la separación por filtración del sulfato cálcico hemi-
hidratado existente en solución muy concentrada de ácido fos-
10 fórico. Debido a que el sulfato cálcico hemihidratado con-
tenido en la suspensión que se ha formado en el intervalo
estable del sulfato cálcico hemihidratado, en solución muy
concentrada de ácido fosfórico, se presenta como cristales
muy finos, su separación por filtración a escala industrial
15 es muy difícil, aunque no en laboratorio. Por tanto, el pro-
cedimiento del hemihidrato apenas se ha empleado para fines
industriales, aunque se ha conocido durante muchos años.

En el procedimiento del sulfato cálcico dihidra-
tado, que se ha realizado industrialmente para la manufactu-
20 ra de ácido fosfórico, se forma sulfato cálcico dihidratado
que se puede filtrar con relativa facilidad, y se filtra pa-
ra separarlo del ácido fosfórico. Sin embargo, no es posi-
ble que este procedimiento produzca ácido fosfórico de con-
centración superior a aproximadamente 30% de P_2O_5 (la con-
25 centración de P_2O_5 es aproximadamente 30%), y se requiere
un procedimiento adicional de concentración para obtener -
ácido fosfórico de alta concentración.

Es un hecho bien conocido, como se describe en
la patente de los EE.UU. 1.776.595, que el sulfato cálcico
30 hemihidratado es estable a temperaturas relativamente altas

1 y a una concentración grande de ácido fosfórico. También
es bien conocido por los expertos en la técnica que apare-
ce una variedad de dificultades en la práctica industrial
real del procedimiento en húmedo para la manufactura de áci-
5 do fosfórico. Concretamente, es muy difícil filtrar y sepa-
rar los cristales de sulfato cálcico hemihidratado, que son
inherentemente cristales muy finos aciculares o rectangula-
res (aproximadamente 1 a 10 μ). El éxito del procedimien-
to del sulfato cálcico hemihidratado a escala industrial
10 depende de cómo se pueda efectuar eficazmente la separación
por filtración del sulfato cálcico hemihidratado.

Ha habido un cierto número de investigaciones
para superar estas dificultades. Por mencionar un ejemplo,
la publicación de patente japonesa Sho 43-15894 propuso un
15 procedimiento en el que el mineral de fosfato se digiere
paso a paso a unas velocidades de reacción especificadas, y
la suspensión que contiene cristales de siembra se circula
para separar el sulfato cálcico hemihidratado formado. Aná-
logamente, la patente de los EE.UU. 2.885.264 sugiere un mé-
20 todo para efectuar la separación por filtración del sulfato
cálcico hemihidratado, de la solución de ácido fosfórico,
tras digestión del mineral de fosfato, mientras se regula
la velocidad de reacción en la etapa de digestión, dentro
de un intervalo especificado.

25 Además, los autores de la presente invención
han propuesto con anterioridad, en la publicación de paten-
te japonesa Sho 45-10408 (patente de los EE.UU. 3.653.826),
un procedimiento para filtrar e hidratar hemihidrato, en el
que se forma sulfato cálcico hemihidratado durante la etapa
30 de digestión y se separa por filtración, luego se obtiene

1 sulfato cálcico dihidratado de buena calidad, por hidrata-
ción durante la etapa de hidratación, y finalmente se recu-
pera ácido fosfórico muy concentrado. En este procedimien-
to, los cristales aglomerados de sulfato cálcico hemihidra-
5 tado, fácilmente filtrables, se pueden obtener de la siguien-
te manera: el mineral de fosfato se digiere bajo condicio-
nes especificadas, concretamente se mezcla primero con áci-
do fosfórico y luego se añade ácido sulfúrico a la mezcla,
con lo que el 70 - 80% del CaO existente en el mineral de
10 fosfato pasa a sulfato cálcico hemihidratado y el 20 - 30%
restante del CaO se transforma en dihidrogenofosfato cálcico
[$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$]. Luego se añade a la mezcla más ácido
sulfúrico, para pasar el fosfato cálcico antes mencionado
a sulfato cálcico hemihidratado y ácido fosfórico, bajo
15 condiciones tales que el ácido sulfúrico libre estará pre-
sente en cantidad de 2 - 3% en el recipiente de reacción.
Los autores de la presente invención hallaron que se pue-
den obtener cristales aglomerados de sulfato cálcico hemi-
hidratado, que tienen buena aptitud para filtración, recir-
20 culando una parte de la suspensión formada al sistema de
digestión. Así, el método de la filtración e hidratación
del hemihidrato se ha hecho industrialmente aplicable.

Estos procedimientos de hemihidrato para la ma-
nufactura del ácido fosfórico muy concentrado pretenden pro-
25 ducir sulfato cálcico hemihidratado de relativamente fácil
filtración, bajo las condiciones de reacción especificadas.
Los autores de la presente invención han efectuado más in-
vestigaciones, y han hallado que permitiendo que exista sí-
lice activa en el procedimiento de digestión en el que se
30 digiere el mineral de fosfato mediante ácido fosfórico y

1 ácido sulfúrico, para producir sulfato cálcico hemihidratado, se puede obtener sulfato cálcico hemihidratado más fácilmente filtrable, en forma de cristales más aglomerados.

5 Por otra parte, en los procedimientos usualmente empleados para la manufactura de ácido fosfórico a baja concentración, por ejemplo el método mencionado en la publicación de patente japonesa Sho 36-15016, se sabía que la adición de sustancias de silicato fácilmente reactivas acelera el crecimiento de cristales y mejora la forma cristalina del sulfato cálcico dihidratado. Sin embargo, esta técnica es para conseguir el efecto del silicato reactivo en relación con la hidratación del hemihidrato a dihidrato, en el procedimiento de sulfato cálcico hemihidratado-dihidratado para la manufactura de ácido fosfórico a baja concentración. En este procedimiento solo se obtiene un producto de 10 ácido fosfórico poco concentrado, que contiene aproximadamente 30% de P_2O_5 , y el subproducto filtrado es sulfato cálcico dihidratado, pero no hemihidratado.

15 Además, en el procedimiento expuesto en la publicación de patente japonesa Sho 48-9278 se añade sílice activa para obtener cristales de sulfato cálcico hemihidratado en forma de columna, cuando el sulfato cálcico dihidratado se convierte en hemihidratado con un ácido mixto (concentración de P_2O_5 de aproximadamente 20% y concentración de H_2SO_4 de 24 - 35%), tras la separación de sulfato cálcico dihidratado del producto de ácido fosfórico, en el procedimiento para la manufactura de ácido fosfórico de baja concentración. Esta técnica no produce ácido fosfórico muy concentrado por digestión de mineral de fosfato, sino que se aplica solo para la transición del dihidrato al hemihidrato. 20 25 30

1 Por el contrario, el fin de la presente inven-
ción es obtener ácido fosfórico muy concentrado (la concen-
tración de P_2O_5 es mayor del 40%) junto con cristales aglo-
merados de sulfato cálcico hemihidratado, fácilmente filtra-
5 bles.

La presente invención se refiere a un procedi-
miento en húmedo para la manufactura de ácido fosfórico, don-
de el mineral de fosfato se digiere mediante ácido fosfóri-
co y ácido sulfúrico para producir una suspensión que contie-
10 ne ácido fosfórico muy concentrado, junto con sulfato cálcico
hemihidratado, y la suspensión se filtra para separar sul-
fato cálcico hemihidratado del ácido fosfórico muy concen-
trado (un ácido fosfórico producto que contiene al menos
40% de P_2O_5). Este procedimiento se caracteriza por aña-
15 dir o suministrar sílice activa, desde fuera, a la etapa
de digestión del procedimiento de manufactura antes mencio-
nado, para permitir que haya presente una cantidad de sílice
suficiente para la formación de cristales aglomerados,
fácilmente filtrables, de sulfato cálcico hemihidratado. El
20 término "sílice activa" tal como se usa en esta memoria des-
criptiva significa sílice que reacciona fácilmente con fluoru-
ro de hidrógeno (HF). Ejemplos representativos incluyen ben-
tonita, alófana, con especial preferencia la tierra de dia-
tomeas y gel de sílice. La cantidad de adición de sílice
25 activa puede ser la suficiente para formación de sulfato -
cálcico hemihidratado aglomerado, fácilmente filtrable, por
ejemplo 0,2 - 5% en peso basado en la cantidad suministrada
de mineral de fosfato. Especialmente, es muy eficaz 0,5 -
2 % en peso. La sílice activa se puede añadir o suministrar
30 junto con cualquiera del mineral de fosfato o ácido para di-

1 gestión, y se puede añadir al aparato de digestión o a la
suspensión en circulación. Además, en el procedimiento pa-
ra manufacturar ácido fosfórico por el sistema cerrado del
procedimiento de sulfato cálcico hemihidratado-filtración-
5 -dihidratación (descrito en el Ejemplo 3), por el cual el
sulfato cálcico hemihidratado producido por el método antes
mencionado se separa una vez por filtración para separar y
recuperar ácido fosfórico muy concentrado, y luego el sul-
fato cálcico hemihidratado se hidrata en ácido diluído, pa-
10 ra obtener sulfato cálcico dihidratado, los resultados sa-
tisfactorios de la presente invención se pueden obtener cuan-
do se añade sílice activa en la etapa de digestión o en la
etapa de hidratación en que el sulfato cálcico hemihidrata-
do se transforma en dihidratado.

15 La presencia de sílice activa en la etapa de
digestión ejerce un evidente efecto de aceleración en la
aglomeración de los cristales de sulfato cálcico hemihidra-
tado, aunque la causa no está clara. Este efecto se ex-
plicará en más detalle en los ejemplos de trabajo. Se con-
20 firmó que la existencia de sílice activa en la etapa de di-
gestión refuerza evidentemente el grado de aglomeración de
los cristales de sulfato cálcico hemihidratado, y perfeccio-
na marcadamente la aptitud para filtración, en comparación
a la no existencia de sílice. Concretamente, los autores
25 de la presente invención hallaron que cuando se deja que
haya sílice activa presente en la etapa de digestión, el
área superficial específica de los cristales aglomerados
de sulfato cálcico hemihidratado disminuye gradualmente,
dependiendo de su cantidad. La observación microscópica
30 reveló que la manera de aglomerarse los cristales cambió

1 evidentemente, en comparación con la que aparece en el caso
de que no haya adición de sílice. El efecto se muestra en
la fotografía adjunta. Como resultado, la aptitud del sul-
fato cálcico hemihidratado para filtración se mejoró marca-
5 damente, con lo que se alcanzó gran mérito industrial en
comparación con los procedimientos usuales (en los que no hu-
bo adición de sílice activa).

El efecto alcanzado, de obtener cristales aglome-
rados, fácilmente filtrables, de sulfato cálcico hemihidra-
10 tado, permitiendo que haya sílice activa presente en el pro-
cedimiento para manufacturar ácido fosfórico, ha sido halla-
do por vez primera por los autores de la presente invención.
Este efecto de la presente invención se puede aplicar a -
cualesquiera procedimientos en húmedo para la manufactura
15 de ácido fosfórico, en los que el sulfato cálcico hemihidra-
tado aglomerado formado se haya de filtrar y separar de áci-
do fosfórico muy concentrado. En lo que sigue se ejemplifi-
cará en más detalle el procedimiento de la presente inven-
ción.

20 Ejemplo 1

La preparación de ácido fosfórico se efectuó
usando el aparato experimental que se muestra a continua-
ción.

Haciendo referencia en primer lugar a la Figu-
25 ra 1, el numeral de referencia 1 es un mezclador previo que
tiene un volumen eficaz de 0,5 l, 2 es el primer aparato de
digestión, con volumen de 3 l, 3 es el segundo aparato de
digestión, con volumen de 3 l, 4 es un depósito receptor de
1,5 l de volumen, y cada uno de los recipientes está provis-
30 to de un agitador adecuado, 5 es un filtro para filtración

1 de la torta que contiene sulfato cálcico hemihidratado, aspirada por la bomba 6 de vacío, con lo que se recupera ácido fosfórico producto, 7. Una parte de la suspensión que contiene sulfato cálcico hemihidratado se circula por la tubería 8 al mezclador previo 1.

5 El ácido fosfórico se produjo a partir de mineral de fosfato que tenía la siguiente composición, usando el aparato antes mencionado.

Mineral de fosfato A (72BPL de Florida)

10 P_2O_4 -33,7%, CaO-48,6%,

F - 4,0%, SiO_2 -5,2%

15 En el mezclador previo 1, el mineral de fosfato machacado (555 kg/hr) se cargó por la tubería 9, el ácido de digestión, que contenía 38,5% de P_2O_5 y 4,5% de H_2SO_4 - (1817 g/hr) se añadió por la tubería 10, y la sílice activa se introdujo por la tubería 11, y todos los materiales puestos en el mezclador previo 1 se mezclaron bien. La suspensión formada se hizo rebosar al primer aparato 2 de digestión, donde reaccionó con ácido sulfúrico al 98% (230 g/hr) suministrado por la tubería 12, y luego se hizo rebosar la mezcla de reacción al segundo aparato 3 de digestión. Luego se siguió añadiendo ácido sulfúrico al 98% a la velocidad de 390 g/hr en el segundo aparato 3 de digestión, para efectuar la reacción, y la suspensión formada se introdujo en el depósito 4 receptor, tras lo cual se redujo la temperatura por el enfriador. Una parte de la suspensión formada (3064 g/hr) se circuló por la tubería 8 al mezclador previo 1, y el resto de la suspensión se introdujo en el filtro 5, para recuperar el producto ácido (que tenía un contenido de P_2O_5 de 45,3%) por filtración con succión.

20

25

30

La temperatura de reacción y el tiempo de reacción en la reacción antes descrita se fijaron como sigue:

	Mezclador previo 1	Primer apa- rato 2 de digestión	Segundo apa- rato 3 de digestión	Depósito 4 recep- tor
Tempera- tura (°C)	75-80	90-95	90-95	70-75
Tiempo (hr)	0,3	2,0	2,0	1,0

(comparación del área superficial específica de los cristales de sulfato cálcico hemihidratado)

La torta de sulfato cálcico hemihidratado que queda sobre el filtro 5 se tomó, se lavó con metanol y se secó, y el área superficial específica se midió según el método Blaine (JIS-R-5201). El resultado se muestra en la Tabla 1.

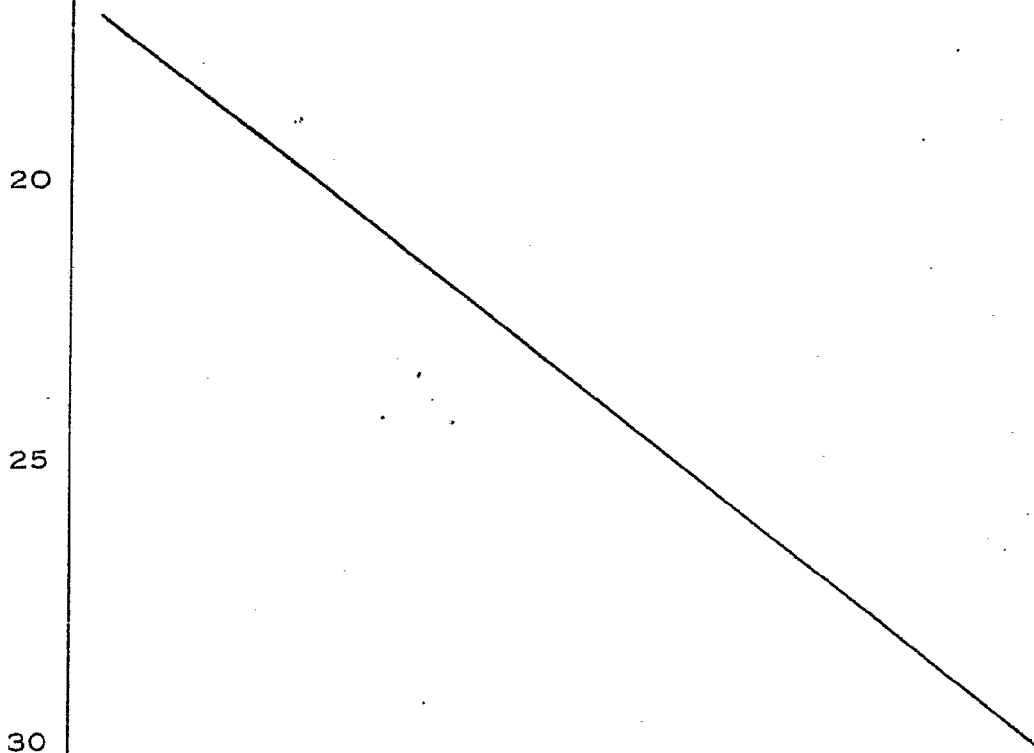


Tabla 1

Ensayo nº	Mineral de fosfato usado	Adición de sílice activa		Area superficial es- pecífica (cm ² /g)
		Aditivos	Cantidad (%)	
1	Mineral de fosfa- to A.	Ninguno	0	3155
2	"	Tierra de diatomeas (SiO ₂ :78%)	0,2	2950
3	"	"	0,5	2400
4	"	"	1,0	2120
5	"	"	2,0	2050
6	"	"	5,0	2030
7	"	Gel de sí- lice (reac- tivo)	0,5	2300

30 25 20 15 10 5 1

1 La cantidad de adición de sílice activa de la
Tabla 1 se expresa en % en peso basado en el peso del mine-
2 ral de fosfato. Se puede ver que el área superficial espe-
3 cífica disminuye al aumentar la cantidad de sílice suminis-
4 trada, en comparación con el caso en que no se añadió síli-
5 ce (que representa el método usualmente empleado ahora).
6 Cuanto menor el área superficial específica, mejor la apti-
7 tud para filtración.

8 Ejemplo 2

9 La producción de ácido fosfórico se efectuó
10 usando el aparato que tiene la misma estructura que se mos-
11 tró en la Figura 1, pero a escala mayor que en el Ejemplo
12 1.

13 Concretamente, se empleó un aparato consisten-
14 te en un mezclador previo de 3,3 m³ de volumen eficaz y dos
15 aparatos de digestión de 29 m³ de volumen. Un mineral de
16 fosfato B (3,75 t/hr) que tenía la composición siguiente se
17 mezcló con tierra de diatomeas (0,04 t/hr) en el mezclador
18 previo, y se añadieron en el mezclador previo ácido fosfó-
19 rico para digestión, que contenía 38,5% de P₂O₅ y 4,5% de
20 H₂SO₄ (9,52 t/hr) y la suspensión de circulación (20,6 t/hr)
21 a 75°C. Se efectuó la reacción, y la suspensión formada a
22 75°C se hizo rebosar al primer recipiente de descomposición.

23 Mineral de fosfato B (72BPL de Florida)

24 P₂O₅ - 33,2%, CaO-49,6%,
F - 4,1%, SiO₂-3,4%

25 A continuación se añadió ácido sulfúrico al
26 96,5% (1,84 t/hr) al primer aparato de digestión, y la reac-
27 ción se efectuó a 95°C durante 2,5 hrs. El producto se hi-
28 zo rebosar al segundo aparato de digestión. Se añadió áci-
29 30

1 do sulfúrico al 96,5% adicional (a una velocidad de 1,31
t/hr) en el segundo aparato de digestión, y se continuó la
reacción a 95°C. Una vez completada la reacción, la suspen-
sión se enfrió a 75°C para obtener una suspensión fresca
5 (36,2 t/hr). La suspensión fría se filtró en un filtro ro-
tatorio de bandeja basculante (área de filtración de 12 m²),
a caudal de 15,6 t/hr, y se lavó con una solución (4,00 t/hr)
que contenía 17,1% de P₂O₅ y 8,2% de H₂SO₄. Así se obtuvie-
ron una suspensión filtrada (6,27 t/hr) que contenía 45,2%
10 de P₂O₅ y 3,8% de H₂SO₄, un lavado de filtración (5,99 t/hr)
que contenía 34,6% de P₂O₅ y 4,9% de H₂SO₄, y una torta de
sulfato cálcico hemihidratado (a una velocidad de 7,34 t/hr).

La producción de ácido fosfórico se efectuó
usando mineral de fosfato A del Ejemplo 1, en vez de mine-
15 ral de fosfato B, por el mismo método antes mencionado. Ade-
más, las reacciones se efectuaron usando mineral de fosfato
A y B por el mismo método antes mencionado, pero sin adi-
ción de tierra de diatomeas, y se compararon los resultados.
(Comparación de la aptitud para filtración de suspensiones
20 que contienen sulfato cálcico hemihidratado)

Se midió la aptitud para filtración de las sus-
pensiones que contienen sulfato cálcico hemihidratado, de
los ejemplos antes mencionados.

La aptitud para filtración aquí mencionada sig-
25 nifica cantidad de tratamiento de la suspensión dentro de
un cierto tiempo de filtración, que se calcula en términos
de la cantidad de ácido fosfórico. En este caso un ciclo de
rotación del filtro se fijó a 6 minutos, y el tiempo de fil-
tración totalizando la filtración de la suspensión y la fil-
30 tración del lavado se fijó en 4,5 minutos. La cantidad de

1 ácido fosfórico se calcula por unidad de área del área de
filtración eficaz (12 m^2) para el anterior tiempo de filtra
ción. El resultado se indica en la Tabla 2.

5
10
15
20
25
30

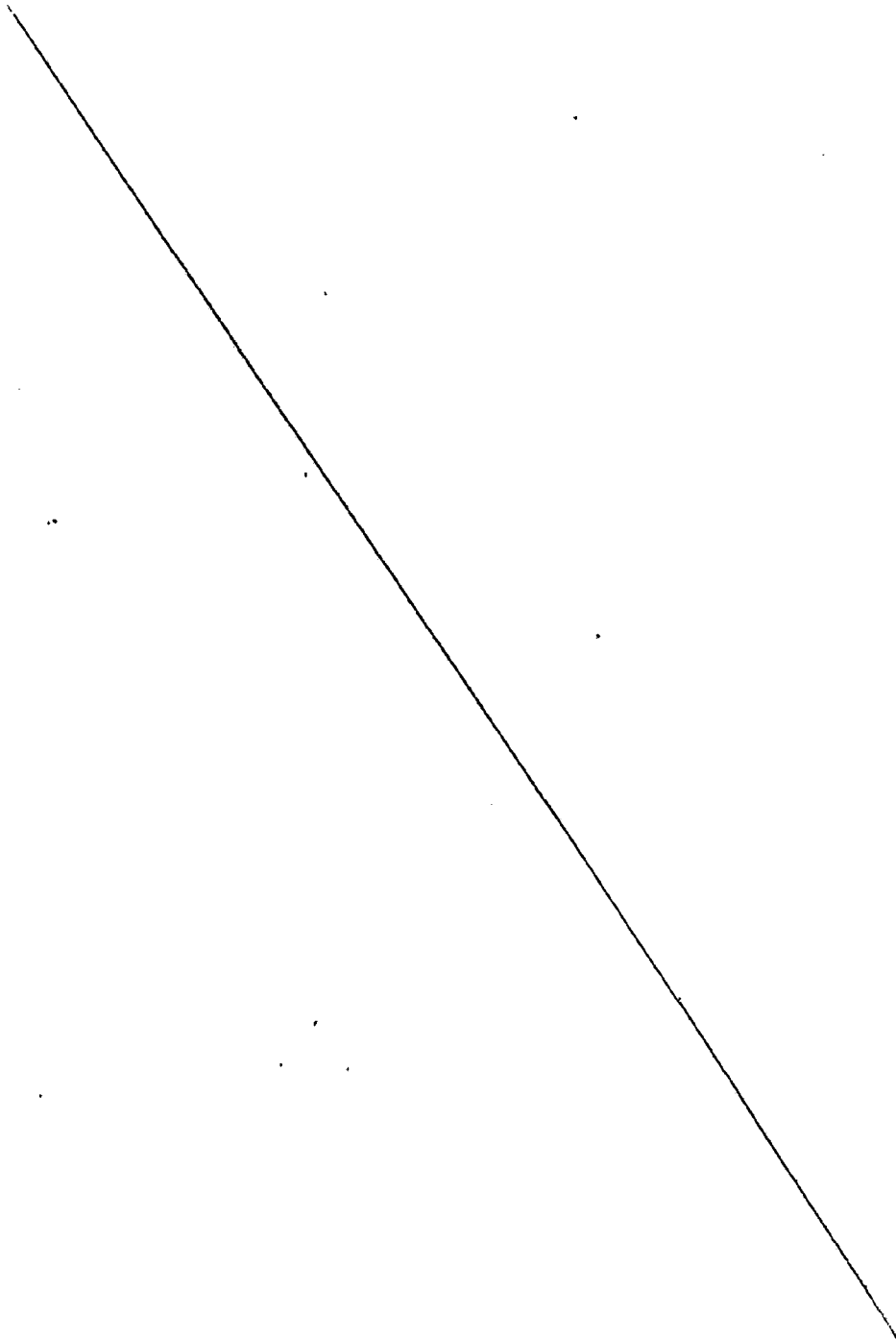


TABLA 2

Ensayo nº	Mineral de fosfato usado	Adición de sílice activa		Aptitud para filtración (t P ₂ O ₅ /m ² /día)
		Aditivos	Cantidad (%)	
8	Mineral de fosfato B	Ninguno	0	2,0
9	"	Tierra de diatomeas (SiO ₂ : 78%)	1,0	3,0
10	Mineral de fosfato A	Ninguno	0	2,5
11	"	Tierra de diatomeas (SiO ₂ : 78%)	1,0	3,3

30

25

20

15

10

5

1

1 La cantidad de adición de sílice activa mencio-
nada en la Tabla 2 significa el % en peso basado en el peso
de mineral de fosfato. Es evidente que la aptitud para fil-
tración es mayor que en el caso de no haber adición de síli-
5 ce.

(Comparación de la aptitud para aglomeración de cristales
de sulfato cálcico hemihidratado)

Se tomaron las tortas de sulfato cálcico hemihidrata-
do obtenidas en los ensayos nº 8 y nº 9, y se observaron
10 microscópicamente los estados de los cristales de sulfato
cálcico hemihidratado aglomerados. Los resultados se mues-
tran en las Figuras 2 y 3. Como se puede ver claramente
por las fotografías, la Figura 3 (1% de sílice añadida) mues-
tra un estado de aglomeración marcadamente mayor que la Fi-
15 gura 2 (sin adición). Es evidente que la existencia de sí-
lice activa afecta favorablemente a la cristalización de
sulfato cálcico hemihidratado.

Ejemplo 3

Usando el aparato que se muestra en el diagrama
20 de procesos de la Figura 5, la preparación de ácido fosfóri-
co muy concentrado se efectuó en un sistema cerrado en el
que el mineral de fosfato B se digirió bajo las mismas con-
diciones de digestión que en el Ejemplo 2, usando el mismo
mezclador previo 1, el primer aparato 2 de digestión, el se-
25 gundo aparato 3 de digestión y depósito 4 receptor descri-
tos en el Ejemplo 2, y el sulfato cálcico hemihidratado for-
mado se convirtió en dihidrato en la etapa de hidratación,
tras separación por filtración del ácido fosfórico, y el
filtrado de la suspensión de dihidrato se empleó como líqui-
30 do de lavado del hemihidrato.

1 Como se muestra en la figura, una cantidad medi
da de polvo de mineral de fosfato se añadió por la tubería
9 al mezclador previo 1. El ácido para la digestión, que
se había preparado a partir del filtrado de lavado de sulfa
5 to cálcico hemihidratado en la segunda sección del filtro
17, y una parte de ácido fosfórico producto, se añadieron
por la tubería 18 al mezclador previo 1. También se intro-
dujo la suspensión en circulación del depósito 4 receptor,
en el distribuidor 13 de suspensión, mediante una bomba 29.
10 Una vez dividida la suspensión, una parte de ella se añ-
dió luego al mezclador previo 1 por la tubería 8. Esta sus-
pensión se hizo rebosar al primer aparato 2 de digestión.
Se añadió ácido sulfúrico al primer aparato 2 de digestión
por la tubería 15, que se ramifica de la tubería 10. Ade-
15 más, la suspensión se hizo rebosar al segundo aparato 3 de
digestión, en el que se añadió ácido sulfúrico por la tube-
ría 16 que se ramifica de la tubería 10. La suspensión,
que se digirió completamente en el segundo aparato 3 de di-
gestión, se introdujo en el depósito 4 receptor y luego en
20 el enfriador 12, mediante una bomba 6, para enfriarla. La
suspensión enfriada se envió al distribuidor 13 de suspen-
sión mediante una bomba 11, y se dividió. Una parte de la
suspensión se introdujo en el filtro 17 por la tubería 14.
El resto de la suspensión se recirculó al mezclador previo
25 1 por la tubería 8. El ácido fosfórico producto, 7, separa-
do mediante el filtro 17 de sulfato cálcico hemihidratado,
se introdujo en el depósito de almacenamiento, excepto la
parte de ácido fosfórico que se usó para ajustar la concen-
tración del ácido de digestión.

30 Además, la torta de sulfato cálcico hemihidrata

1 do separada del ácido fosfórico se lavó con el filtrado que
venía por la tubería 25 de la primera sección del filtro 28
de dihidrato, en la segunda sección del filtro 17 de sulfa-
to cálcico hemihidratado. Este filtrado de lavado se intro-
5 dujo en el mezclador previo 1 por la tubería 18, tras haber-
lo ajustado con ácido fosfórico producto, como se ha mencio-
nado antes. Así, el hemihidrato lavado se transfirió al pri-
mer recipiente 19 de hidratación y se volvió a suspender con
el filtrado de lavado de la segunda sección del filtro 28 de
10 sulfato cálcico dihidratado, y una parte del filtrado de la
primera sección, que se añaden por la tubería 22. El ácido
sulfúrico se añadió por la tubería 24 al recipiente 19 de
hidratación. 23 es un neutralizador.

15 Luego se hizo rebosar la suspensión del primer
recipiente 19 de hidratación al segundo recipiente de hidra-
tación, donde se completó la transición a sulfato cálcico
dihidratado, y se transfirió por la tubería 21 a la primera
sección del filtro 28 de sulfato cálcico dihidratado, y se
filtró.

20 El sulfato cálcico producto se lavó en la segun-
da sección del filtro 28 con agua fría o caliente aplicada
por la tubería 26, y el sulfato cálcico dihidratado producto
se obtuvo en 27.

25 Una parte del filtrado de la primera sección se
introdujo por la tubería 25 y se usó para lavar el sulfato
cálcico hemihidratado, como se mencionó antes.

El ácido fosfórico muy concentrado se produjo
usando el aparato antes descrito, por los siguientes métodos:

30 El mineral de fosfato B (a la velocidad de 3,75
t/hr), ácido de digestión que contenía 38,5% de P_2O_5 y 4,5%

1 de H_2SO_4 (a la velocidad de 9,52 t/hr), y la suspensión de
circulación a 75°C (a la velocidad de 20,6 t/hr) se mezclaron
en el mezclador previo 1 para reaccionar, y la suspensión
formada a 75°C se hizo rebosar al primer aparato 2 de diges-
5 tión. Luego se añadió ácido sulfúrico al 96,5% (a la velo-
cidad de 1,84 t/hr) al primer aparato 2 de digestión, y se
efectuó la reacción a 95°C durante 2,5 hrs. La suspensión
formada se hizo rebosar al segundo aparato 3 de digestión,
donde se continuó la reacción a 95°C por adición de ácido
10 sulfúrico adicional al 96,5% (a la velocidad de 1,31 t/hr).
Una vez completada la reacción, la suspensión se enfrió a
75°C para obtener la suspensión fría (a la velocidad de 36,2
t/hr). La suspensión fría se filtró mediante un filtro ro-
tatorio de bandeja basculante (que tiene un área eficaz de
15 filtración de 12 m²), a caudal de 15,6 t/hr, y se lavó con
un líquido (suministrado a la velocidad de 4,00 t/hr) que
contenía 17,1% de P_2O_5 y 8,2% de H_2SO_4 . Se obtuvieron un fil-
trado de suspensión (a la velocidad de 6,27 t/hr) que conte-
nía 45,2% de P_2O_5 y 3,8% de H_2SO_4 , un filtrado de lavado (a
20 la velocidad de 5,99 t/hr) que contenía 34,6% de P_2O_5 y 4,9%
de H_2SO_4 , y una torta de sulfato cálcico hemihidratado (a la
velocidad de 7,34 t/hr). La totalidad del filtrado de lava-
do y una parte del filtrado de suspensión (a la velocidad de
3,53 t/hr) se mezclaron y usaron como ácido de digestión,
25 como se ha mencionado antes.

Se mezcló la torta de sulfato cálcico hemihidra-
tado con una solución (suministrada a la velocidad de 6,32
t/hr) que contenía 12,2% de P_2O_5 y 5,6% de H_2SO_4 , para pre-
parar una suspensión que se introdujo en el primer recipien-
30 te 19 de hidratación, que tenía un volumen eficaz de 70 m³,

1 donde el sulfato cálcico hemihidratado se convirtió en dihidrato por adición de ácido sulfúrico al 96,5% (a la velocidad de 0,34 t/hr). Se añadió tierra de diatomeas (a la velocidad de 0,035 t/hr) al primer recipiente 19 de hidratación
5 durante la reacción. La suspensión del primer recipiente 19 de hidratación se hizo rebosar al segundo recipiente 20 de hidratación, que tenía el mismo volumen que el primer recipiente de hidratación, para completar la transición a dihidrato. La suspensión de sulfato cálcico dihidratado así
10 preparada se filtró en un filtro 28 del tipo de banda (que tenía un área eficaz de filtración: 8 m^2) en caudal de 14 t/hr, y se lavó con agua caliente a 50°C (a la velocidad de 3,92 t/hr). Se obtuvieron un filtrado de suspensión, de dihidrato, que contenía 17,1% de P_2O_5 y 8,2% de H_2SO_4 (a la velocidad de 6,03 t/hr), un filtrado de lavado que contenía 9,5%
15 de P_2O_5 y 4,4% de H_2SO_4 (a la velocidad de 4,29 t/hr), y una torta de sulfato cálcico dihidratado (7,6 t/hr).

El filtrado de suspensión de sulfato cálcico dihidratado se usó como líquido de lavado para la filtración
20 de suspensión de sulfato cálcico hemihidratado, a caudal de 4,00 t/hr, y las restantes 2,03 t/hr se mezclaron con el filtrado de lavado del dihidrato (a la velocidad de 4,29 t/hr), que se circuló al primer recipiente 19 de hidratación como solución para preparar la suspensión.

25 La aptitud para filtración de la suspensión que contiene sulfato cálcico hemihidratado producida por este procedimiento se midió según el Ejemplo 2.

La aptitud para filtración de la suspensión fue
30 $2,9 \text{ t P}_2\text{O}_5/\text{m}^2\cdot\text{día}$.

Es evidentemente mayor que la del caso (2,0 t

1 P_2P_5/m^2 .día) en que no hubo aditivos, como se indica en el ensayo nº 8 de la Tabla 2 del Ejemplo 2.

5 La cantidad de adición de tierra de diatomeas corresponde a 0,93% en peso, basado en el peso de mineral de fosfato en el presente ejemplo.

Como se ha explicado en cada ejemplo, se confirmó que la presencia de sílice activa mejoró la aptitud para filtración del sulfato cálcico hemihidratado.

10 Esta mejora de la aptitud para filtración del sulfato cálcico hemihidratado formado en los procedimientos en húmedo para producir ácido fosfórico da una superioridad notable desde el punto de vista industrial, ya que ofrece una ventaja económica debida a la reducción del área de filtración.

15 El procedimiento de la presente invención ofrece una tecnología valiosa, que contribuye a los procedimientos usuales de hemihidrato y procedimientos de hemihidrato-filtración-dihidratación, para producir ácido fosfórico muy concentrado.

20 Los tres ejemplos antes descritos se mencionaron como ejemplos de trabajo del procedimiento de la presente invención. Sin embargo, no es necesario decir que el procedimiento de la presente invención no está limitado a estos ejemplos.

25

30

REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento en húmedo mejorado para fabricar ácido fosfórico muy concentrado, el cual procedimiento comprende una etapa de digestión en la que se digiere mineral de fosfato mediante ácido fosfórico que tiene una concentración de P_2O_5 superior a 40% junto con sulfato cálcico hemihidratado y una etapa de separación en la cual la suspensión se filtra para separar dicho sulfato cálcico hemihidratado de dicho ácido fosfórico muy concentrado, en el que la mejora comprende la etapa de introducir sílice activa durante la etapa de digestión.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde como sílice activa se usa sílice que reacciona fácilmente con fluoruro de hidrógeno.

25 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha sílice activa se introduce como un componente de diatomeas o gel de sílice.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde la sílice activa existe en la etapa de digestión en cantidad de 0,5 - 2% en peso.

30 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que comprende además una etapa de hidratación en la que el

1 sulfato cálcico hemihidratado separado se convierte en dihi-
dratado por reacción con una mezcla de ácido fosfórico dilui-
do y ácido sulfúrico, el filtrado obtenido por filtración
para separar dicho sulfato cálcico dihidratado se hace cir-
5 cular como líquido de lavado para dicho sulfato cálcico hemihidratado, y una parte del ácido fosfórico obtenido por fil-
tración de dicho sulfato cálcico hemihidratado se recircula
y emplea de nuevo como ácido para la digestión.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 5^a,
10 en el que se añade sílice activa durante la etapa de hidra-
tación.

7^a.- Procedimiento en húmedo mejorado para fabri-
car ácido fosfórico muy concentrado.

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

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11. NOV. 1976

20

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder

25

30

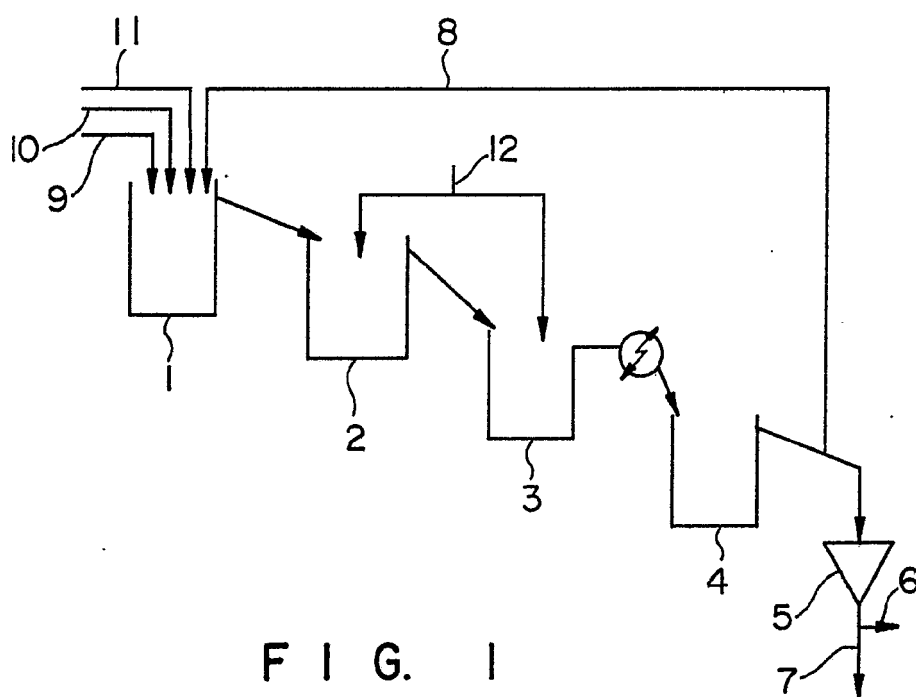
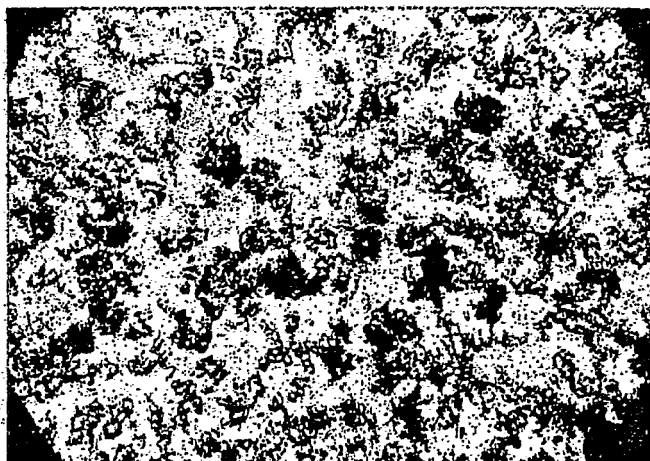


FIG. 1

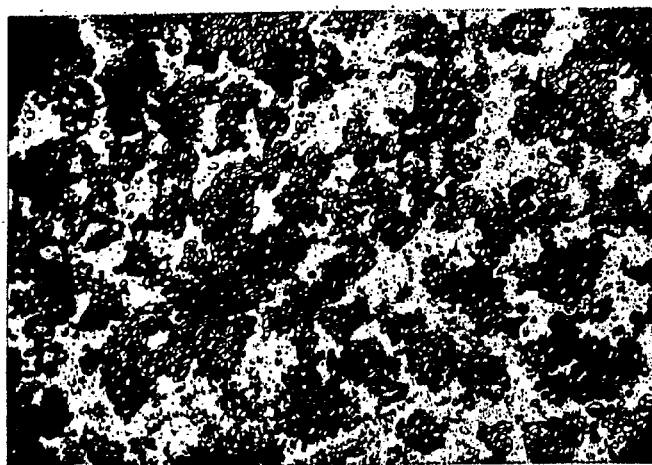
Alberto de Eizaburu
Por Poder,

Fig. 2



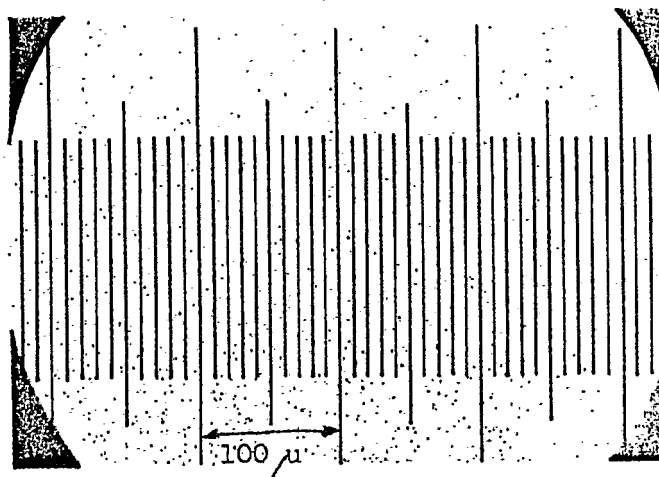
Alberto de Elvabure
For Poster,

Fig. 3



Alberto de Elizburu
For Power,

Fig. 4



Alberto de Elizaburu
Per Feder